

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES



Universidad
Nacional
de Córdoba



TESIS DOCTORAL

ANÁLISIS Y OPTIMIZACIÓN DE CELDAS
DE COMBUSTIBLE PEM MEDIANTE
MODELO MULTIFÍSICO

AUTOR: ING. TOMÁS FALAGÜERRA

DIRECTOR: DR. GABRIEL CORREA PERELMUTER

NOVIEMBRE DE 2021

ANÁLISIS Y OPTIMIZACIÓN DE CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM MEDIANTE MODELO MULTIFÍSICO

por

ING. TOMÁS FALAGÜERRA

DR. GABRIEL CORREA PERELMUTER
DIRECTOR

COMISIÓN ASESORA

DR. GABRIEL CORREA PERELMUTER
CITCA-UNCA-CONICET

DR. SERGIO ELASKAR
FCEFYN-UNC-CONICET

DR. HÉCTOR FASOLI
EST-UCA

*Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la
Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de
obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.*

CÓRDOBA, ARGENTINA
NOVIEMBRE DE 2022



Universidad Nacional de Córdoba
Posgrado - Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ACTA DE EXAMEN

Libro: E2021 Acta: 00291 Hoja 01/01
LLAMADO: Llamado del Turno P10-(209)_TESIS 15/11/2021
CATEDRA - MESA: 15/11/2021 FALAGUERRA Tomas

(P10-DI002) TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NÚMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGR.	COND.	NOTA	FIRMA
31638761	FALAGUERRA, TOMAS	DNI 31638761	2014		A (Aprobado)	

LEIVA, EZEQUIEL P. M. - OVIEDO, OSCAR ALEJANDRO - FASOLI, Héctor -
Observaciones:

Córdoba, __/__/____-.

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: _____

1	0	1	0	1
Inscriptos	Ausentes	Examinados	Reprobados (0-3)	Aprobados (4-10)
16/11/2021 10.56.56				
Libro/Acta: E202100291				Hoja 01/01

*Para Lau,
quien camina cada paso mío
como si fuese suyo también.*

*Para Mimi, Ama y Delia,
por enseñarme lo más importante.*

A mi familia, especialmente a Lau, por el aguante, la comprensión, la compañía y el apoyo en estos años, a mis hijos por la paciencia para darme espacio de trabajo y enseñarme día a día las cosas importantes.

A mis padres que siempre me apoyaron en el camino que elijo.

A mis hermanos, Pedro y Eduardo que a su manera se preocupan por que todo marche bien.

A mis directores: A Gabriel que me acompañó desde antes del primer paso hasta el último día en este proceso; A Héctor por su sabiduría; A Sergio por la posibilidad de realizar esta carrera.

Al Doc Farias por la posibilidad de recorrer este camino.

Al Citca por la calidad, calidez y el valor del grupo humano.

A Elina y Susana, y autoridades de la FACEN-UNCA que me dieron su apoyo en estos años.

A Pedro M. por estar al pie del cañon, al igual que Mavi, personas con las que se puede contar en todo momento.

A los compañeros del Lab: Tere, Mati, Nadia que acompañan en esta línea.

A los colegas de la FACEN y del IES que siempre están atentos y brindan su comprensión, particularmente en este último tiempo.

A mis estudiantes a quienes no pude entregarles toda la atención que requerían y han padecido parte de la tesis conmigo.

A los amigos que son motores que empujan en los momentos que hace falta.

Resumen

En el presente trabajo se desarrollaron tres modelos multifísicos, progresivos de una celda de combustible de intercambio protónico PEM, validados con datos experimentales. Además, se incorporó una metodología de análisis novedosa para obtener las mejores condiciones de trabajo, esta se desarrolla mediante el diseño robusto del cátodo. Posteriormente se realizó un proceso de optimización de los perfiles de un monocanal, que fue trasladado a una celda completa a la cual se le aplicó el diseño robusto considerando las configuraciones de canales, orientación de los flujos, porosidad y razones estequiométricas. Finalmente se realizó nuevamente la optimización de perfiles sobre la celda completa.

Abstract

In the present work, three multiphysics, progressive models of a proton exchange fuel cell (PEMFC) were developed, validated with experimental data. In addition, a novel analysis methodology was incorporated to obtain the best working conditions, developed through the robust design of the cathode side. Subsequently, an optimization process for a single channel profiles was carried out. This profile was transferred to a complete cell to which the robust design was applied considering the channel configurations, orientation of the flows, porosity and stocheometric reasons. Finally, the profile optimization was performed again on the complete cell.

Resumo

No presente trabalho, três modelos multifísicos progressivos de uma célula de combustível de membrana de protões (PEM) foram desenvolvidos, validados com dados experimentais. Além disso, uma nova metodologia de análise foi incorporada para obter as melhores condições de trabalho, que é desenvolvida através do design robusto do cátodo. Posteriormente, foi realizado um processo de otimização dos perfis de um único canal, o qual foi transferido para uma célula completa na qual foi aplicado o design robusto considerando as configurações do canal, orientação dos fluxos, porosidade e razões estequiométricas. Finalmente, a otimização do perfil foi realizada novamente na célula completa.

Nomenclatura

Siglas

AFC : Celdas de combustible alcalina

BEV : Vehículos eléctricos a batería

CCUS : captura, uso y almacenamiento de carbono (Carbon Capture, Use, and Storage)

CFD : Dinámica de Fluidos Computacional

CL : Capa Catalítica (Catalyst layer)

DOE : Los objetivos finales del Departamento de Energía de EE.UU.

ED : Ecuaciones diferenciales

FC : Celda de combustible (fuel cell)

FCEV : vehículo eléctrico con celda de combustible (Fuel cell electric vehicle)

GDL : Capa Difusora de Gases (Gas diffusion layer)

GE : General Electric Company

GEI : gases efecto invernadero

IEA : Agencia Internacional de Energía

IPCC : Panel Intergubernamental para el Cambio Climático

IRENA : Agencia Internacional de Energía Renovable

MCFC : Celdas de combustible de carbonato fundido

MEA : Ensamble membrana electrodo

PAFC : Celdas de combustible de ácido fosfórico

PEM : Membrana de intercambio protónico (proton-exchange membrane)

PEMFC : Celda de combustible tipo PEM (PEM fuel cell)

PGM : Metales del grupo del Platino

PTFE : Politetrafluoroetileno

ROH : Reacción de oxidación anódica de hidrógeno

RRO : Reacción de reducción catódica de oxígeno

SMR : Reformado de metano con vapor

SOFC : Celdas de combustible de óxido sólido

TCO : Costo total de propiedad (Total cost ownership)

Símbolos

μ_{anode}	Viscosidad en el ánodo
$\mu_{cathode}$	Viscosidad en el cátodo
ρ_g	Densidad de la mezcla gaseosa
σ_{GDL}	conductividad eléctrica de la GDL
σ_m	Conductividad de la membrana
A	Área [m ²]
A_{cell}	Área activa de la superficie [cm ²]
E_0	Voltaje de circuito abierto [V]
E_{cell}	Voltaje de celda
F	Constante de Faraday [C/mol]
I	Corriente [A]
i	Densidad de corriente [A/cm ²]
M_{CO}	Masa mola de CO
M_{H_2O}	Masa molar de H ₂ O
M_{H_2}	Masa molar de H ₂
M_{N_2}	Masa molar de N ₂
M_{O_2}	Masa molar de O ₂
p	Densidad de potencia
P	Potencia [kW]
p	Presión [bar]
p^{sat}	Presión de saturación del agua

p^{vap}	Presión de vapor del agua
p_{ref}	Presión de referencia
Q	Flujo de masa [kg/s]
R	Constante universal de los gases [J/(mol K)]
r	Resistencia [Ω/m^2]
s_{lq}	Fracción de agua líquida
T	Temperatura [K]
t_m	Espesor de membrana [cm]
T_{ref}	Temperatura de referencia
$U_{in-anode}$	Velocidad de flujo de ingreso ánodo
$U_{in-cathode}$	Velocidad de flujo de ingreso cátodo
\vec{u}_g	Velocidad de la mezcla gaseosa
w_{H_2O-in}	Fracción de masa de ingreso de H ₂ O (cátodo)
w_{H_2-in}	Fracción de masa de ingreso de H ₂ (ánodo)
w_{O_2-in}	Fracción de masa de ingreso de O ₂ (cátodo)
$X_{in-catodo}$	Fracción molar de ingreso cátodo
$X_{in-anodo}$	Fracción molar de ingreso ánodo
S_m	Fuente o sumidero de masa
γ_i	fracción molar de la especie i

Índice general

Resumen	VIII
Abstract	X
Resumo	XII
Nomenclatura	XIV
1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.1.1. Breve recuento histórico	1
1.1.2. El hidrógeno, factor clave de la transición energética	2
1.1.3. Producción de hidrógeno. Una salida verde del embrollo	4
1.1.4. Aplicaciones para el uso de hidrógeno	7
1.1.5. Aplicaciones para las PEMFC	12
1.1.6. Panorama regional y local	14
1.2. Objetivos de la tesis	17
1.2.1. Objetivos específicos	17
1.3. Organización de la tesis	18
2. Principios básicos de una PEMFC y sus componentes	21
2.1. Conceptos básicos de una PEMFC	21
2.2. Componentes de una PEMFC	28
2.2.1. Placas de distribución	28
2.2.2. Capa Difusora de Gases	32
2.2.3. Capa Catalítica	35
2.2.4. Membrana de Intercambio Protónico	36
3. Modelos	45
3.1. Modelos computacionales para celdas de combustible tipo PEM	45
3.1.1. CFD como herramienta computacional	49

3.2.	Modelo estacionario del cátodo	51
3.2.1.	Conservación de masa	52
3.2.2.	Conservación de momento	52
3.2.3.	Conservación de especies	53
3.2.4.	Conservación de carga	54
3.2.5.	Reacción en el cátodo	54
3.2.6.	Mallado del modelo	55
3.3.	Modelo estacionario de celda completa	55
3.3.1.	Conservación de cargas	56
3.3.2.	Conservación de momento	60
3.3.3.	Conservación de especies	62
3.3.4.	Mallado del modelo	63
3.4.	Modelo estacionario de celda completa considerando el efecto del agua líquida	64
3.4.1.	Modelado de canales	64
3.4.2.	Modelado de la capa difusora de gases	67
3.4.3.	Capa catalítica	70
3.4.4.	Transporte en el ionómero	72
3.4.5.	Mallado del modelo	72
4.	Validación de modelos	75
4.1.	Resumen	75
4.2.	Objetivos	75
4.3.	Validación del modelo de cátodo	75
4.3.1.	Comparación de modelos	77
4.4.	Celda INIFTA	77
4.4.1.	Placas monopolares	78
4.4.2.	Electrodos porosos de difusión	78
4.4.3.	Ensamble membrana electrodo (MEA)	80
4.4.4.	Control de temperatura y humidificación	80
4.5.	Validación de modelo estacionario de celda completa considerando el efecto del agua en poros	83
4.5.1.	Ajuste del modelo	85
4.5.2.	Resultados del modelo	86
4.6.	Conclusiones	90
5.	Estudio de sensibilidad sobre propiedades específicas de una PEMFC	91
5.1.	Resumen	91
5.2.	Objetivos del estudio	91

5.3. Modelo empleado	92
5.4. Análisis estadístico	92
5.5. Diseño experimental de canales longitudinales	95
5.5.1. Diseño robusto de Taguchi	96
5.5.2. Discusión de resultados	97
5.5.3. Conclusiones parciales	113
5.6. Segundo diseño experimental, arreglo con canales ortogonales	113
5.6.1. Discusión de resultados	114
5.6.2. Conclusiones parciales	124
5.7. Conclusiones	125
6. Optimización sección de canales y diseño robusto de celda completa	127
6.1. Resumen	127
6.2. Optimización geométrica del perfil de canal de una PEMFC	128
6.3. Algoritmo de optimización	129
6.3.1. Resultados obtenidos	130
6.4. Optimización de parámetros de funcionamiento de una PEMFC	138
6.4.1. Resultados de metodología Taguchi	139
6.5. Optimización geométrica de perfiles de los canales sobre los resultados del experimentos de Taguchi	145
6.5.1. Resultados de la segunda optimización	146
6.6. Conclusiones	148
6.6.1. Optimización geométrica de una PEMFC	148
6.6.2. Optimización de parámetros de funcionamiento de una PEMFC	148
6.6.3. Optimización geométrica de los experimentos de Taguchi	151
7. Conclusiones	153
7.1. Conclusiones generales	153
7.1.1. Conclusiones particulares	154
7.2. Trabajos futuros	156
7.3. Trabajos científicos y congresos	156
Bibliografía	159
Appendices	173
A. Subrutina Función objetivo	175
B. Subrutina Optimizador BOBYQA	179

C. Parámetros estructurales y de funcionamiento del modelo estacionario de PEMFC	181
---	------------

Índice de figuras

1.1. Producción de gases efecto invernadero de diferentes actividades antropogénicas.	3
1.2. Diferentes métodos de producción de hidrógeno y su clasificación.	5
1.3. Demanda anual de hidrógeno desde 1975.	6
1.4. Aplicaciones donde el H ₂ tiene relevancia fundamental hacia la descarbonización.	8
1.5. Competitividad de costos para diferentes aplicaciones de H ₂	9
1.6. Participación de las etapas del proceso del hidrógeno en los costos.	10
1.7. Aplicaciones del H ₂ , en celeste se resaltan las aplicaciones donde se utilizan celdas de combustible (adaptado y modificado de ref. [1]).	12
2.1. Principio de funcionamiento de la celda de combustible PEM.	22
2.2. Curva de polarización típica de una celda de combustible. Se puede apreciar 3 regiones, donde las disminuciones en el potencial se deben a los sobrepotenciales o sobretensiones de activación, óhmica y de concentración.	25
2.3. Componentes de una monocelda tipo PEM.	29
2.4. Configuraciones más habituales de canales. a)serpentín , b)paralelos, c)interdigitados, d)tipo pin, e)bio-inspirados.	31
2.5. Micrografía obtenida por Qiu et al. de diferentes materiales carbonosos utilizados en GDL. a) papel de carbón. b) tela de carbón, c) fieltro	34
2.6. Esquema de las partículas de catalizador en la zona de triple fase[2]	36
2.7. Clasificación de las membranas para celdas de combustible en función de su estructura.	37
2.8. Estructura polimérica con los grupos funcionales expuestos. a) sin agua, b) con agua presente.	39
2.9. Diferentes presentaciones comerciales de membranas Nafion [®] con sus características.	40
2.10. Esquema del transporte directo de protones entre los polímeros de la cadena de Nafion.	41

2.11. Transporte esquemático de protones en agua. a) Mecanismo vehicular, cada protón se encuentra vinculado a una molécula de agua que se desplaza; b) Mecanismo de hopping, se realiza una transferencia de cargas dentro de grandes iones conformados por un conjunto de moléculas de agua con un protón en exceso [3].	42
3.1. Elementos del cátodo modelados: canales de flujo (en gris), capa difusora de gases (en azul) y superficie reactiva (oculta debajo de la CDG).	51
3.2. Mallado de la distribución de canales en serpentín.	55
3.3. Modelo de celda completa. De afuera para adentro presenta canales de flujo en paralelo, GDL y CL y al centro la Membrana PEM. Las placas bipolares se encuentran ocultas.	57
3.4. Geometría y referencia de los dominios del modelo monocanal de una PEMFC.	58
3.5. Dominio donde aplica la conservación de cargas.	58
3.6. En azul dominios donde gobiernan las ecuaciones de Brinkman y las ecuaciones de transporte de concentración de especies. En la parte superior el cátodo y en la parte inferior el ánodo.	60
3.7. A) Mallado de monocanal, modelo estacionario. B) Mallado celda completa, modelo estacionario, oculta placa bipolar ánodo.	63
3.8. Mallado de celda completa. Se encuentran ocultas las placas bipolares.	73
4.1. Comparación del modelo estacionario de cátodo con el modelo de Girimurugan et al.	77
4.2. Celda armada, preparada para ensayo.	78
4.3. Celda armada, placas colectoras y calefactoras de fondo.	79
4.4. Placa monopolar de grafito compacto.	80
4.5. Presentación de MEA en la celda PEM.	81
4.6. Curvas de polarización experimentales y promedio de las mismas.	82
4.7. Curva de polarización media con la desviación estándar entre las 5 curvas experimentales de la figura 4.6.	82
4.8. De izquierda a derecha: Placa terminal del ánodo (1), GDL del ánodo (3), CL del ánodo (4), PEM (5), CL del cátodo (6), GDL del cátodo (7), placa terminal del cátodo (9). En azul los canales de flujo del ánodo (2-izquierda) y del cátodo (8-derecha).	84
4.9. (a) Polarización de modelo contra la polarización promedio experimental y la desviación estándar de las medidas experimentales. (b) Error absoluto entre el promedio de los datos de polarización y el modelo ajustado.	87

4.10. Fracción de agua líquida (s_{lq} ec.3.52) en la GDL del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).	88
4.11. Actividad del agua (a_w ec. 3.79) en la superficie superior de la CL del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).	88
4.12. Conductividad del Nafion (k_{ion} [S/cm] ec. 3.81) en la superficie superior de la CL del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).	89
4.13. Contenido de agua (λ ec. 3.78) en el Nafion de la capa catalítica del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).	89
4.14. Porosidad de la GDL del cátodo ($\varepsilon_{GDL} (1 - s_{lq})$) a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).	89
4.15. Porosidad de la CL del cátodo ($\varepsilon_{CL} (1 - s_{lq})$) a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).	90
4.16. Corte de la GDL del cátodo. Se presenta fracción molar de oxígeno (γ_{O_2}) a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).	90
5.1. Matriz para calcular ri	94
5.2. Arreglos geométricos de los canales. A) Paralelos (A1). B) Serpentin (A3). C) Combinación paralelo-serpentin (A2).	95
5.3. Curva de polarización y curva de potencia vs corriente para todas las simulaciones. sim1331 se obtuvo en la optimización.	99
5.4. Densidad de corriente (izquierda) y ri (derecha) para $sim1111$	99
5.5. Densidad de corriente (izquierda) y ri (derecha) para $sim2312$	100
5.6. Curva de polarización para los diferentes arreglos de canales.	100
5.7. Parámetros estadísticos para los diferentes arreglos de canales. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.	101
5.8. Curva de polarización para los diferentes niveles de porosidad.	102
5.9. Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de porosidad. A) Coeficiente de variación del índice de rugosidad. B) Media del índice de rugosidad. C) Coeficiente de curtosis. D) Coeficiente de variación de la densidad de corriente.	103
5.10. Curva de polarización para diferentes niveles de velocidad de ingreso de gases.	104
5.11. Concentración de O_2 en la simulación 3213.	105
5.12. Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de velocidad de ingreso del flujo de aire. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.	105
5.13. Curva de polarización y potencia para los diferentes niveles de fracción de agua de humidificación en el aire de ingreso.	106

5.14. Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de fracción de humidificación en la corriente de ingreso de aire. A) Coeficiente de variación de ri . B) Media del índice de rugosidad. C) curtosis. D) Coeficiente de variación de la densidad de corriente generada.	107
5.15. Valores S/N_h para \bar{p} a diferentes niveles, la velocidad (amarillo) es presentada en el eje derecho, por su mayor variación de datos.	109
5.16. Valores S/N_l para $\bar{r}i$	110
5.17. \bar{p} y $CV(i)$ para todas las simulaciones.	111
5.18. $CV(ri)$ y $\bar{r}i$ para todas las simulaciones.	111
5.19. <i>sim1331</i> densidad de corriente generada (izquierda) y ri (derecha).	112
5.20. <i>sim3213</i> densidad de corriente generada (izquierda) y ri (derecha).	112
5.21. Arreglos geométricos de los canales ortogonales. A) Paralelos (A1). B) Serpentin (A3). C) Combinación paralelo-serpentin (A2).	114
5.22. Curva de polarización y de potencia frente a la corriente para las diferentes geometrías.	115
5.23. Parámetros estadísticos para los diferentes arreglos de canales. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) Curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.	115
5.24. Curva de polarización y de potencia frente a la corriente para los diferentes niveles de porosidad.	116
5.25. Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de porosidad. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) Curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.	116
5.26. Curva de polarización y de potencia frente a la corriente para los diferentes niveles de velocidad.	117
5.27. Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de velocidad de ingreso de gases. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) Curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.	117
5.28. curva de polarización y de potencia frente a la corriente para los diferentes niveles de fracción de agua de humidificación.	118
5.29. Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de fracción de agua de humidificación de gases. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.	119
5.30. Valores S/N_h de \bar{p} para los diferentes parámetros y niveles.	120
5.31. Valores S/N_l de $\bar{r}i$ para los diferentes parámetros y niveles.	121

5.32. <i>sim1111</i> de canales cortos, densidad de corriente generada (izquierda) y ri (derecha).	123
5.33. <i>sim3331</i> densidad de corriente generada (izquierda) y ri (derecha).	123
5.34. \bar{p} y $CV(i)$ para todas las simulaciones.	124
5.35. $CV(ri)$ y \bar{ri} para todas las simulaciones.	124
6.1. Vista plano XZ de monocanal. Se detallan las dimensiones a modificar en el optimizador.	128
6.2. Diagrama de bloques del algoritmo BOBYQA.	131
6.3. Perfiles de canal de celda combustible de tipo PEM sin optimizar (izquierda) y optimizado (derecha).	132
6.4. Curva de polarización del único canal optimizado y sin optimizar.	133
6.5. Curva de \bar{ri} vs V_{cell} del único canal optimizado y sin optimizar.	133
6.6. Mapas de distribución de densidad de corriente eléctrica de una sección de corte paralela a las placas colectoras sobre la GDL próximas a la CL para $V_{cell} = 0,65$ V.	134
6.7. Modelos de celdas de combustible completas.	135
6.8. Curva de polarización para una PEMFC completa, perfiles de canales optimizados y perfiles de canales sin optimizar.	136
6.9. Curva de \bar{ri} vs V para una PEMFC completa, perfiles de canales optimizados y perfiles de canales sin optimizar.	136
6.10. Mapas de distribución de densidad de corriente eléctrica (mA/cm^2) de una sección de corte paralela a las placas colectoras sobre la GDL próximas a la CL para $V_{cell} = 0,65$ V.	137
6.11. Gráficos de perfiles de señal ruido de diseño robusto de Taguchi para una PEMFC a $V_{cell} = 0,65$ V.	141
6.12. Curva de polarización para las combinaciones seleccionadas.	144
6.13. Curva de \bar{ri} vs V_{celda} , de cátodo y ánodo, para las combinaciones seleccionadas.	145
6.14. Perfiles optimizados para cada uno de los experimentos ortogonales.	149
6.14. Perfiles optimizados para cada uno de los experimentos ortogonales. continúa 6.14	150

Índice de tablas

2.1. Cuadro comparativo entre distintos tipos de celdas de combustible.	23
4.1. Parámetros utilizados en el modelo de cátodo de celda tipo PEMFC.	76
4.2. Parámetros geométricos de la celda.	83
4.3. Propiedades de los materiales.	85
4.4. Tabla de errores entre la curva del modelo y la polarización promedio.	86
5.1. Diseño experimental de Taguchi para las simulaciones.	96
5.2. Estadísticos de las simulaciones a 0,65 V.	107
5.3. Resultados de la relación S/N para \bar{p} en cada simulación.	108
5.4. Resultados de la relación S/N para \bar{r}_i en cada simulación.	108
5.5. Relación S/N por nivel para cada parámetro. Tabla superior para \bar{p} y tabla inferior para \bar{r}_i	108
5.6. Resultados de los estadísticos de <i>sim1331</i> y <i>sim3213</i>	110
5.7. Estadísticos de las simulaciones de tubos cortos a 0,65 V.	120
5.8. Resultados de la relación S/N para \bar{p} en cada simulación de tubos cortos.	121
5.9. Resultados de la relación Señal/Ruido por nivel y por parámetro, pa- ra \bar{p} en la parte superior de la tabla y para \bar{r}_i en la parte inferior de la tabla.	122
5.10. Resultados de los estadísticos de <i>sim3331</i> y <i>sim1111</i>	122
6.1. Datos estructurales, estadísticos, y de funcionamiento de la simula- ción y optimización del monocanal de una PEMFC con un potencial de operación de la celda de 0,65 V.	131
6.2. Datos estadísticos, y de funcionamiento de la simulación y optimiza- ción una PEMFC completa con una diferencia de potencial en la celda de 0,65 V.	135
6.3. Arreglo ortogonal L_{18} utilizado para el análisis de sensibilidad del sistema para las variables A, B, C, D, y E con tres niveles cada una.	139
6.4. Experimentos ortogonales de diseño robusto de Taguchi.	140

6.5.	Perfiles de señal ruido para la densidad de corriente eléctrica.	140
6.6.	Perfiles de señal ruido para el \bar{r}_i de densidad de corriente eléctrica en el ánodo.	140
6.7.	Perfiles de señal ruido para el \bar{r}_i de densidad de corriente en el cátodo.	141
6.8.	Comparación entre experimentos destacados.	143
6.9.	Dimensiones de los perfiles de canales optimizados y previos a la optimización para cada una de las simulaciones.	147
6.10.	Resultados de optimizador BOBYQA y valores previos a la optimización para cada experimento ortogonal de Taguchi.	147
C.1.	Parámetros estructurales del modelo de una celda PEM.	181
C.2.	Parámetros funcionales del modelo estacionario de celda PEM completa.	182
C.3.	Parámetros funcionales del modelo estacionario de celda PEM completa.continuación	182

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

1.1.1. Breve recuento histórico

El hidrógeno es el elemento más ligero de la naturaleza y el más abundante en el Universo. Se considera que constituye el 75 % de la masa del universo y forma el 90 % de sus moléculas. En la tierra prácticamente no se encuentra de forma natural sino que es producido en ciertos procesos.

El hidrógeno y la energía tienen una larga historia compartida. Los primeros registros datan de algunos siglos atrás, donde el alquimista Paracelso al verter ácido sobre hierro obtiene un gas que es flamable. En 1671 es definido por Robert Boyle, donde describe como al hacer reaccionar ácido sobre hierro se obtiene una sustancia gaseosa inflamable. Posteriormente en 1766, Henry Cavendish recoge sobre el mercurio un gas al que describe como un "aire inflamable". Finalmente el químico francés Antoine Laurent Lavoisier le dio el nombre de hidrógeno en 1785, debido a una de las reacciones más frecuentes de este elemento, que al estar en presencia del oxígeno arde y genera agua. Sin embargo, no fue hasta 1839 que el galés William Grove, reprodujo un proceso reversible que inicia con electrólisis de agua obteniendo H_2 y O_2 . Posteriormente, cuando el proceso se detiene, el mismo se invierte y las terminales en serie de platino reaccionan con el hidrógeno y oxígeno, obteniendo agua, electricidad y generando calor [4]. Esta primera demostración de electrólisis del agua y celdas de hidrógeno capturó la imaginación de los ingenieros de la época, tanto que llegó a los libros de ciencia ficción como lo describe Julio Verne en La isla misteriosa: "Si, amigos míos, creo que un día el agua será un carburante, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados solos o conjuntamente, proporcionarán una fuente inagotable de energía y de luz, con una intensidad que el carbón no puede; dado que las reservas de carbón se agotarán, nos calentaremos

gracias al agua. El agua será el carbón del futuro”.

El hidrógeno fue utilizado como el primer combustible de motores de explosión interna hace ya 200 años y proporcionó elevación a globos y dirigibles durante los siglos dieciocho y diecinueve. Introducido en el amoníaco para fertilizante, colaboró en el aumento de la producción de alimento para sostener el crecimiento poblacional. Ha sido una pieza integral de la industria de la energía desde mediados del siglo XX, donde se volvió un insumo común en la refinería de petróleo [5].

Durante años se realizaron esfuerzos por mejorar el modelo de Grove, sin embargo no fue sino pasados casi cien años que se logró dar un salto; Francis T. Bacon en 1959 mejoró el diseño de los catalizadores de platino, utilizó ácido sulfúrico como electrolito y electrodos de níquel, con lo cual el sistema se abarató. Otro hito fue la primera pila de combustible práctica, desarrollada por General Electric Company (GE) para la misión espacial Gemini en 1962. El sistema de pila de combustible Gemini de 1 kW tenía una carga Pt de 35 mg/cm^2 y un rendimiento de 37 mA/cm^2 y $0,78 \text{ V}$ [4]. En la década de 1960, se realizaron mejoras incorporando teflón en la capa de catalizador directamente adyacente al electrolito, como se hizo con las celdas de combustible de GE en ese momento. Se realizaron progresos considerables desde principios de la década de 1970 en adelante con la adopción de la membrana Nafion® totalmente fluorada.

En 2017 Toyota lanzó el Mirai, su primer vehículo comercial de celda de combustible. La celda de combustible incorporada en el automóvil cuenta con una carga total de Pt de $0,365 \text{ mg/cm}^2$ (carga de ánodo de $0,05 \text{ mg/cm}^2$ y cátodo de $0,315 \text{ mg/cm}^2$). Aunque se han logrado muchos avances técnicos y fundamentales durante las últimas dos décadas, muchos desafíos se mantienen, como la reducción de costos y la mejora de la durabilidad, frente al despliegue mundial de las celdas de combustible PEM [6].

1.1.2. El hidrógeno, factor clave de la transición energética

Frente a la gravedad mostrada por efecto del cambio climático, favorecido entre otras cosas por el abuso en la utilización de energía a partir de fuentes fósiles, innegable en estos momentos, es que se desarrollan con mayor ímpetu tecnologías de descarbonización que compitan en niveles económicos con las fuentes fósiles como fuente de energía. La crisis sanitaria del 2020, que desembocó en un paro abrupto de las actividades en los países de mayor consumo energético, dejó entrever que una descarbonización del sistema mundial colaboraría rápidamente con un freno al aumento pronunciado de la temperatura media global, la que presenta cada vez más testigos de los cambios que se producen en el mundo.

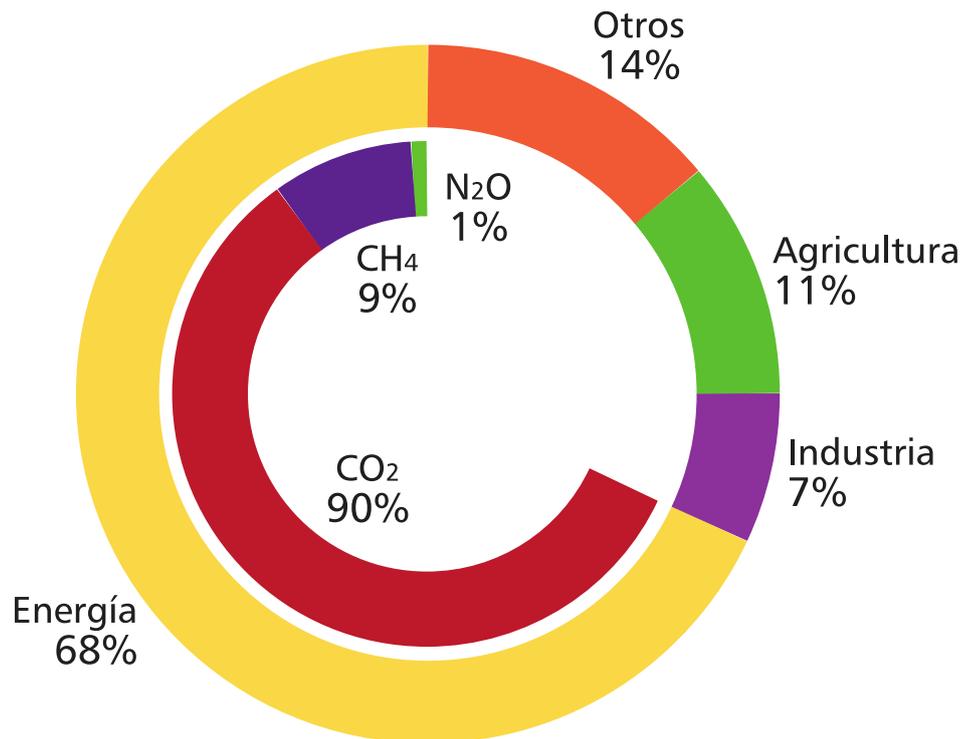


Figura 1.1: Producción de gases efecto invernadero de diferentes actividades antropogénicas [10]

A medida que aumenta la presión pública los líderes mundiales están analizando la mejor manera de afrontar este desafío sin precedente. En el G20 se planteó limitar el calentamiento global a 1,5 grados Celsius en los próximos 10 años [7]. En el 5to informe del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) se afirma que la influencia humana en el clima es clara [8]. De esta manera entre las muchas actividades humanas que producen gases efecto invernadero (GEI), el uso de la energía representa por lejos la mayor fuente de emisión, siendo el 90 % de ellas emisiones de CO₂, como se muestra en la figura 1.1. Las acciones de prevención contra el cambio climático requieren que las economías mundiales puedan descarbonizar sus sistemas energéticos [9].

La descarbonización total requiere una estrategia multidimensional, que ha despertado un renovado interés en el hidrógeno. Los gobiernos están reconociendo la capacidad del hidrógeno para descarbonizar sectores que de otro modo serían imposibles o difíciles de abatir, como el transporte intensivo, tanto personal o colectivo, la logística de carga, la calefacción industrial y la materia prima de la industria, y su papel en la seguridad energética. Mientras tanto, los líderes de la industria de los sectores de la automoción, los productos químicos, el petróleo y el gas y la calefacción ven el hidrógeno con bajas emisiones de carbono como una alternativa seria para alcanzar sus cada vez más importantes objetivos de sostenibilidad. Apro-

vechando este impulso, los gobiernos han implementado un número creciente de políticas tangibles que promueven el hidrógeno. Hasta la fecha, 18 gobiernos, cuyas economías representan el 70 por ciento del PBI mundial, han desarrollado estrategias detalladas para implementar soluciones de energía de hidrógeno. Esto incluye anuncios recientes de la coalición de gobiernos que forman la Ministerial de Energía para apuntar al despliegue global de 10 millones de vehículos eléctricos de celda de combustible (FCEV) para 2030, un aumento de cuatro veces el objetivo en los últimos dos años, y proyectos en China, Japón y Corea del Sur para construir 10 000 estaciones de repostaje de hidrógeno para 2030 [1].

Sin embargo para que el desarrollo de la producción de hidrógeno contribuya a la transformación del sector energético, la infraestructura relacionada con el hidrógeno debe desarrollarse de manera que se promueva la creación de un ecosistema de hidrógeno. Esto permitiría el desarrollo sostenido de todas las etapas necesarias: producción, transmisión, almacenamiento y consumo [11].

En términos generales, el hidrógeno puede contribuir a un futuro energético sostenible y resistente de dos formas:

1. Las aplicaciones existentes del hidrógeno pueden utilizar el hidrógeno producido mediante métodos de producción alternativos y más limpios y a partir de un conjunto más diverso de fuentes de energía.
2. El hidrógeno se puede utilizar en una amplia gama de nuevas aplicaciones como alternativa a los combustibles e insumos actuales, o como complemento al mayor uso de la electricidad en estas aplicaciones. En estos casos, por ejemplo, en el transporte, la calefacción, la producción de acero y la electricidad, el hidrógeno se puede utilizar en su forma pura o convertirse en combustibles a base de hidrógeno, incluido el metano sintético, los combustibles líquidos sintéticos, el amoníaco y el metanol.

En ambos sentidos, el hidrógeno tiene el potencial de reforzar y conectar diferentes partes del sistema energético. Al producir hidrógeno a través de electricidad renovable, se lo puede utilizar en aplicaciones que requieren de combustibles químicos y no de electricidad, produciendo así, una descarbonización de esa actividad [12]. La energía baja en carbono se puede suministrar a distancias muy largas y la electricidad se puede almacenar para hacer frente a los desequilibrios semanales o mensuales de la oferta y la demanda [10].

1.1.3. Producción de hidrógeno. Una salida verde del embrollo

La industria del hidrógeno está bien establecida y tiene décadas de experiencia en sectores industriales que lo utilizan como materia prima. Su producción se realiza

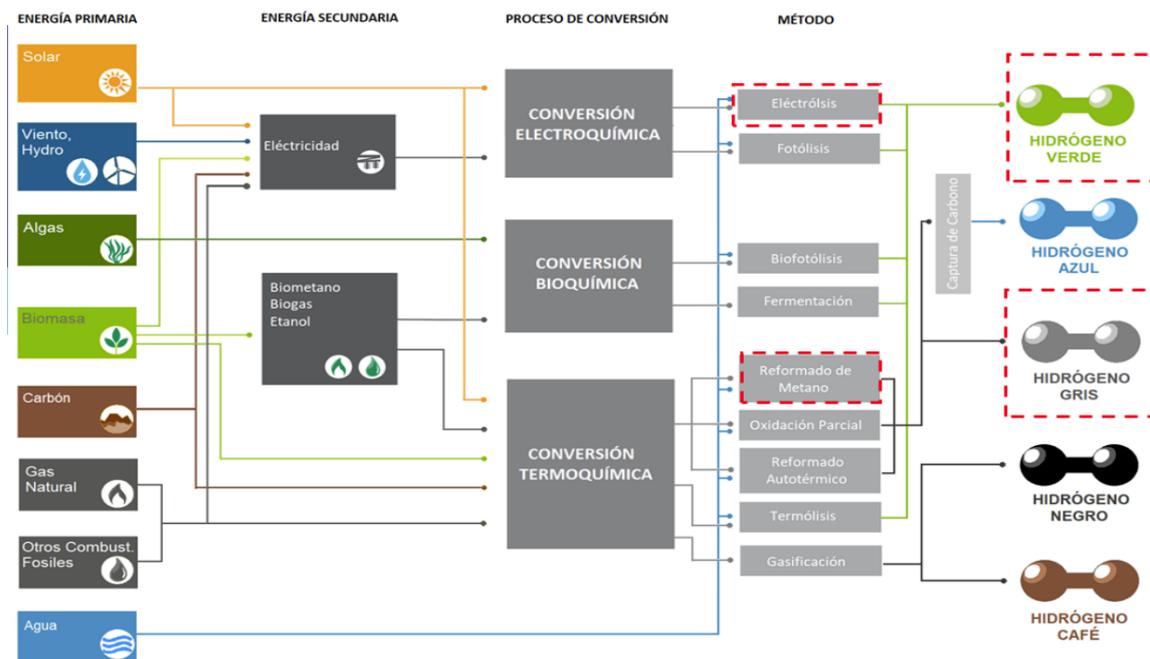


Figura 1.2: Diferentes métodos de producción de hidrógeno y su clasificación (adaptado de ref. [9]).

a través de varios procesos: reformado de metano con vapor (SMR), la gasificación del carbón, el reformado de líquidos renovables (usando etanol) y la electrólisis del agua [11]. A estos métodos se le suman tecnologías disruptivas que están en etapa de investigación como la fotocatalisis, la generación de biohidrógeno, la división termoquímica de agua, entre otros [13, 14].

En los últimos años se han utilizado colores para referirse a diferentes fuentes de producción de hidrógeno. “Negro”, “gris” o “marrón” se refieren a la producción de hidrógeno a partir de carbón, gas natural y lignito, respectivamente. “Azul” se usa comúnmente para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles con emisiones de CO₂ reducidas por la captura, uso y almacenamiento de carbono (CCUS). “Verde” es un término que se aplica a la producción de hidrógeno a partir de electricidad renovable. “Rosado” aplica a la producción mediante electrólisis con energía proveniente de fuente nuclear. Y “turquesa” obtenido mediante pirólisis de metano [15]. En la figura 1.2 se resumen los métodos de producción y la clasificación respectiva.

Actualmente el suministro de hidrógeno a usuarios industriales es un negocio importante a nivel mundial. La demanda de hidrógeno se ha triplicado desde 1975 y sigue aumentando (Figura 1.3). Según la Agencia Internacional de Energía (IEA) la demanda de hidrógeno en su forma pura es de alrededor de 70 millones de toneladas por año (MtH₂/año) [11]. Este hidrógeno se obtiene casi en su totalidad a partir de combustibles fósiles, el 6 % del gas natural mundial y el 2 % del carbón mundial

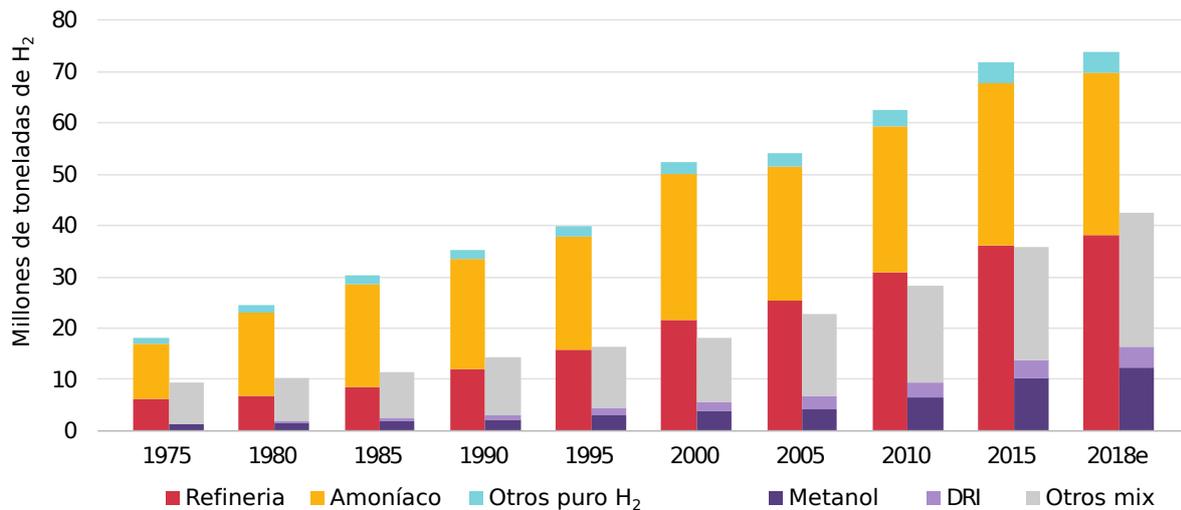


Figura 1.3: Demanda anual de hidrógeno desde 1975 [10].

se destina a la producción de hidrógeno. Como consecuencia, la producción de hidrógeno es responsable de las emisiones de dióxido de carbono de alrededor de 830 millones de toneladas de dióxido de carbono por año ($\text{MtCO}_2/\text{año}$), equivalente a las emisiones de CO_2 de Indonesia y el Reino Unido combinados. En términos de energía, la demanda total anual de hidrógeno en todo el mundo es de alrededor de 330 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), mayor que el suministro de energía primaria de Alemania. Estos mercados existentes para el hidrógeno se basan en sus atributos: es ligero, almacenable, reactivo, tiene un alto contenido de energía por unidad de masa y se puede producir fácilmente a escala industrial.

El creciente interés actual en el uso generalizado de hidrógeno para sistemas de energía limpia se basa en gran medida en dos atributos adicionales: 1) el hidrógeno se puede usar sin emisiones directas de contaminantes atmosféricos o gases de efecto invernadero; y 2) se puede fabricar a partir de una amplia gama de fuentes de energía bajas en carbono. Su oferta potencial incluye la producción a partir de electricidad renovable, biomasa y nuclear. La producción con bajas emisiones de carbono a partir de combustibles fósiles también es posible si se combina con la CCUS y se mitigan las emisiones durante la extracción y el suministro de combustibles fósiles [5].

En los últimos años los impulsores clave de los costos del hidrógeno limpio (tanto verde, como azul) han experimentado una fuerte mejora. Por ejemplo, la electrólisis alimentada con electricidad renovable, el método de producción más común para producir "hidrógeno verde", se ha vuelto un 60 % más asequible a medida que los precios de la electricidad renovable y el costo de capital de electrólisis disminuyen. En Argentina, por ejemplo, a partir de la ley 26190 y su modificación Ley 27191, Régimen de Fomento Nacional para el uso de Fuentes Renovables de Ener-

gía [16], destinada a la Producción de Energía Eléctrica, se aprecia una disminución notable en los costos de Energía Renovable. En la Ronda 2 del Programa RenovAr [17], los Precios promedio ponderado adjudicados son cercanos a 40 USD/MWh. Esta trayectoria de costos a la baja para las energías renovables debería continuar, aumentando 14 veces más la capacidad solar para estar disponible en 2030 [18]. Al mismo tiempo, la capacidad de electrólisis también ha comenzado a acelerarse, con al menos 55 veces más capacidad esperada para 2025 en comparación con 2015, lo que resultará en una caída de costos y en el gasto de capital de electrólisis [1]. En su análisis, la Agencia Internacional de Energía Renovable (IRENA), indica que la producción de hidrógeno con electricidad renovable debería alcanzar los 19 EJ en 2050, con el fin de alcanzar los objetivos globales de transición energética y descarbonización [11].

Otro de los desafíos clave en la adopción del hidrógeno como vector energético, es la falta de opciones de almacenamiento rentables. Si bien existen muchas opciones tecnológicas para el almacenamiento de hidrógeno a pequeña escala, sus costos son aun muy elevados y prácticamente no se encuentran en la actualidad almacenadores a gran escala. Además, el transporte de hidrógeno por cañerías virtuales o tuberías (hidrogenoductos) se encuentra todavía en las primeras fases de desarrollo. Es posible, que se requieran nuevos diseños de barcos para transportar hidrógeno licuado en rutas marítimas; En diciembre de 2019 Kawasaki Heavy Industries, Ltd. lanzó el astillero Suiso Frontier, el primer barco del mundo para el transporte de hidrógeno líquido. Con 116 metros de largo, estará equipado con un tanque aislado al vacío de doble carcasa producido por Harima Works, capaz de contener 1.250 metros cúbicos de hidrógeno líquido y almacenado a una temperatura de -253 °C [19]. Algunas empresas están desarrollando medios alternativos de transporte de hidrógeno transportándolo en un portador o carrier líquido, como tolueno, Dibenzyltolueno [20]. La inversión en investigación y desarrollo para crear soluciones de almacenamiento maduras puede permitir la rápida adopción de hidrógeno para una variedad de propósitos[11].

1.1.4. Aplicaciones para el uso de hidrógeno

El informe presentado por el Concilio del Hidrógeno [21] cubre 35 aplicaciones de hidrógeno en el transporte, los edificios, el calor de la industria y la materia prima de la industria.

La figura 1.4 incluye aplicaciones nuevas y existentes que actualmente son responsables del 60 % de las emisiones mundiales relacionadas con la energía y los procesos. Para estas aplicaciones se desarrollo un horizonte 2020-2050 comparando

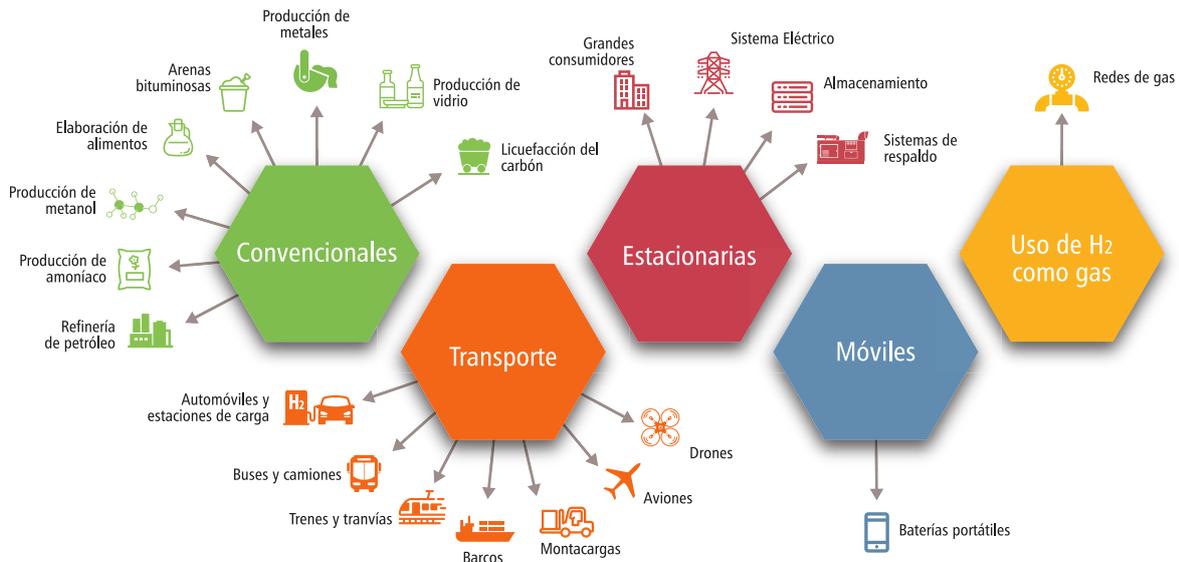


Figura 1.4: Aplicaciones donde el H₂ tiene relevancia fundamental hacia la descarbonización (adaptado de ref. [9]).

Costo Total de Propiedad (TCO del inglés Total Cost Ownership) y se identificaron 22 aplicaciones que se convertirán en competitivas tanto en costo como en solución de bajo carbono antes de 2030.

Como se muestra en la figura 1.5 la competitividad de costos de las aplicaciones de hidrógeno mejorará con la escala a lo largo del tiempo. En esta se presenta el punto de equilibrio a partir del cual el hidrógeno se convierte en la solución de bajo carbono más competitiva en cuanto a costos para cada aplicación. Para las aplicaciones de materias primas de la industria, la conclusión lógica es que la industria ya ha superado el punto de equilibrio, ya que no existe ninguna otra alternativa baja en carbono al uso de hidrógeno renovable o bajo en carbono. El momento de equilibrio depende en gran medida de la región, cada una de las cuales tiene sus propios precios de la energía, disponibilidad de infraestructura y marco de políticas disponible para respaldar la ampliación y la regulación.

Dentro de sus proyecciones, el Concilio del Hidrógeno [1] plantea que en el corto plazo 2020-2025, el hidrógeno podrá ser competitivo en el transporte, particularmente en vehículos de gran porte con largo alcance como trenes, camiones y autoelevadoras. Para estas aplicaciones la tecnología que entra en competencia son los vehículos eléctricos a batería (BEV), que son muy costosos para considerarse una alternativa viable, para su uso rentable, desde el punto de vista económico. El calentamiento con hidrógeno puede volverse más frecuente cuando se apropia de las redes de gas existentes. Todas las aplicaciones tendrán dificultades para competir con las alternativas convencionales en función del costo a corto plazo, dado el mayor costo actual de la tecnología del hidrógeno y la infraestructura y escala limitadas.

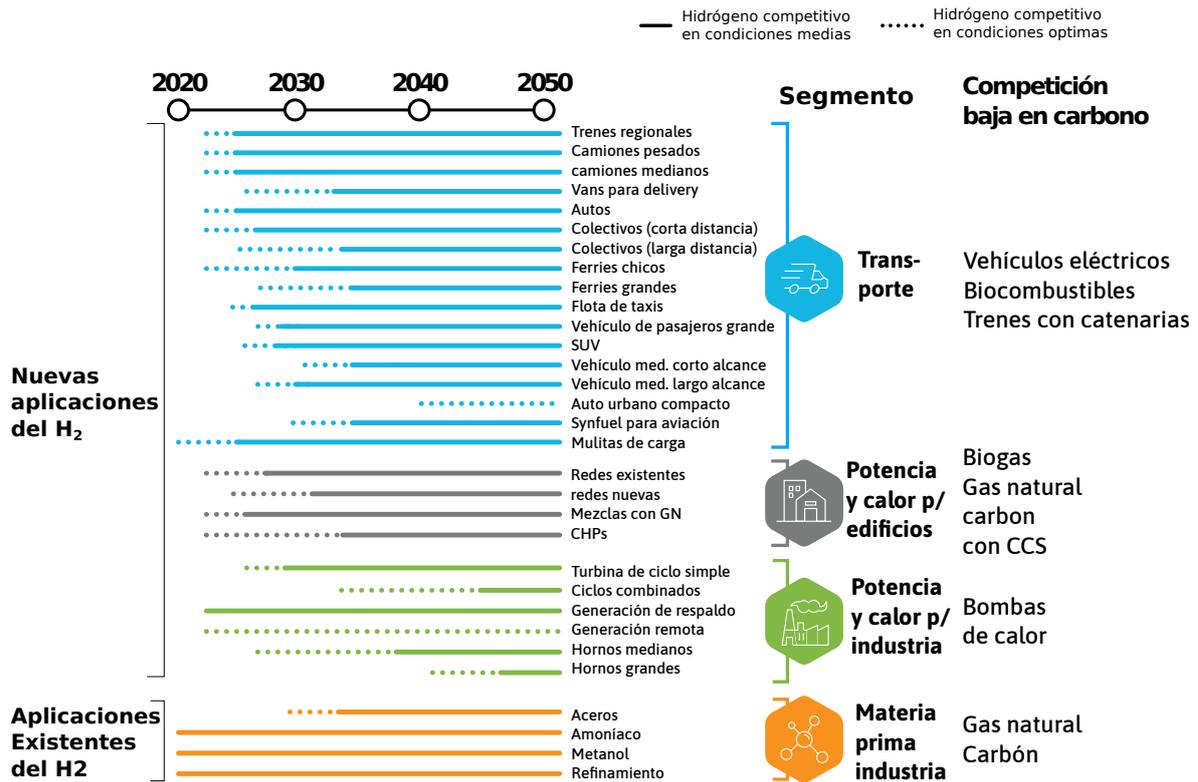


Figura 1.5: Competitividad de costos para diferentes aplicaciones de H₂ (adaptado de ref. [1]).

Para el 2030, con la caída de los costos de producción y distribución de hidrógeno, muchas más aplicaciones deberían volverse competitivas frente a alternativas bajas en carbono. Los ejemplos incluyen la mayoría de las aplicaciones de transporte por carretera, excepto los casos de uso de corto alcance (por ejemplo, automóviles compactos y autobuses de corta distancia), turbinas de hidrógeno de ciclo simple para potencias pico, calderas de hidrógeno y calefacción industrial. Para el 2050, la mayoría de las aplicaciones de hidrógeno evaluadas pueden volverse competitivas frente a alternativas bajas en carbono. En su escenario 2DS (de 2 grados Celsius) [22], las emisiones mundiales totales de CO₂ deberán ser un 90 % más bajas que las actuales, un resultado que se puede lograr mediante la aplicación de soluciones de hidrógeno bajas en carbono junto con otras soluciones, como la electrificación y el secuestro de carbono [1].

El TCO de la aplicación generalmente comprende la producción de hidrógeno, la distribución, los costos de los equipos de uso final (capex del inglés capital expenditures) y los costos operativos (opex del inglés operating expenses). El grado en que cada uno de estos elementos impacta en el TCO difiere según la aplicación, como se presenta en la figura 1.6. Para grandes vehículos de pasajeros, el impacto en el TCO de la producción de H₂, es mucho menor que el resto de las aplicaciones. Para las aplicaciones que no son de transporte, más del 80 % del TCO es impulsa-

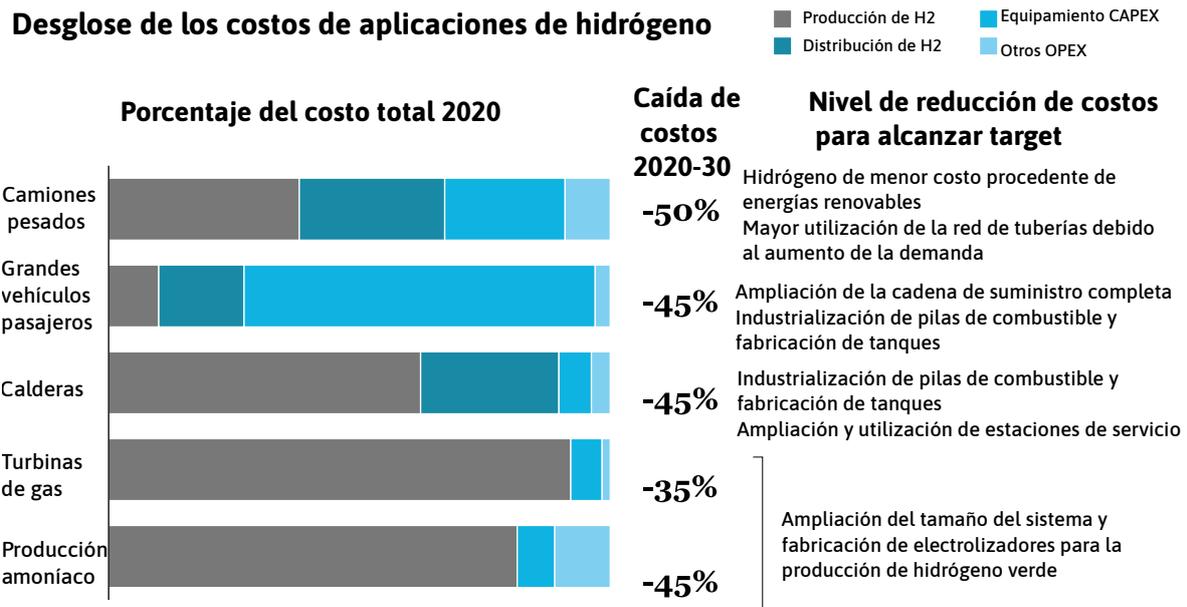


Figura 1.6: Participación de las etapas del proceso del hidrógeno en los costos (adaptado de ref. [1]).

do por la producción y distribución de hidrógeno. Por el contrario, los costos de los equipos de uso final pueden comprender hasta el 70 % de los TCO de las aplicaciones de transporte, según el perfil de uso. El aumento de escala de producción reduciría significativamente los costos de los equipos en toda la cadena de valor del hidrógeno.

Actualmente, las tecnologías de hidrógeno tienen un estatus de nicho y existe un potencial significativo tanto para lograr economías de escala en el proceso de fabricación como para mejorar aún más la tecnología.

Para ejemplificar estas reducciones podemos utilizar los FCEV. Hoy en día el costo de un FCEV es un 70 % mayor que el costo de un BEV, sin embargo se estima que al aumentar la producción a 200 000 unidades por año, las celdas de combustible presentarían una reducción del 45 % del costo, lo que implica un 18 % del TCO en FCEV. Un incremento mayor a 600 000 unidades por año conllevaría una disminución de 10 % adicional, esto llevaría una reducción de alrededor del 70 % en el costo de la celda de combustible [1].

El costo del hidrógeno suministrado es un factor clave, en particular en la cadena de suministro. De hecho, los costos de distribución y venta al por menor de hidrógeno representan la parte más significativa que enfrenta el usuario final de los grandes vehículos de pasajeros, representando alrededor del 60 por ciento del desembolso. La ampliación de la cadena de valor puede reducir significativamente esta cantidad, lo que da como resultado una caída de costos del 11 % para un TCO de vehículos de pasajeros grandes. Tres factores principales están detrás de es-

ta reducción de costos: la utilización de estación de reabastecimiento de hidrógeno, una transición a estaciones más grandes y la dependencia de una logística de alta capacidad (por ejemplo, camiones de mayor presión, tuberías) con una mayor utilización. Un uso más eficiente de la infraestructura distribuiría los costos entre más usuarios. Por ejemplo, un aumento del 60 % al 80 % de la utilización de las estaciones de reabastecimiento de hidrógeno, reduciría la contribución sobre los costos de cada usuario en aproximadamente un 25 %. Los operadores pueden lograr una alta utilización de la infraestructura y los correspondientes costos más bajos mediante el desarrollo de la infraestructura de suministro al mismo ritmo que la demanda, para flotas de vehículos por ejemplo. Del mismo modo, pasar de estaciones pequeñas con una capacidad de 200 kg por día a estaciones más grandes con 1000 kg por día reduciría la contribución de los costos de la estación de reabastecimiento de hidrógeno en aproximadamente un 70 %, y se proyectan nuevas disminuciones a medida que aumente el despliegue y disminuyan los costos operativos y de inversión de la estación.

Actualmente, la producción de hidrógeno electrolítico a través de electricidad renovable cuesta aproximadamente USD 6 por kg [23]. Reducir este valor a alrededor de USD 2,60 por kg podría reducir el TCO en un 5 % [1].

Es probable que los costos de hidrógeno renovable y con bajas emisiones de carbono disminuyan significativamente en los próximos años[1]. A corto plazo, el hidrógeno con bajo contenido de carbono procedente del reformado más captura de carbono ofrecerá el coste más bajo en las regiones con acceso a almacenamiento. Los volúmenes de hidrógeno con producción que requiera bajo contenido de carbono deberían aumentar a alrededor de 12 millones de toneladas de hidrógeno por año, con costos de alrededor de USD 1 a 2 por kg para 2030. Sin embargo existe un potencial de mejora limitado, ya que el reformado de gas natural es una tecnología bien establecida en la actualidad. Dentro de cinco a diez años, impulsados por fuertes reducciones en el gasto de capital de electrolizadores de alrededor del 70 al 80 por ciento y la caída de los costos nivelados de energía de las energías renovables, los costos del hidrógeno renovable podrían caer a aproximadamente USD 1 a 1,50 por kg en ubicaciones óptimas, y aproximadamente USD 2 a 3 por kg en condiciones promedio. Alcanzar estos objetivos de costos de electrolizadores de alrededor de USD 400 por kW requeriría el despliegue de aproximadamente 70 GW de capacidad de electrólisis [1].

El Concilio del Hidrógeno [1] expone que el hidrógeno puede satisfacer una gran parte de la demanda de energía de movilidad para 2030. Incluso con costos de hidrógeno en la estación de carga de USD 6 por kg, incluida la producción, distribución y venta minorista, el combustible puede satisfacer aproximadamente el 15 % de la

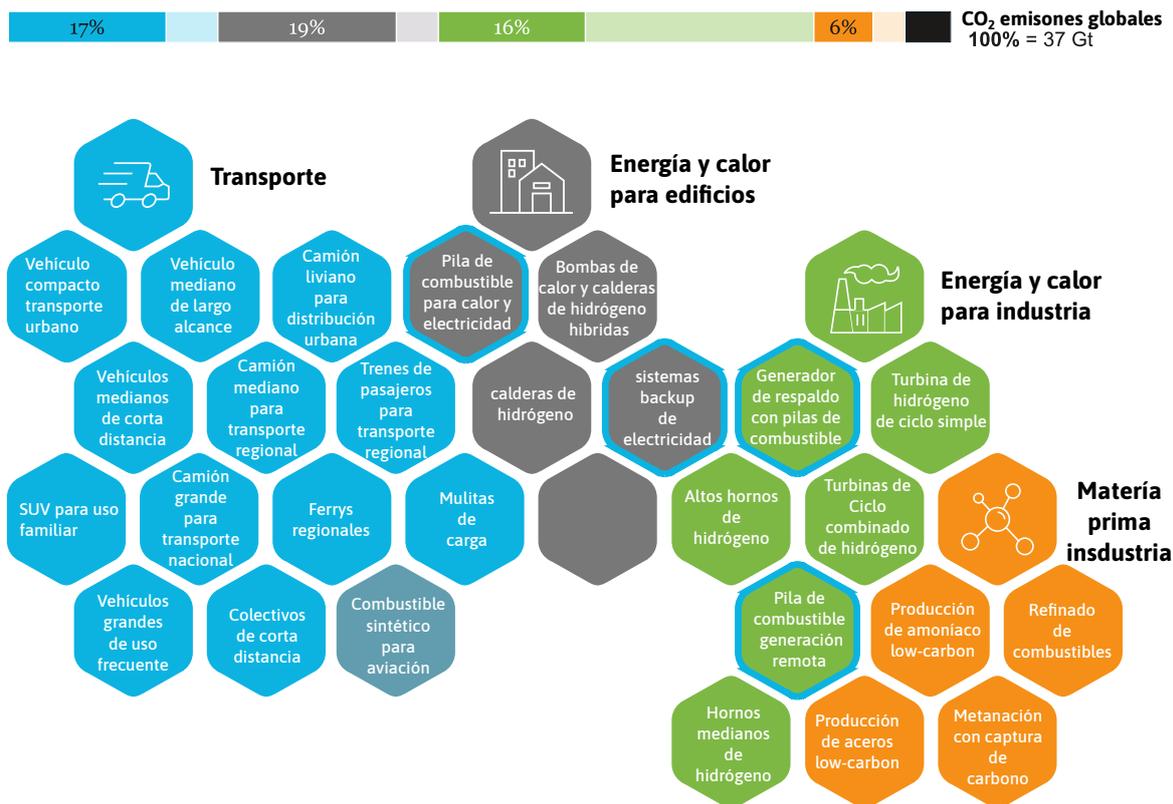


Figura 1.7: Aplicaciones del H₂, en celeste se resaltan las aplicaciones donde se utilizan celdas de combustible (adaptado y modificado de ref. [1]).

demanda de energía de transporte. Esperan que este perfil de costos sea viable en la mayoría de las regiones y casos de uso para 2030. Si los costos fueran de USD 4 por kg en el surtidor, el hidrógeno podría incluso cubrir más del 50 % de la demanda energética del sector de la movilidad. Los camiones, los autobuses de larga distancia y los vehículos de pasajeros grandes son particularmente competitivos, ya que el costo de las baterías necesarias para asegurar la autonomía necesaria es muy alto para las alternativas de batería.

1.1.5. Aplicaciones para las PEMFC

Dentro de las diferentes aplicaciones del hidrógeno, tanto actuales como futuras, las celdas de combustible presentan una gran contribución. En la figura 1.7 se resaltan en celeste las aplicaciones donde las celdas de combustible encuentran un mejor nicho para su implementación. Se posicionan como el mejor reemplazo en los sistemas de transporte que utilizan motores de combustión. Otro campo de sumo interés es el de generación de energía distribuida/estacionaria, tanto como fuente de respaldo, como de generación remota. Varios FCEV fueron desarrollados y demostrados, por ejemplo Honda Clarity, Toyota Mirai, GM ZH2, y Hyundai Tucson

FCV. Los sistemas distribuidos de energía en base a las celdas de combustible se encuentra centrada en las demandas de energía a pequeña escala (50–250 kW para uso descentralizado o <10 kW para hogares) [24]. Los primeros diseños consideraban el uso domiciliario, donde el calor residual de las celdas de combustible podía ser aprovechado para usos dentro del hogar, con lo que incrementa la eficiencia total. Recientemente a recibido gran interés como generador de energía de respaldo en bancos y compañías de telecomunicaciones por el elevado costo asociado a los cortes de energía en estas compañías. Otra área prometedora son los dispositivos electrónicos portátiles o energía para aviones. La limitada capacidad de las baterías frente al rápido aumento en la demanda de energía de los dispositivos eléctricos portátiles modernos, como laptops, teléfonos celulares, y dispositivos de radio/comunicación militares es un sector propicio para las PEMFC que proveen energía continuamente mientras se mantenga la alimentación de hidrógeno como combustible, y pueden ser fabricadas en tamaños pequeños sin pérdidas eficiencia. Una reducción en el costo de la pila de combustible es viable y necesaria para competir con los motores de combustión interna sin incentivos gubernamentales. Desde 2015 hay más de 20 000 montacargas en los EE.UU. y más de 20 autobuses en cuatro estados, que funcionan con celdas de combustible PEM. Más de 30 estaciones de servicio de hidrógeno están en funcionamiento y se planean 200 más en el estado de California para 2025.

Actualmente, las 2 mayores barreras que se presentan para la comercialización de las PEMFC son el costo y la durabilidad. En el estado del arte se presenta que la durabilidad de una celda de combustible (FC) decrece con la disminución de cantidad de metales del grupo del Platino (PGM). El objetivo de vida útil es de más de 5000 horas de funcionamiento para 2025 y, en última instancia, 8000 h para la automoción y 25 000 h para los autobuses. Objetivo que se alcanzo en el año 2020, con un leve aumento en los contenidos de metales PGM (metales del grupo del platino) $0,175 \text{ mgPt/cm}^2$ con respecto al contenido empleado hasta el año 2019 $0,125 \text{ mgPt/cm}^2$. En cuanto al costo, se ha logrado una reducción de costos de alrededor del 60 % en los últimos diez años. El estado actual es 47 USD/kW para la fabricación de 500 mil unidades y 52 USD/kW para 100 mil unidades de producción anual [25]. Entre los componentes, los electrodos contribuyen a la mayor parte, más del 40 % del costo total de la celda de combustible en una producción de alto volumen principalmente debido al uso de catalizadores de metales nobles. El avance en los materiales, el control y el diseño de la celda de combustible es importante para reducir el peso, el volumen y el costo del sistema y para mejorar la durabilidad y el rendimiento [6].

Según el Consejo del Hidrógeno se estima que las pilas de combustible para vehículos de pasajeros exhibirán tasas de aprendizaje de alrededor del 17 % en

el futuro cercano [1]. Las tasas de aprendizaje para los vehículos comerciales son más bajas, aproximadamente el 11 %, principalmente debido al menor volumen de vehículos, pero aún se beneficiarán de la ampliación en otros segmentos. En el caso de electrolizadores las tasas de aprendizaje son de aproximadamente el 9 % y el 13 %, respectivamente, para la tecnología alcalina y PEM. Las estimaciones de la tasa de aprendizaje para PEM son ligeramente más altas, por ser una tecnología menos madura y, por lo tanto, tiene un mayor potencial de reducción de costos. Todas estas estimaciones son independientes de las sinergias entre las tecnologías, lo que podría impulsar aún más las tasas de aprendizaje. Por ejemplo, la fabricación de electrolizadores PEM puede beneficiarse de las mejoras en la producción de pilas de combustible PEM. Estas reducciones de costo pueden verse agresivas, pero si se compara con otras tecnologías más desarrolladas en los últimos años, como los paneles solares y baterías de ion litio que tiene tasas del 30 %, el anterior parece un análisis muy conservador.

Todo lo expresado hasta aquí deja en claro que es necesario continuar las investigaciones y estar a la altura de los avances venideros en el campo de las PEMFC como en toda la cadena del hidrógeno, ya que es una realidad ineludible.

1.1.6. Panorama regional y local

A nivel regional las políticas implementadas van por detrás de las definiciones de las potencias internacionales. El caso más desarrollado es el de Chile, quienes cuentan con una clara estrategia 2020-2030 donde plantean la introducción del H₂ a nivel doméstico de la mano de la minería e industria pesada, apuntando a la exportación. Ya que cuentan con un gran potencial en energía renovable y propone una inversión de alrededor de USD 200 billones en el largo plazo[9].

En el caso de Brasil, han desarrollado un plan nacional de energía 2050, donde plantea la necesidad de la descarbonización en base al hidrógeno de producción electrolítica, para el reemplazo principalmente en el sector del transporte [26].

Argentina actualmente posee un mercado local de hidrógeno gris (hidrógeno producido por reformado con vapor de metano), donde 328 kilotoneladas por año de hidrógeno se consumen principalmente en las industrias petroquímica (85 %), química (8 %) y refinadora (7 %). Por lo tanto, la transición del hidrógeno gris a una economía del hidrógeno verde, además del sector del transporte, donde se pueden lograr los mayores ingresos por hidrógeno, también debe considerar estas industrias. Sin embargo, la economía del hidrógeno verde requiere incentivos de mercado para crear un caso comercial para las industrias involucradas [27]. Recientemente se concretó la mesa interministerial para el desarrollo del hidrógeno, y a través del

Consejo Económico y Social se realizó el Foro "Hacia una Estrategia Nacional Hidrógeno 2030", un panel donde se presentó el diagnóstico del panorama del Hidrógeno a nivel nacional y las potencialidades alrededor de su producción, uso y comercialización. En este panel se evidenció que:

- Argentina cuenta con grandes fuentes renovables de energía, con radiaciones solares por encima del doble de la media mundial en la región NOA, un gran potencial de energía eólica en los vientos patagónicos, un gran potencial de biomasa en la zona de pampa húmeda y noreste.
- Que existen varias industrias que producen hidrógeno, principalmente para su autoconsumo, destacando el caso de HYCHICO S.A. donde se produce hidrógeno electrolítico a partir de electricidad proveniente de generación eólica [28].
- Argentina cuenta con una gran infraestructura de gasoductos que conectan una parte importante del país, los que se podrían aprovechar en cierta medida para el transporte del H₂ y una red eléctrica de más de 16 000 km que comunican gran parte del país entre sí y con países vecinos.
- Se cuenta con instrumentos legales, como la Ley 27.191: Régimen de Fomento Nacional para el uso de Fuentes Renovables de Energía destinada a la Producción de Energía Eléctrica [16], mediante el cual se aumentó a 12 % la producción eléctrica a partir de fuentes renovables de energía, y tiene horizonte en el 2030 al 20 %. Ley 27.424 de RÉGIMEN DE FOMENTO A LA GENERACIÓN DISTRIBUIDA DE ENERGÍA RENOVABLE INTEGRADA A LA RED ELÉCTRICA PÚBLICA [?], que habilita a los consumidores de electricidad se conviertan en generadores a partir de fuente de energía renovable para autoconsumo y eventual inyección de electricidad a la red, y la Ley 26.123, de REGIMEN PARA EL DESARROLLO DE LA TECNOLOGIA, PRODUCCION, USO Y APLICACIONES DEL HIDROGENO COMO COMBUSTIBLE Y VECTOR DE ENERGIA, que se encuentra sin implementación concreta del marco regulatorio desde su legislación en 2006.

El establecimiento de estos instrumentos de política aceleraría la creación de capacidad y la experiencia comercial en la producción de hidrógeno verde, el desarrollo de una cadena de suministro local y, por lo tanto, aumentaría la participación potencial de empresas locales en la cadena de valor del país [27].

En nuestro país, el Centro Atómico Bariloche (CAB) es pionero en el desarrollo del hidrógeno como combustible. Allí comenzaron a mediados de los ochenta, los primeros estudios de materiales para almacenamiento de hidrógeno, e in-

cluso se desarrolló un prototipo de motor de combustión interna que utilizaba hidrógeno como combustible. Entre los años 2010 y 2015, el equipo de investigación sobre pilas de combustión del CITEDEF y la EST (el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa y la Escuela Superior Técnica del Ejército) desarrolló prototipos de celdas enteramente realizadas en nuestro país que entregan alrededor de 100W de potencia. En la misma época, el grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del INIFTA, también logró prototipos de celdas de combustible PEM del orden de los 100W con desarrollos de catalizadores y diseños propios. Por otra parte, es importante mencionar la experiencia del PROYECTO PAE 36985 (2008-2012) Producción, purificación y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía. Del proyecto formaron parte los siguientes grupos de I+D: CAB (CNEA), CAC (CNEA), CINDECA (CONICET-UNLP), CITEFA, INCAPE (CONICET-UNL), INGAR (CONICET-UTN), INIFTA (CONICET-UNLP), INTEQUI (CONICET-UNSL), LPC (FIUBA) y PLAPIQUI (CONICET-UNS). Dentro de este proyecto se desarrolló un subproyecto dedicado completamente a celda de combustible. El mismo tuvo las siguientes líneas temáticas: - Desarrollo y caracterización de materiales para electrolitos, cátodos y ánodos de celdas PEM.- Desarrollo de ensamblados ánodo-electrolito-cátodo para celdas PEM.- Desarrollo de ingeniería básica y conceptual para un prototipo de celdas PEM de potencia (1-5 kW).- Desarrollo de placas electrolito-electrodo-materiales de interconexión para la fabricación de los dispositivos monocelda, soportados sobre el electrolito o sobre el ánodo. Finalmente, a mediados del 2013 se constituyó en la provincia de Catamarca, el Grupo de sistemas híbridos de hidrógeno y baterías de litio para vehículos eléctricos y sistemas estacionarios. Dicho grupo, en la actualidad, desarrolla el conocimiento básico y aplicado para el estudio, la optimización, la integración y la implementación de sistemas P2P (Power to power) de alta eficiencia y bajo costo para aplicaciones tecnológicas concretas, utilizando sistemas de hidrógeno y baterías de litio. Para ello se desarrollan diversos materiales y configuraciones y se realizan distintos tipos de modelos de baterías recargables de litio ion, celdas de combustible, electrolizadores PEM y electrolizadores Alcalinos. Además cuenta con un laboratorio (LABSHyL) en donde se realizan las comprobaciones de los modelos con datos experimentales generados en nuestro grupo adoptando diferentes configuraciones. Para concluir, es importante mencionar que en los últimos años, la actividad de los grupos de I+D entorno a celdas de combustible se vio disminuida visiblemente. Posiblemente, con el renovado impulso que tiene actualmente la economía del hidrógeno, el desarrollo de la actividad de estos grupos de I+D de Argentina se reactive.

1.2. **Objetivos de la tesis**

La presente tesis tiene como propósito general, desarrollar modelos de aplicación y herramientas para su análisis, enfocados en la gestión del agua de una pila PEM. En este sentido se espera aportar en el uso de herramientas cualitativas y cuantitativas al sistema científico y tecnológico local tendientes a la utilización de formas limpias de energía en un área temática emergente de enorme potencial económico, con fuerte impacto sobre la actividad productiva y de indudable importancia estratégica: la utilización de celdas de combustibles de hidrógeno como etapa final del uso del vector hidrógeno para el aprovechamiento de formas renovables de energía. Se presentará el estudio de los fenómenos de transporte que tienen lugar en las celdas de combustible de tipo de membrana de transferencia de protones (PEM, de acuerdo con sus iniciales en inglés) cálculos basados en modelos teóricos, con ajustes en prototipos de desarrollo nacional. El estudio se enfocará en la generación de corriente eléctrica y su distribución sobre la capa catalítica, así como en la generación y gestión del agua, especialmente en el cátodo. Estos factores tienen marcada influencia en las pérdidas energéticas asociadas a cada proceso involucrado en las celdas, las cuales deben ser minimizadas para alcanzar alta eficiencia de conversión y máxima velocidad de drenaje de corriente, sin perder de vista el uso adecuado para el reaseguro de la vida útil de los equipos. Los conocimientos devenidos del trabajo apuntan al dominio del tema para contribuir al desarrollo tecnológico de prototipos necesarios para facilitar el empleo del hidrógeno como combustible para sistemas propulsivos innovativos en el ámbito del transporte.

1.2.1. **Objetivos específicos**

De este objetivo general se desprenden los objetivos particulares que pueden dividirse en tres etapas de avance.

Una primer etapa donde se planteo:

- Desarrollar un modelo analítico-numérico y 3D, estacionario, de transferencia de masa y carga en los canales de distribución de gases, en la capa difusora de gases y en la capa catalítica del cátodo, que permita evaluar la distribución del agua y la gestión de la misma.
- Desarrollar herramientas de análisis para evaluar la distribución superficial de los diferentes parámetros que brinden información para evaluar la homogeneidad dentro de las celdas PEM.
- Realizar un análisis de sensibilidad frente a diferentes variables, entre ellas

las configuraciones de los canales, para obtener las mejores condiciones de operación de una celda de combustible, de acuerdo al modelo planteado.

En la segunda etapa se planteo profundizar el modelo y su análisis:

- Desarrollar un modelo analítico-numérico 3D estacionario monofásico de transferencia de masa y carga en los canales de distribución de gases, en los electrodos y en la membrana de transferencia iónica, que permita evaluar la distribución de densidad de corriente eléctrica generada al interno de la celda y la gestión de la misma.
- Optimizar el diseño de los perfiles de los canales de una celda de combustible PEM, mediante la utilización de los modelos de monocanal con el fin de proponer las geometrías que contribuyan a favorecer la distribución homogénea de reactivos y generación de densidad de corriente local, sin perder de vista el minimizar las pérdidas de energía de los procesos involucrados.
- Llevar adelante un diseño robusto para evaluar las mejores condiciones de trabajo de una celda de combustible PEM, mediante la configuración de los canales, su orientación y otras variables operativas, utilizando un modelo de celda cuadrada que abarque todos sus componentes.

En la tercer etapa se planteo:

- Desarrollar un modelo analítico-numérico 3D estacionario de transferencia de masa y carga, que contemple todos los componentes de la celda de combustible, canales de distribución de gases, capa difusora de gases y capa catalítica de ambos electrodos y la membrana de transferencia iónica, y que permita evaluar la distribución de densidad de corriente eléctrica generada y agua al interno de la celda y la gestión de la misma.
- Validar y analizar el modelo mencionado mediante datos experimentales que serán provistos por métodos de medición directa en celdas de combustible.

1.3. Organización de la tesis

El presente trabajo se estructura comenzando por una introducción que nos acerque al motivo, por que hoy es fundamental conocer y manejar de los sistemas de conversión de energía vinculados al uso del hidrógeno como vector de las energías limpias.

Luego se continúa, en el capítulo 2 recuperando los principios de funcionamiento de las celdas de combustible tipo PEM y los componentes que la conforman, detallando algunos de los fenómenos implicados en cada uno.

En el capítulo 3 se desarrollan en forma progresiva los modelos abordados, en primer término (sección 3.2) un modelo 3D estacionario monofásico del cátodo de una celda PEM donde se representan los flujos de aire y su vinculación con la RRO, en segundo lugar (sección 3.3) se desarrolla un modelo monofásico estacionario de cátodo y ánodo de la celda PEM, por último (sección 3.4) se incorporan ecuaciones que asisten a la reproducción de los efectos del agua líquida en el material poroso de la celda y su efecto en la eficiencia de la celda.

En el capítulo 4 se realiza la comparación del modelo de cátodo con modelos publicados; Luego la validación y análisis del modelo completo con datos de una celda desarrollada y ensayada en el país.

En el capítulo 5 se desarrollan herramientas para enriquecer el análisis de distribución al interno de la celda, y se aplica el método de diseño robusto sobre algunas variables frente al modelo de cátodo, para obtener las mejores condiciones de operación que favorezcan la generación de corriente y su distribución homogénea al interno de la celda.

En el capítulo 6 con algunos de los índices desarrollados en el capítulo previo, se llevó adelante una optimización analítica sobre los diseños de perfiles en los canales de una celda, se trasladó este resultado a una celda completa, para luego realizar un análisis mediante diseño robusto en busca de las variables que favorezcan la generación y distribución de la densidad de corriente.

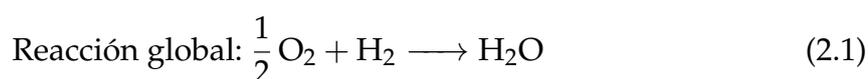
Por último, en el apartado final 7 se presentan las conclusiones devenidas del trabajo y se plantean las líneas a seguir en continuidad con el presente trabajo.

Capítulo 2

Principios básicos de una PEMFC y sus componentes

2.1. Conceptos básicos de una PEMFC

En términos generales, una celda de celdas de combustible es un reactor electroquímico que convierte la energía química de un combustible y un oxidante directamente en electricidad. Más recientemente, la palabra celda de combustible se ha utilizado casi exclusivamente para describir un reactor de este tipo que utiliza hidrógeno como fuente primaria de energía. La reacción entre el hidrógeno y el oxígeno es asombrosamente simple y se puede representar mediante la fórmula de la siguiente ecuación 2.1.



En una celda de combustible, el hidrógeno es suministrado a un electrodo de la celda de combustible y oxígeno se suministra por separado a otro electrodo. Los dos electrodos están separados por un material llamado electrolito, que actúa como barrera para evitar que los reactivos de la celda se mezclen directamente entre sí y controlar la difusión de especies cargadas entre las reacciones. Por lo que se está separando la reacción global en dos hemireacciones, una para el ánodo 2.2 y otra para el cátodo 2.3, aprovechando externamente la circulación de los electrones entre reacciones. Aparte de la electricidad generada en la celda de combustible, los únicos subproductos son el calor y el agua pura desionizada. No hay combustión y no hay partes móviles dentro de la celda de combustible. Una representación esquemática de una celda de combustible con los gases reactivos/producto y las direcciones del flujo de conducción de iones a través de la celda se muestra en 2.1.

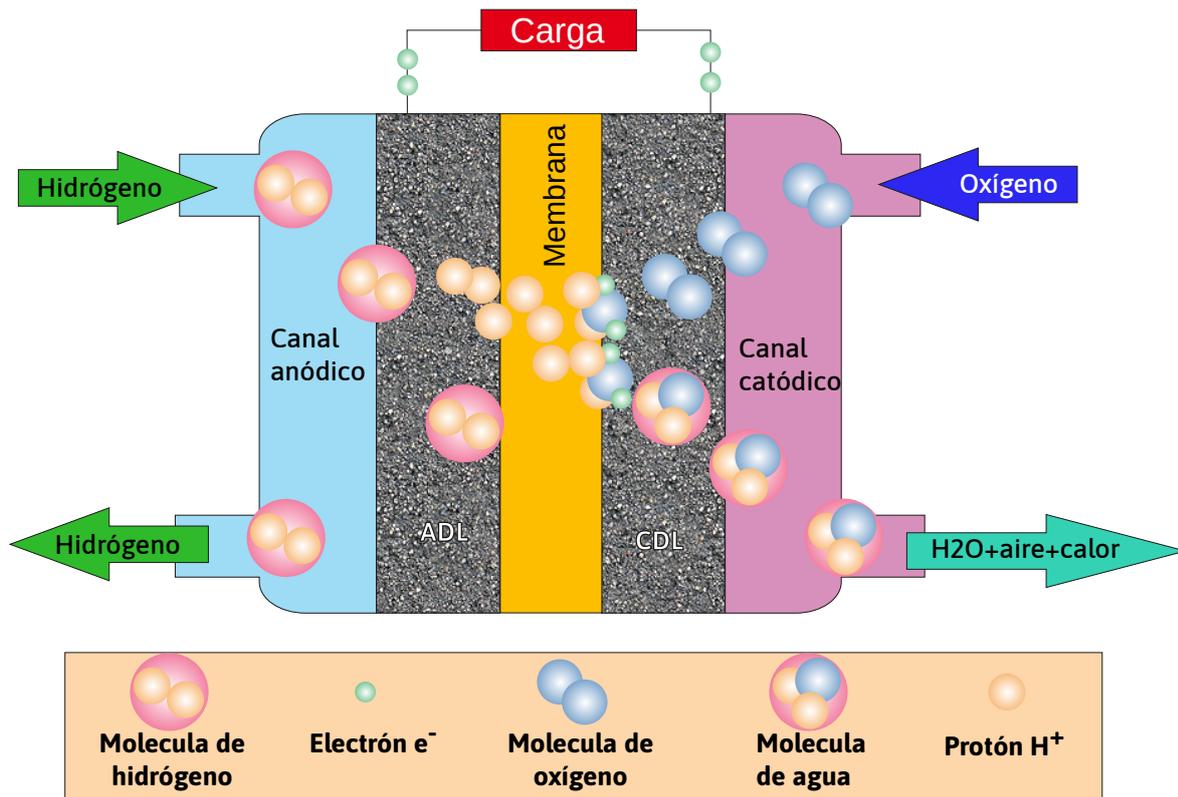
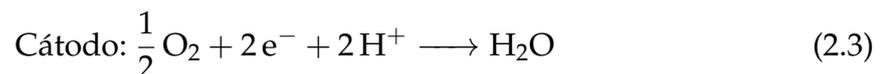


Figura 2.1: Principio de funcionamiento de la celda de combustible PEM.



Las celdas de combustible suelen clasificarse según el tipo de electrolito utilizado. Los tipos celdas de combustible son: de membrana de intercambio de protones (PEM), las celdas de combustible alcalina (AFC), las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC). La tabla 2.1 muestra una comparación de las diferentes tecnologías mencionadas.

De todas ellas vamos a centrar nuestra atención a las PEMFC, ya que como mencionamos previamente, son las más utilizadas en transporte por su baja temperatura de trabajo, posee emisiones nulas, relativamente bajo peso y eficiencias que pueden alcanzar el 50 %.

Desde un punto de vista termodinámico, la producción máxima de trabajo obtenida de la reacción global (ecuación 2.1) está relacionada con el cambio de energía libre de la reacción. La reacción es espontánea y termodinámicamente favorecida porque la energía libre de los productos es menor que la de los reactivos. El cambio

Tipo	Electrolito	Combustible	Temperatura de operación [°C]	Densidad de potencia [mW/cm ²]	Eficiencia del combustible (química a eléctrica) [%]	Vida útil [h]	Costo/capital [USD/kW]	Área de aplicación	Ventajas	Desventajas
AFC	KOH(aq)	H ₂	90 – 100	100 – 200	40 – 60	> 10000	> 200	Espacial, móvil	Rápida reacción catódica Su eficiencia aumenta con recuperadores de calor para calefacción, puede utilizar H ₂ no puro	Requiere eliminar el CO ₂ Catalizadores de precio elevado, baja potencia, gran peso y tamaño
PAFC	H ₃ PO ₄	H ₂ y HC reformados	175 – 200	200	55	> 40000	3000	Generación de energía eléctrica	Arranque rápido, baja temperatura, electrolito sólido	Requiere catalizadores de precios elevados, Requiere H ₂ de alta pureza
PEMF	NAFION	H ₂	60 – 100	350	45 – 60	> 40000	> 200	Generación de energía eléctrica, Equipos portátiles	Catalizadores económicos	Alta corrosión y ruptura de los componentes
MCFC	Carbonatos Li, Na, K	H ₂ , CO y HC reformados	600 – 1000	60 – 65	60 – 65	> 40000	1000	Generación de energía eléctrica	Electrolito sólido (sin fugas), catalizadores económicos	Ruptura de los componentes
SOFC	ZrO ₂ YO ₂	H ₂ , CO y HC reformados	800 – 1000	55 – 65	55 – 65	> 40000	1500	Generación de energía eléctrica		

Tabla 2.1: Cuadro comparativo entre distintos tipos de celdas de combustible [29].

de energía libre estándar de la reacción de la celda de combustible se indica mediante la ecuación 2.4.

$$\Delta G_0 = G_{0_{\text{productos}}} - G_{0_{\text{reactivos}}} \quad (2.4)$$

Donde ΔG es el cambio de energía libre, G_0 corresponde a la energía libre estándar de los productos y reactivos respectivamente, en referencia a la reacción de formación del hidrógeno en condiciones estándar. El potencial reversible de celda se relaciona con la energía libre mediante la ecuación 2.5

$$\Delta G = -EnF \quad (2.5)$$

Donde ΔG es el cambio de energía libre, n es el número de moles de electrones involucrados, E es el potencial reversible y F es la constante de Faraday. Si los reactivos y los productos están en sus estados estándar, la ecuación se puede representar como se ve en la ecuación 2.6

$$E_0 = \frac{-\Delta G_0}{nF} \quad (2.6)$$

El valor de ΔG_0 , cambio de energía libre estándar, correspondiente a la reacción global es -299 kJ/mol , n es 2 y F es $96485,33 \text{ C/mol}$, y por lo tanto el valor calculado del potencial reversible estándar E_0 es $1,299 \text{ V}$.

Apartado del estado estándar, el potencial teórico para una reacción electroquímica se expresa mediante la ecuación de Nerst 2.7.

$$E_{\text{nerst}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_i^{v_i} \quad (2.7)$$

Donde R es la constante universal de los gases $8,314 \text{ J/(mol K)}$; a_i es la actividad

de la especie i , y v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción electroquímica.

La ecuación de Nerst corregida por temperatura para la reacción global considerada en equilibrio termodinámico resulta.

$$E_{nerst} = \frac{\Delta G_{ref}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0,5} \left(\frac{P_{ref}}{P_{H_2O}} \right) \right] \quad (2.8)$$

Donde $\Delta G_{ref} (Jmol^{-1})$ y $\Delta S_{ref} (Jmol^{-1}K^{-1})$ son el cambio de energía libre de Gibbs y el cambio de entropía de toda la reacción por mol de hidrógeno a la temperatura (T_{ref}, K) y presión de referencia (P_{ref}, Pa), P_{H_2} , P_{O_2} y P_{H_2O} son las presiones parciales de hidrógeno, oxígeno y vapor de agua expresadas en Pascales, como una aproximación a las fugacidades. La variable T denota la temperatura de operación de la celda en Kelvin.

En la práctica, para una celda de combustible el potencial máximo es el que se obtiene de bornes cuando la reacción de la misma se nivela eléctricamente de forma que no se origine corriente eléctrica que se obtenga de la reacción química. Este potencial se encuentra en las condiciones de equilibrio, por lo que suele llamarse ε_e indicando el subíndice "e" las condiciones de equilibrio. Cuando la celda genera corriente a través del circuito externo el potencial de la celda, ε , será menor que el potencial de equilibrio. Este hecho fundamental condiciona el estudio y desarrollo de las celdas de combustible. Se puede decir que una parte de la energía disponible en la reacción electroquímica se invierte en que la propia reacción electroquímica se lleve a cabo a la velocidad deseada, además de invertir otra parte para compensar las pérdidas óhmicas que tendremos entre los dos electrodos en la parte interna de la celda. El resultado será que dispondremos de una tensión inferior a la de equilibrio. Cada una de las pérdidas de tensión se llama según unos u otros autores sobretensión o sobrepotenciales de polarización.

En la figura 2.2 se ha representado de forma cualitativa la tensión frente a la densidad de corriente, esta se conoce como curva de polarización típica de las PEMFC. Básicamente los sobrepotenciales que aparecen en una celda son:

- El sobrepotencial de activación, esta se debe a la necesidad de impulsar o activar la reacción de transferencia de carga para desarrollar a una determinada velocidad.
- El sobrepotencial de concentración es propia de la interfase (contacto entre disolución y electrodo) que experimenta una caída de concentración inducida por el transporte de especies.

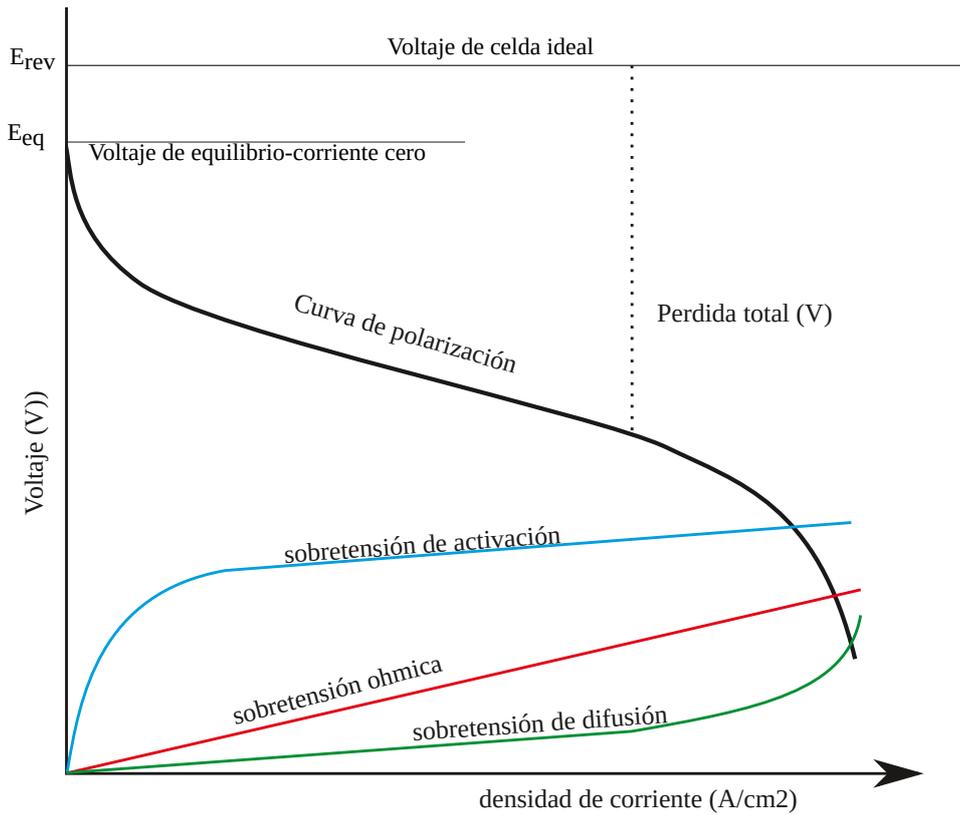


Figura 2.2: Curva de polarización típica de una celda de combustible. Se puede apreciar 3 regiones, donde las disminuciones en el potencial se deben a los sobrepotenciales o sobrepotenciales de activación, óhmica y de concentración.

- El sobrepotencial debida a las pérdidas óhmicas dentro de la celda.

Estas caídas de potencial se aplican a cada uno de los electrodos, excepto la óhmica. Entonces podemos distinguir el sobrepotencial del ánodo, siendo la suma de los sobrepotenciales de activación y concentración, en la ecuación 2.9 y sobrepotencial del cátodo, con la suma de los de activación del cátodo y concentración respectivos, en la ecuación 2.10.

$$\eta_a = \eta_{a,a} + \eta_{a,c} \quad (2.9)$$

$$\eta_c = \eta_{a,c} + \eta_{c,c} \quad (2.10)$$

Se cumplirá,

$$\varepsilon_c = \varepsilon_c^0 + |\eta_c| \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a^0 + |\eta_a| \quad (2.12)$$

Siendo ε_a el potencial de ánodo, ε_a^0 el potencial de equilibrio del ánodo, ε_c el potencial del cátodo y ε_c^0 el potencial de equilibrio del cátodo. El potencial de la celda

será,

$$\varepsilon = \varepsilon_c - \varepsilon_a = \varepsilon_c^0 + |\eta_c| - \left(\varepsilon_a^0 + |\eta_a| \right) - iR \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_c - \varepsilon_a = \varepsilon^0 + |\eta_c| - |\eta_a| - iR \quad (2.14)$$

siendo ε^0 el potencial de equilibrio de la celda, i la intensidad de corriente y R la resistencia total.

Este sobrepotencial se origina en la cinética de la reacción de transferencia de carga de un lado al otro de la interfase electrodo-electrolito. El sobrepotencial de activación se relaciona directamente con la naturaleza electroquímica de las reacciones y representa la magnitud de la energía de activación, cuando se propaga a la velocidad demandada por la corriente. Cuando el sobrepotencial de activación es mayor de 100 mV puede aproximarse a una ecuación semiempírica denominada ecuación de Tafel.

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.15)$$

Siendo i la densidad de corriente en la interfase metal-disolución, i_0 la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio, α coeficiente de transferencia electrónica de la reacción que transcurre en la interfase, F la constante de Faraday, η_a el sobrepotencial de activación, R la constante universal de los gases, T la temperatura y n el número de electrones puestos en juego en la reacción.

Si llamamos A el término $\frac{RT}{\alpha n F}$, tendremos que,

$$\ln i = A^{-1} \eta_a + \ln i_0 \quad (2.16)$$

Donde A^{-1} se denomina pendiente de Tafel y depende, para una reacción determinada, de la temperatura.

En general la zona a partir de unos 100 mV es lineal y corresponde a la aproximación de Tafel. Si extrapolamos la parte recta hasta $\eta_a = 0$, obtendremos la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio, i_0 .

La cinética del cátodo y el ánodo pueden ser consideradas de forma más detallada haciendo uso de la ecuación de Butler-Volmer para las reacciones de electrodos a ambos lados de la PEMFC:

$$j = j_{\text{O}_2}^0 \left\{ \exp \left[n_{\alpha_{\text{O}}} \alpha_{\text{O}} \left(\frac{F \eta_c}{RT} \right) \right] - \exp \left[-n_{\alpha_{\text{O}}} (1 - \alpha_{\text{O}}) \left(\frac{F \eta_c}{RT} \right) \right] \right\} \quad (2.17)$$

$$j = j_{\text{H}_2}^0 \left\{ \exp \left[n_{\alpha_{\text{H}}} \alpha_{\text{H}} \left(\frac{F \eta_a}{RT} \right) \right] - \exp \left[-n_{\alpha_{\text{H}}} (1 - \alpha_{\text{H}}) \left(\frac{F \eta_a}{RT} \right) \right] \right\} \quad (2.18)$$

Donde η_c y η_a son los sobrepotenciales de cátodo y ánodo respectivamente; $j_{\text{O}_2}^0$ y $j_{\text{H}_2}^0$ son las densidades de corriente de intercambio aparentes para la reacción de

reducción catódica de oxígeno (RRO) y para la reacción de oxidación anódica de hidrógeno (ROH) respectivamente; n_{α_O} y n_{α_H} son los números de transferencia de electrones para la etapa limitante de la reacción de reducción catódica de oxígeno y para la reacción de anódica de hidrógeno respectivamente; α_O y α_H son los coeficientes de transferencia de electrones para la RRO y para la ROH.

Además, las densidades de corriente de intercambio aparentes para la reducción catódica de oxígeno y para la reacción de oxidación anódica de hidrógeno son dependientes de las densidades de corriente de intercambio intrínsecas de la reacción catódica ($j_{O_2}^{0,ref}$) y de la reacción anódica ($j_{H_2}^{0,ref}$), se definen como:

$$j_{O_2}^0 = j_{O_2}^{0,ref} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} \right)^{\alpha_O} \quad (2.19)$$

$$j_{H_2}^0 = j_{H_2}^{0,ref} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \right)^{\alpha_H} \quad (2.20)$$

Donde P_{O_2} y P_{H_2} en estas ecuaciones deben ser valuadas localmente en la zona donde se producen las reacciones de electrodo.

La ecuación de Nerst nos da el potencial, ε , correspondiente a una especie reaccionante de concentración C en condiciones de equilibrio,

$$\varepsilon = \eta_c = \frac{RT}{nF} \ln C \quad (2.21)$$

Supongamos que la especie reaccionante tiene una concentración media C_1 distinta a la concentración que tiene a la especie en la interfase del electrodo, que llamaremos C_i . Si aplicamos la ecuación ecuación 2.21 a ambas concentraciones y restamos, obtendremos la diferencia de potencial llamada sobrepotencial de concentración,

$$\varepsilon = \eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_i} \quad (2.22)$$

La densidad de corriente en el electrodo puede establecerse a partir de la primera ley de Fick,

$$i = nFD \frac{C_1 - C_i}{\delta} \quad (2.23)$$

Siendo D la constante de difusión de la especie reaccionante y δ el espesor de la capa de difusión. Cuando $C_i = 0$ obtendremos la máxima densidad de corriente, que representaremos con el símbolo i_L , que recibe el nombre de corriente limitante.

$$i_L = \frac{nFDC_1}{\delta} \quad (2.24)$$

Combinando las ecuaciones 2.23 y 2.24 se obtiene,

$$\frac{C_1}{C_i} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (2.25)$$

Remplazando la ecuación 2.25 en la ecuación 2.22 arribamos a la expresión para el sobrepotencial de concentración en función de la corriente

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.26)$$

Son debidas a la resistencia al flujo iónico en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones en los electrodos. La resistencia dominante es la del electrolito, se reduce en primera instancia, haciendo lo más pequeña posible la separación entre los electrodos. El sobrepotencial total puede expresarse de la forma siguiente,

$$\varepsilon = ir_{\Omega} \quad (2.27)$$

Siendo r_{Ω} la resistencia total de la celda que incluye todas las resistencias individuales.

El voltaje real de la celda depende de muchos factores, estos se desarrollan en este capítulo y el siguiente.

2.2. Componentes de una PEMFC

Los componentes de una celda de combustible pueden variar en los materiales de conformación, sin embargo prácticamente todas las celdas de combustible tipo PEM se componen de la siguiente manera: Una membrana central y a ambos lados una capa catalítica, una capa difusora de gases, y las placas de distribución de gases, que según sea una celda unitaria o una pila de celdas, actúa como placa bipolar o placa terminal y colector de corriente. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 2.3, los sellos de silicona le brindan hermeticidad a la celda y las placas de soporte figuran en este modelo, justamente para mantener la estructura.

2.2.1. Placas de distribución

Las funciones que se esperan de las placas son:

- De soporte estructural; de distribución del flujo de gases, separando gases del cátodo y del ánodo;

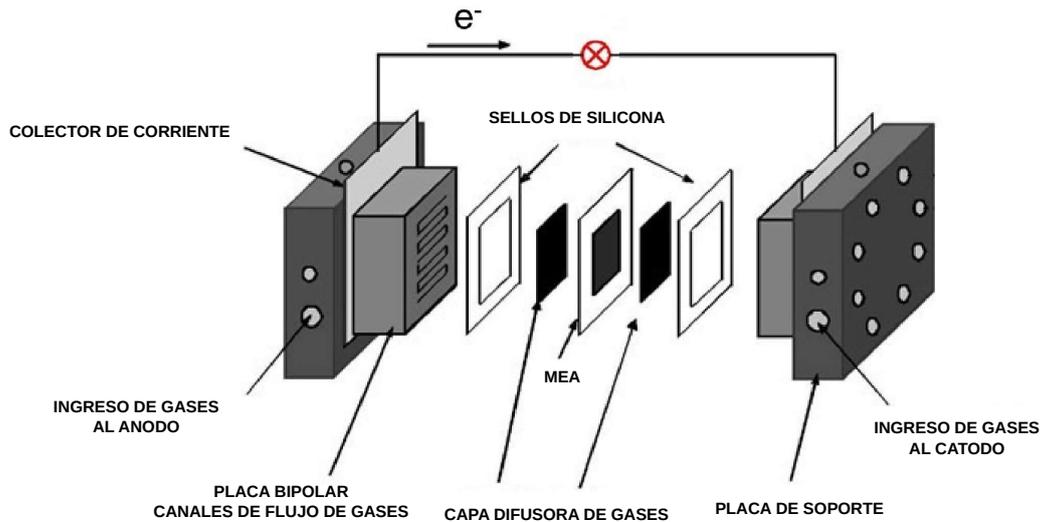


Figura 2.3: Componentes de una monocelda tipo PEM.

- De colectora de corriente eléctrica, dado a que deben ser la conexión eléctrica que cierre el circuito entre las diferentes celdas electroquímicas de la pila;
- De conductora térmica, para facilitar el control de la temperatura de las celdas.

Para el transporte de los gases, generalmente se cuenta con canales de diferentes geometrías, que son los encargados de suministrar los gases reactivos en forma distribuida a los electrodos. Estos canales suelen ser mecanizados o moldeados en placas que pueden presentarse como monopolares o terminales, si corresponden a una celda individual, o como placas bipolares, si se encuentran entre dos celdas contiguas.

Debido a las funciones que cumplen las propiedades deseadas de los materiales de las placas bipolares son [30]:

- Elevada conductividad eléctrica, para transporte de electrones y evitar calentamiento por efecto joule;
- Alta resistencia mecánica para mantener la integridad de la celda, haciendo de soporte estructural;
- Impermeabilidad a los reactivos para garantizar una operación segura de las celdas, evitando que el combustible y el comburente se encuentren directamente;
- Resistencia a la corrosión en el ambiente severo que se produce en la celda, para aumentar la vida útil del sistema;

- Los materiales deben ser livianos, económicos y su fabricación automatizada para aumentar la densidad de energía obtenida, facilitar la producción a escala y mantener bajos costos.

Los metales son los materiales que a primera vista cumplen con estas características, sin embargo la baja resistencia a la corrosión llevo a que se profundice el uso de grafito, por lo que hoy se distinguen claramente dos líneas. Por un lado el grafito que a pesar de sus buenas propiedades físicas y químicas, trae aparejados algunos inconvenientes para la producción, ya que es frágil y poroso, lo que dificulta su mecanización, a raíz de esto se han desarrollado diferentes materiales compuestos [6]. Por otro lado los metales, cuyas propiedades químicas toleran las condiciones de operación, como el titanio y aleaciones como el acero inoxidable, o metales con recubrimiento de metales nobles o pasivados [31].

Un diseño apropiado de los canales de flujo de reactivo puede mejorar la administración del agua y la distribución de gases en las celdas de combustible. Procurando evitar dos fenómenos que afectan fuertemente el rendimiento y la esperanza de vida de la celda. Por un lado, la formación de puntos calientes que puedan dañar el ensamble membrana electrodo (MEA por su sigla en inglés) y, por otro, la inundación que es un fenómeno crucial que ocurre durante la producción de elevadas densidades de corriente eléctrica, se acarrea una elevada tasa de generación de agua durante la reacción electroquímica. Durante la inundación el agua generada se acumula en los poros y bloquea el flujo de los reactivos, reduciendo el área de contacto entre los gases y la capa catalítica de la reacción electroquímica, aumentando los sobrepotenciales de concentración.

Por esto los diseños óptimos y sus métodos de fabricación tienen un impacto directo en el desempeño de las celdas. En algunos casos se ha reportado un 50 % de incremento de la potencia de salida solamente desarrollando una distribución apropiada de los canales de flujo de gases [32].

Los canales de flujo de fluidos son típicamente rectangulares en la sección transversal, aunque se han evaluado otras configuraciones como trapezoidal, triangular, semicircular, y otras. Las dimensiones de la profundidad como el ancho de los canales tiene un rango que va entre 1 y 2 mm, como límites bajos para una pérdida de presión debida a la fricción razonable. El método más usual de fabricación de canales requiere de grabado o fresado del diseño en la superficie de la placa.

Disminuir el ancho de la sección que se pone en contacto con la capa difusora de gases, "ancho de costilla" o "tierra", incrementa la concentración de H_2 en contacto con la capa catalítica, las secciones triangulares y semiesféricas pueden llegar a presentar anchos de tierra cercanos a cero. Sin embargo en la práctica estas sugerencias de diseño tienen ciertas limitaciones, por ejemplo una sección triangular con

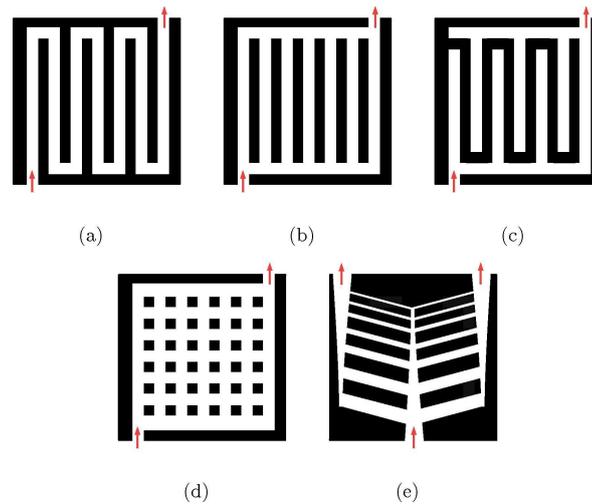


Figura 2.4: Configuraciones más habituales de canales. a)serpentín , b)paralelos, c)interdigitados, d)tipo pin, e)bio-inspirados [33].

prácticamente cero ancho de tierra puede fácilmente fracturar la MEA a las elevadas presiones de contacto que impiden la colección de corriente eléctrica[30, 33].

Así como con las configuraciones geométricas del perfil de los canales de flujo, los desarrollos de celdas de combustible han utilizado una variedad de diseños de configuración de canales de flujo [32–40], en su mayoría coinciden en que se pueden agrupar en:

- Canales paralelos (figura 2.4 a)
- Canales serpentín (figura 2.4 b)
- Canales interdigitados (figura 2.4 c)
- Canales tipo pin (figura 2.4 d)
- Diseños de canales de bio-inspirados. (figura 2.4 e)

A rasgos generales el diseño serpentín e interdigitado exhiben una mejor razón de evacuación de líquido sobre los diseños de canales paralelos. En los canales interdigitados se ejercen grandes fuerzas de convección, que aumentan la difusión de los reactivos al interior de la capa catalítica y facilita la remoción de agua de la capa difusora de gases. Sin embargo la membrana no se mantiene bien hidratada, debido al aumento en la remoción de agua, lo que causa problemas de degradación. Por otro lado, múltiples canales en serpentín con canales angostos y costillas exhiben una hidratación uniforme de la membrana comparado con los diseños interdigitados. A pesar de ello, ambos requieren elevados costos de manufactura y bombeo en el suministro de gases. En el caso del simple diseño de canales paralelos, poseen un bajo costo de producción, pero no son de uso común en la industria, debido a

su baja remoción de agua y mala distribución de reactivos. El desempeño de los canales paralelos puede incrementarse modificando la configuración de los colectores, insertando una resistencia en el ingreso del diseño, también se ha mejorado el desempeño insertando una resistencia en el ingreso de los canales, esto mejora la resistencia al flujo aumentando el rendimiento haciéndolo comparable con los canales en serpentin. El rendimiento de canales paralelos puede superar el de los otros aumentando las velocidades de gases. La distribución uniforme de los reactivos en las celdas de combustibles podría producir un mejor rendimiento, el límite de corriente queda sujeto al menor suministro de gases. El colector y la distribución en la celda juegan un importante rol en la distribución uniforme de los reactivos. Durante la distribución no-uniforme de reactivos ocurre inanición de gases, lo que lleva a un incremento del potencial de la celda y promueve la corrosión del carbón y la pérdida de platino en la capa catalítica. Esto causa la disminución irreversible del rendimiento de la celda y de su vida útil hasta la degradación. En consecuencia, deben evitarse las condiciones de inanición en las PEMFC asegurando condiciones de operación y diseños geométricos óptimos para promover la distribución uniforme de agua y gases. Para reducir la falta de reactivos en una pila de combustible, un distribuidor múltiple con anchos más grandes pueden mejorar la distribución de reactivos porque una mayor caída de presión en el canal y una menor caída de presión en el colector mejoran la distribución de reactivos en las celdas.

En el campo del modelado también se ha incurrido en múltiples sistemas de canales realizado diferentes estudios, modificando las superficies de los canales con picos o elevaciones [38], incorporando deflectores [33] o pendientes internas [34] con el fin de favorecer la distribución de los gases al interior de la capa difusora de gases.

2.2.2. Capa Difusora de Gases

La capa difusora de gases (GDL por su sigla en inglés) consiste en una zona porosa que facilita la distribución adecuada de los gases y el agua, entre la capa catalítica y los canales de distribución. El material que compone esta capa debe poseer buenas propiedades de transferencia térmica y eléctrica para facilitar el paso de electrones y disipar los focos de temperatura que puedan producirse durante la reacción.

Algunas de las características y funciones de GDL informadas para una PEMFC se listan a continuación [41]:

- Hidrofobicidad e hidrofilia, para el manejo del agua.
- Distribución de los tamaños de poros y difusión de gases, para el transporte de reactivos.

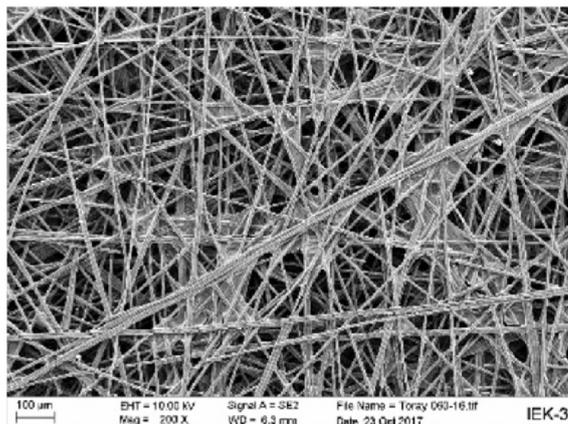
- Conductividad térmica, para transportar el calor fuera de la celda.
- Conductividad eléctrica, transporte de electrones desde y hacia la CL.
- Resistencia mecánica, para soportar las presiones de ensamblado sin perder su funcionamiento.
- Resistencia química, para aumentar el tiempo de vida evitando la corrosión.

Habitualmente la GDL se construye de algún material carbonoso como papel de carbón o tela de carbón (figura 2.5), por sus propiedades: espesores de entre 0,2 a 0,4 mm, elevada porosidad (poros suelen ser mayores a 0,5 nm); resistencia eléctrica baja, lo que resulta en una pérdida óhmica aceptable; buena resistencia a la corrosión; y menor costo que otros materiales, como esponjas metálicas [42].

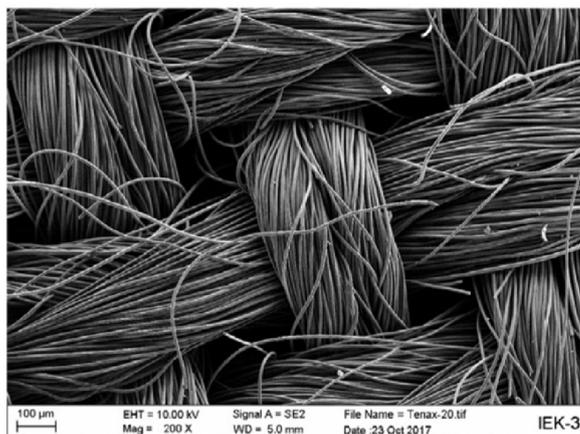
La GDL debe ser además hidrófoba para evitar que los poros que la constituyen sean inundados por el agua, ya que esto impide la difusión de los gases al sitio catalítico, por lo que se concibe como el principal mecanismo que limita la generación de corriente en esta capa. Por ello, por lo general, al material carbonoso se lo somete a un proceso de hidrofobizado con politetrafluoretileno (PTFE), que es un agente plástico hidrófobo. Se ha demostrado que el tratamiento con PTFE es fundamental para mejorar la evacuación del agua, permitiendo un mejor transporte de masa [43]. Sin embargo, dado que el PTFE aumenta la resistencia óhmica, su empleo no puede ser excesivo. Una posible explicación es que el contenido de PTFE afecta la porosidad de la GDL, de modo que un aumento del contenido de PTFE provoca una disminución de la porosidad total. Se alcanzan valores óptimos con 20 % en volumen de PTFE en la GDL. Sin embargo, la disminución de la porosidad de GDL podría provocar puntos calientes, lo que aceleraría la deshidratación y deformación de la membrana [44].

Para el desarrollo de la GDL se han estudiado varios materiales carbonosos como posibles candidatos, tales como negro de carbono y grafitos para formar materiales compuestos, evaluando la mejora en el desempeño de la celda.

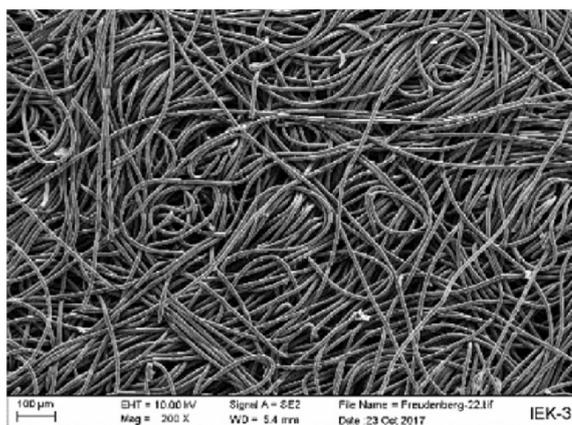
Cuando se piensa en el rendimiento general de la GDL, la distribución del tamaño de los poros y la porosidad de los componentes son importantes ya que la porosidad adecuada aumenta el transporte masivo, reduce la saturación de agua y mejora la densidad de corriente límite. Sin embargo si la porosidad es muy elevada, con poros demasiado grandes, puede provocar una disminución de la conductividad electrónica del plano pasante y reducir el la resistencia mecánica. La gestión del agua dentro de la celda de combustible requiere una porosidad y una distribución del tamaño de poro adecuadas, ya que esta última puede deteriorar las residencias de la GDL [41].



(a) Carbon paper



(b) Carbon cloth



(c) Carbon felt

Figura 2.5: Micrografía obtenida por Qiu et al. [42] de diferentes materiales carbonosos utilizados en GDL. a) papel de carbón. b) tela de carbón, c) fieltro.

La tensión de compresión es un factor que puede producir cambios en la estructura de la GDL reduciendo su espesor, la conductividad eléctrica, la permeabilidad y afectar los poros. Los cambios de morfología microestructural dentro de la celda de combustible pueden afectar a las fibras e impactar regularmente en el revestimiento de PTFE [45].

Los principales fenómenos que condicionan el transporte en la GDL son la convección y la difusión. Estos mecanismos se ven afectados por la estructura porosa, por lo que suele realizarse la corrección en los coeficientes de difusión, calculando el coeficiente de difusión efectivo en función de la porosidad y la tortuosidad. Una de las correcciones más utilizadas es la correlación de Bruggeman [46], que se presenta en el capítulo 3 que se centra en los modelos de celda.

2.2.3. Capa Catalítica

Para favorecer las reacciones electroquímicas que se producen en la celda de combustible se utilizan catalizadores, los cuales participan en la reacción favoreciendo el proceso global pero finalmente no se consumen. El catalizador, generalmente Pt, disocia la molécula de hidrógeno en dos átomos de hidrógeno, que se adsorben sobre dos sitios del catalizador. Posteriormente, se produce la liberación de un electrón de cada uno de los átomos dando lugar a la formación del ion hidrógeno H^+ .

La estructura de la capa activa o capa catalítica (CL por su sigla en inglés) juega un papel importante en las celdas de combustible PEM, ya que proporciona los canales entre poros para que los gases lleguen a los sitios de catálisis, forma el contacto eléctrico que siguen los electrones para salir o entrar en el electrodo y conforma también el medio iónico que necesitan los protones para ingresar a la membrana. De este modo, en la capa activa se encuentran presentes las tres interfaces: gas/catalizador, electrolito/catalizador y carbón/catalizador como sitios de reacción figura 2.6. Las partículas de Pt, el electrolito y el gas reactivo forman una región de tres fases en la cual tiene lugar la reacción electroquímica. El gas reactivo es transportado desde la capa difusora de gases por las regiones hidrofóbicas del electrodo y difunde transversalmente a través del electrolito hasta las partículas del catalizador.

Ambos electrodos, ánodo y cátodo, son estructuras porosas delgadas (del orden de los 1×10^{-5} m) que consisten en una mezcla de nanopartículas catalizadoras dispersadas en partículas de carbón, que se encuentran en contacto íntimo con el electrolito polimérico.

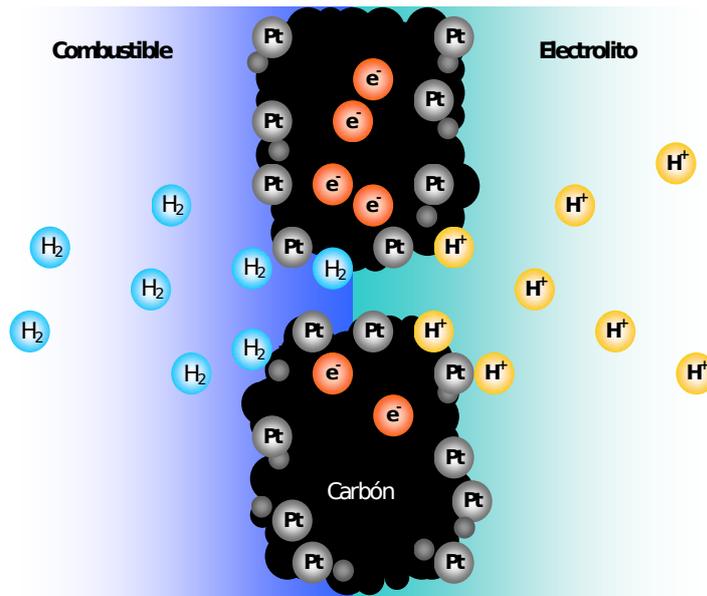


Figura 2.6: Esquema de las partículas de catalizador en la zona de triple fase[2]

2.2.4. Membrana de Intercambio Protónico

La membrana de intercambio de protones es el corazón, lo que da el nombre, a las PEMFC. Cumple la función de electrolito, por lo que los electrodos se encuentran íntimamente unidos a esta. Consiste en un polímero que cumple una doble tarea, como barrera física para evitar la mezcla de gases de alimentación y como conductora de protones para promover la reacción electroquímica. Para aplicaciones en celdas de combustible PEM es fundamental que las membranas de intercambio protónico posean [47]:

- Conducción protónica, permitiendo solamente la conducción de iones positivos.
- Aislamiento eléctrico, para evitar el paso de electrones.
- Impermeabilidad a los gases oxidante y combustible.
- Resistencia química, térmica y mecánica frente a las condiciones de uso.

En general, las membranas típicas conductoras de protones para aplicación en celdas de combustible constituyen un sistema de dos fases. Existe una fase principal polimérica hidrofóbica que cumple funciones de esqueleto de la membrana y da consistencia, y una segunda fase hidrofílica, dispersa en la primera, que contiene los grupos iónicos y es la responsable de la conductividad protónica. Estos polímeros son llamados generalmente "ionómeros". Ésta separación de fases, se plantea como

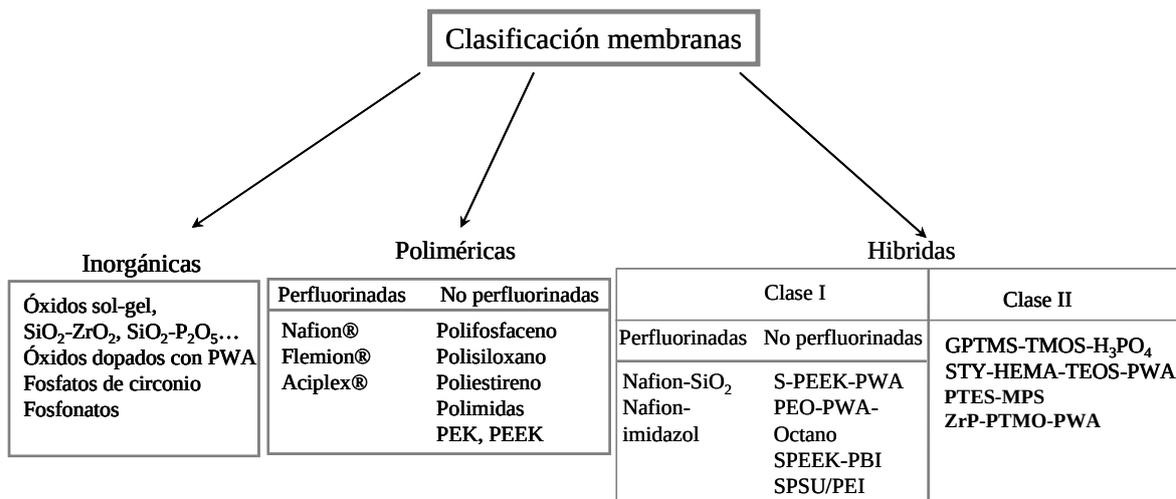


Figura 2.7: Clasificación de las membranas para celdas de combustible en función de su estructura [47].

una estructura de micelas inversas formando canales cilíndricos llenos de agua con un diámetro de aproximadamente 2,5 nm [48].

La conductividad protónica, depende de la densidad y distribución de los grupos iónicos, así como de su acidez y el grado de hidratación, entre otros. Así como la penetración de gases y la estabilidad mecánica dependen del contenido de agua. En general, a mayor contenido de agua, la conductividad protónica aumentará, la penetración del gas disminuirá; mientras que las propiedades mecánicas tienen una dependencia variable acorde al tipo de membrana, por lo que es fundamental el adecuado manejo del agua al interior de la celda.

Existen diferentes tipos de membranas que han sido estudiadas, en la figura 2.7 se presenta una clasificación de las membranas en función de su estructura [47].

En el mercado existe gran variedad de membranas disponibles, de diferentes espesores y propiedades. Para el caso de celdas de combustible de baja temperatura probablemente las membranas más difundidas y utilizadas sean las membranas Nafion® de la compañía DuPont, estas se encuentran muy estudiadas y utilizadas como electrolitos en celdas PEM.

El Nafion® se compone de una estructura básica de politetrafluoretileno (PTFE), que actúa como “columna vertebral” flexible, es químicamente inerte en ambientes oxidantes y reductores e hidrofóbica. Es un polímero sintético de la familia del teflón, al que se le han añadido grupos perfluorovinil éter con grupos sulfonados, es decir que contiene el grupo funcional -SO₃H. La estructura del Nafion® está integrada por una fase conformada por cadenas de fluorocarbono (C-F), en cada una de las cuales hay un grupo sulfónico (-SO₃H) que es fijo y permanece ligado a la misma, que se encuentra sujeto a la estructura y posee cierta atracción a los H⁺, lo que

facilita la movilidad de estos. Estos grupos absorben gran cantidad de agua, actuando como regiones hidrofílicas hidratadas y se comportan como soluciones ácidas diluidas, por lo que la membrana debe estar bien hidratada para que exista un apreciable intercambio iónico de (H^+). Esto confiere a la membrana una mayor durabilidad, evita que se degrade fácilmente y la conductividad protónica que permite su utilización en las celdas de combustible por largos períodos de funcionamiento[3].

En la figura 2.8 se muestra un ejemplo de la estructura de la membrana donde se puede diferenciar el esqueleto polimérico con los respectivos grupos funcionales ácidos y su interacción con el agua.

La tabla que se muestra en la figura 2.9 exhibe diferentes presentaciones comerciales de membranas Nafion[®] y sus propiedades asociadas. Estas tienen relación con la respuesta de la membrana. Las membranas más delgadas garantizan mayor conductividad de iones, pero son menos resistentes mecánicamente.

Los fenómenos de transporte implicados en la membrana son:

- El transporte de protones, tiene lugar por medio de 3 mecanismos.
- El transporte de agua, se produce por difusión y por arrastre electro-osmótico.
- El crossover de gases (O_2 e H_2), fenómeno indeseado, pero en ciertas situaciones se produce y no puede dejar de ser considerado.

Para poder describir el transporte en la membrana primero cabe recordar que sus propiedades son relativas al nivel de hidratación de la membrana y la composición química de la misma, como queda en evidencia en la tabla de la figura 2.9. El nivel de absorción de agua del ionómero (λ) se entiende como el número de moléculas de agua por grupo $-SO_3^-$. En una membrana bien hidratada podría llegar a un valor de 20 moléculas por grupo $-SO_3^-$. La concentración de agua al interior del ionómero (c_{H_2O} , $kmolm^{-3}$) puede correlacionarse con el nivel de contenido de agua mediante la ecuación [3].

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{mem}} c_{H_2O} \quad (2.28)$$

Donde ρ_{mem} es la densidad de la membrana seca y EW es el peso equivalente del ionómero.

Recordando la estructura del Nafion[®], cuanto más SO_3^- posea mayor será la conductividad protónica, a la vez que a mayor contenido de agua menor atracción sufren los H^+ a los SO_3^- , facilitando el transporte de protones. Hay espacios rodeados por la cadena polimérica, de escala nanométrica, donde el agua puede ser absorbida. Cabe aclarar que el tamaño de estos espacios aumenta al aumentar el contenido de agua. Cuando se encuentra un contenido bajo de agua en membrana,

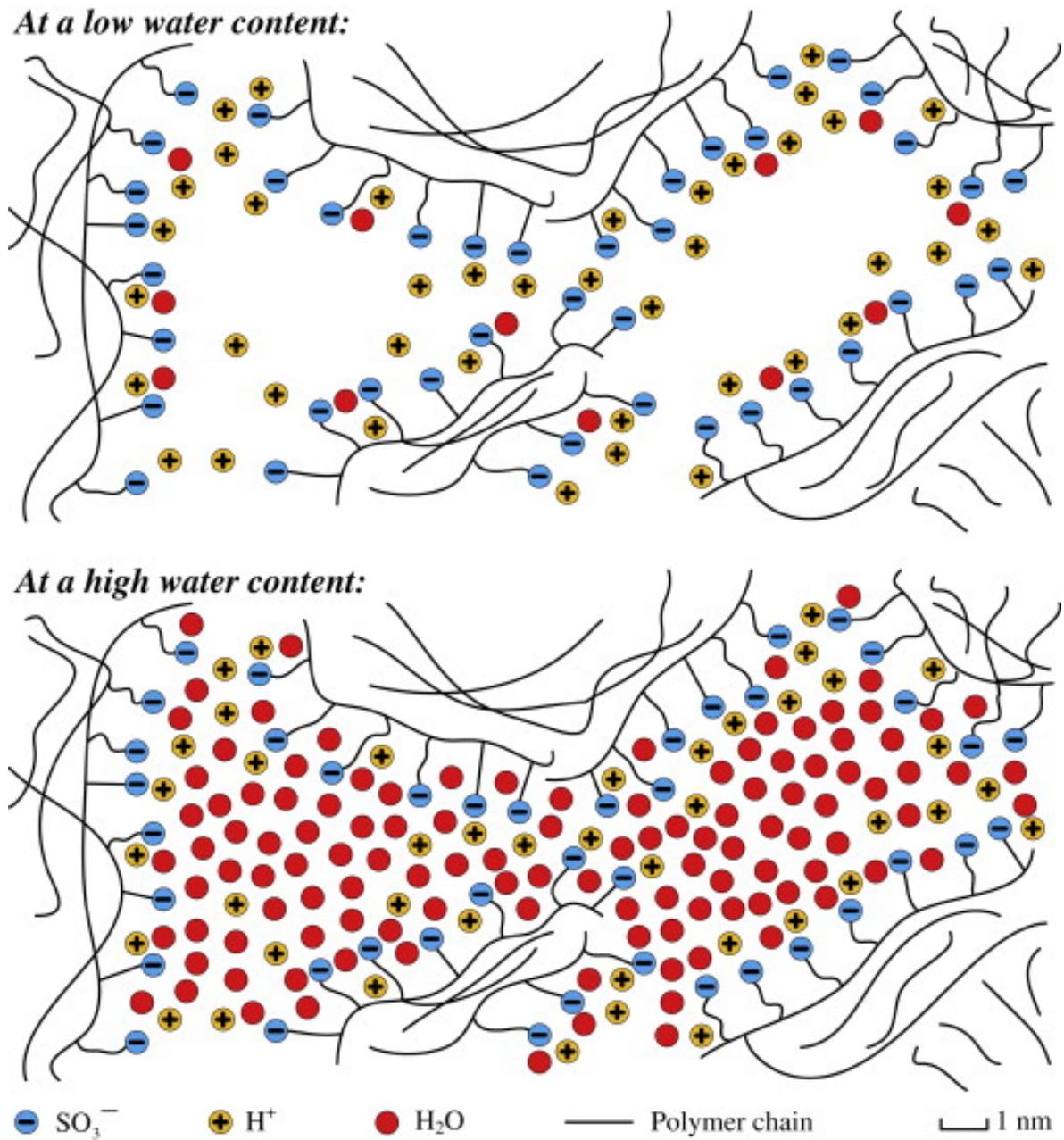


Figura 2.8: Estructura polimérica con los grupos funcionales expuestos. a) sin agua, b) con agua presente Jiao y Li [3].

Membrane Type		Nafion HP	Nafion 211	Nafion XL	Nafion 212	Nafion 115	Nafion 117	Nafion 1110
Thickness, Micrometer (mil)		22 (0.8)	25.4 (1)	27.5 (1.1)	50.8 (2)	127 (5)	183 (7)	254 (10)
Basis Weight, g/m ²		43.5	50	55	100	250	360	500
Tensile Modulus, MPa (kpsi)**							249 (36)	
Tensile Strength, maximum, MPa (kpsi)**	MD	38 (5.5)	23 (3.3)	45 (6.5)	32 (4.6)		43 (6.2)	
	TD	41 (5.9)	28 (4.1)	40 (5.8)	32 (4.6)		32 (4.6)	
Elongation at Break, %**	MD	182	252	200	343		225	
	TD	89	311	185	352		310	
Tear Resistance - Initial, g/mm**	MD						6000	
	TD						6000	
Tear Resistance - Propagating, g/mm**	MD						>100	
	TD						>150	
Specific Gravity			1.97		1.97		1.98	
Conductivity, mS/cm	In-Plane	72		72				
	Through-Plane	50.5		50.5				
Available Acid Capacity, meq/g			0.92 min		0.92 min		0.90 min	
Total Acid Capacity, meq/g			0.95 to 1.01		0.95 to 1.01		0.95 to 1.01	
Water Content, % Water		5.0 ± 3.0%	5.0 ± 3.0%	5.0 ± 3.0%	5.0 ± 3.0%		5	
Water Uptake, % Water		50.0 ± 5.0%	50.0 ± 5.0%	50.0 ± 5.0%	50.0 ± 5.0%		38	
Thickness % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C)							10%	
Thickness % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C)							14%	
Linear Expansion, % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C)		1% to 5%	10%	1% to 5%	10%		10%	
Linear Expansion, % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C)		3% to 11%	15%	3% to 11%	15%		15%	

* MD - machine direction, TD - transverse direction

** Specifications performed at 50% RH, 23 °C

Figura 2.9: Diferentes presentaciones comerciales de membranas Nafion[®] con sus características [49].

esta se encuentra de alguna manera ligada a los lados de la cadena y se encuentra fuertemente unida a los sitios cargados, como se esquematiza en la figura 2.10. En este panorama el transporte protónico se lleva a cabo de sitio cargado a sitio cargado directamente, como la conducción en medio sólido. Las cadenas poliméricas laterales pueden “vibrar” con cierta libertad, esto reduce las distancias entre sitios cargados para el transporte de H⁺. Cuando ingresa un H⁺ a la cadena este atrae los sitios cargados negativamente, se produce la vibración, donde el H⁺ puede pasar al otro -SO₃⁻. La flexibilidad en la cadena explica porque la membrana tiene mayor conductividad protónica que otros sólidos, como las cerámicas. Cuando el contenido de agua es mayor podemos encontrar dos mecanismos de transferencia de protones simultáneos. La difusión vehicular, figura 2.11a), donde el H⁺ se encuentra formando un ión con una o más moléculas de agua (H₃O⁺, H₅O₂⁺) y estos iones difunden por gradiente de concentración de cargas. La difusión de estos cationes se puede ver retardada por la atracción a otras moléculas de agua. Si la cantidad de agua es suficiente para conectar las cadenas laterales del polímero los protones pueden transferirse directamente de una molécula de agua a otra, en este caso las moléculas de agua son esencialmente sitios cargados. Este mecanismo de transferencia se llama difusión estructural (mecanismo de hopping o mecanismo de Grotthuss), figura 2.11b). En estas transferencias pueden formarse hidronios (H₃O⁺), zundel-ion (H₅O₂⁺) o eigen-ion (H₉O₄⁺). Las transformaciones entre estos cationes son causadas por procesos de formación y ruptura de enlaces con el hidrógeno, lo que resulta en el transporte de protones. Se ha notificado que la difusión vehicular depende

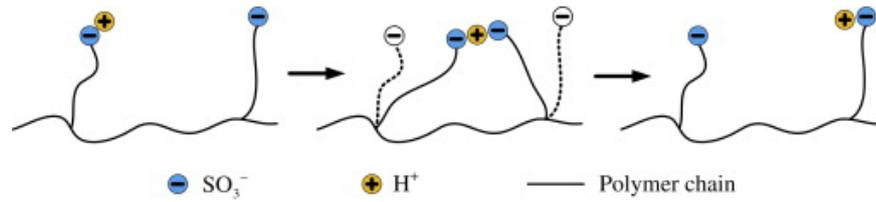


Figura 2.10: Esquema del transporte directo de protones entre los polímeros de la cadena de Nafion [3].

del coeficiente de difusión del agua en la membrana, el cual depende del contenido de agua y de la temperatura. El mecanismo de Grotthuss toma lugar cuando la cantidad de agua en la membrana es suficiente para formar una red entre los sitios cargados. Si no hay agua en la membrana la conducción es directa entre sitios cargados y muy pobre. Si se encuentra hidratada por debajo del umbral de percolación, el transporte protónico es dominado por la difusión vehicular. En caso de aumentos superiores al umbral se presentan los fenómenos de difusión vehicular y mecanismos de hopping como dominantes y recién a partir de un valor de superior a 13 el mecanismo de hopping domina por encima de los otros fenómenos.

Generalmente la conductividad de protones en los ionómeros sigue la ley de Arrhenius. Para el caso del Nafion[®] se ha llegado a una modificación empírica de la ecuación de Arrhenius propuesta por Springer[50].

$$K_{ion} = (0,5139\lambda - 0,326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303,15} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.29)$$

La difusión de agua se da usualmente del cátodo al ánodo, ya que el agua se produce en el cátodo. El flujo de agua por difusión en la membrana se promueve por el gradiente de concentración

$$J_{mw,dif} = -D_{mw} \nabla c_{mw} = -\frac{\rho_{mem}}{EW} D_{mw} \nabla \lambda_{nf} \quad (2.30)$$

Donde:

- D_{mw} [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] es el coeficiente de difusión del agua de membrana,
- c_{mw} [$\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] es la concentración del agua en la membrana,
- ρ_{mem} [kg m^{-3}] es la densidad de la membrana seca
- EW [kg kmol^{-1}] es el peso equivalente.

El contenido de agua varía en la membrana debido a diversos factores. Posiblemente el hecho más importante sea que los H^+ que viajan a través de los poros del

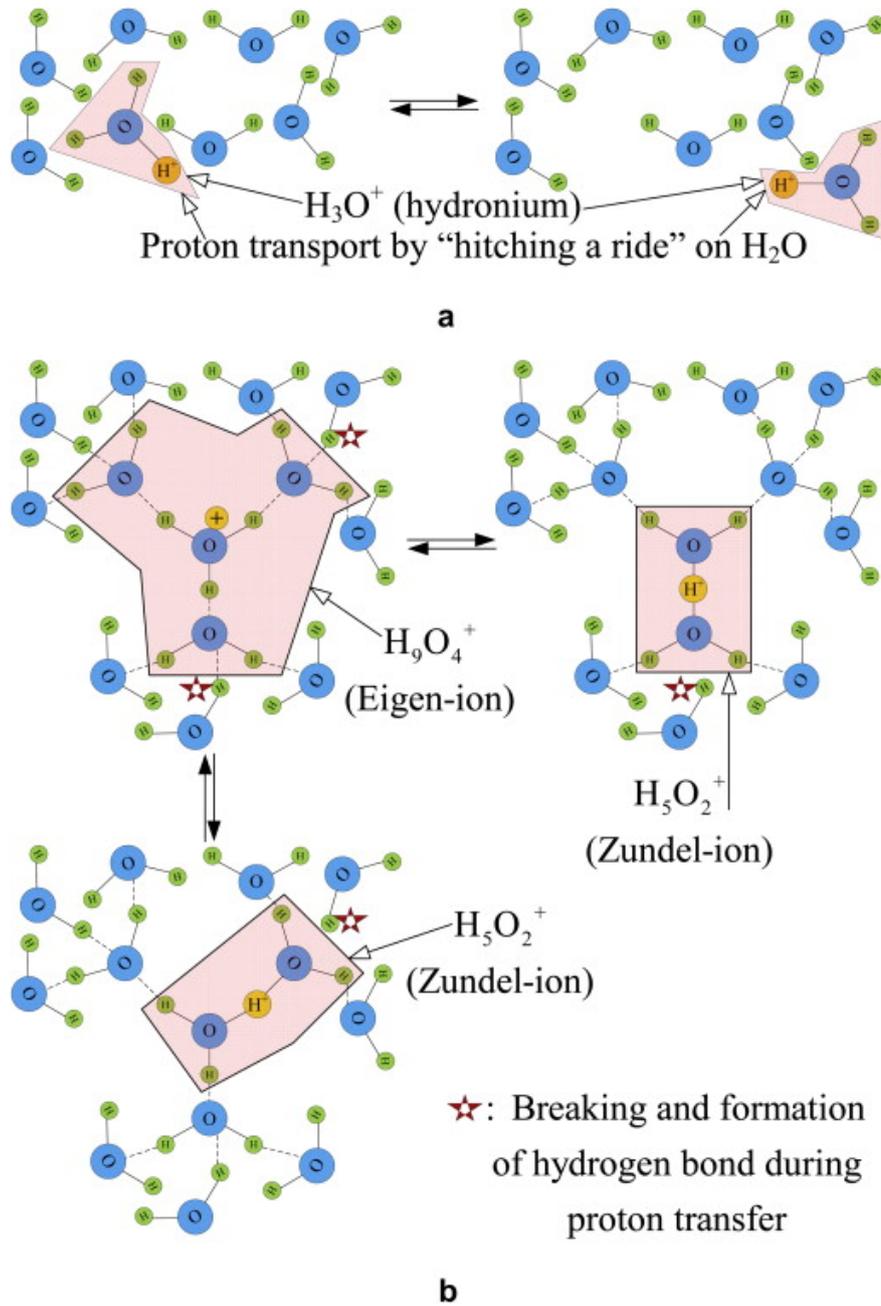


Figura 2.11: Transporte esquemático de protones en agua. a) Mecanismo vehicular, cada protón se encuentra vinculado a una molécula de agua que se desplaza; b) Mecanismo de hopping, se realiza una transferencia de cargas dentro de grandes iones conformados por un conjunto de moléculas de agua con un protón en exceso [3].

Nafion[®] arrastran moléculas de agua durante el arrastre electro-osmótico.

$$J_{nmw,EOD} = n_d \frac{I_{ion}}{F} \quad (2.31)$$

Por simplicidad es más sencillo definir el coeficiente de arrastre electro-osmótico (Electro osmotic drag, EOD), n_d , en términos del número de moléculas de agua por protón. En otras palabras, es el ratio de mol de agua por mol de H⁺ transportados a través de la membrana en ausencia de gradientes de presión y concentración. Las estimaciones más utilizadas son:

$$n_d = \frac{2,5\lambda}{22} \quad (2.32)$$

$$n_d = \begin{cases} 1 & \lambda \leq 14 \\ 0,1875\lambda - 1,625 & 15 \leq \lambda \end{cases} \quad (2.33)$$

Otro mecanismo de transporte es la permeación hidráulica que implica el flujo de agua asociado al gradiente de presión,

$$J_{nmw,hyd} = -c_{nmw} \frac{K_{nmw}}{\mu_{nmw}} \nabla p_{nmw} = -\lambda_{nf} \frac{\rho_{mem}}{EW} \frac{K_{nmw}}{\mu_{lq}} \nabla p_{nmw} \quad (2.34)$$

Donde,

- K_{nmw} es la permeabilidad del agua en el ionómero;
- c_{nmw} es la concentración de agua en el ionómero;
- μ_{nmw} es la viscosidad dinámica;
- p_{nmw} es la presión del agua a cada lado del ionómero.

Este último es un fenómeno poco acusado, ya que se evitan grandes gradientes de presión a través de la membrana para evitar roturas mecánicas en la misma.

El transporte de reactivos gaseosos tiene sus conflictos, ya que por un lado la membrana debe mantener bajos coeficientes de difusión para mantener separados el combustible del oxidante, y evitar pérdidas de eficiencia por crossover, que consiste en el de los gases reactivos a través de la membrana, cuya reacción no produce corriente electrónica. Por el otro lado la reacción electroquímica que produce generación de energía eléctrica es heterogénea, ocurre en la superficie del catalizador, que está rodeado por ionómero. Para que se produzca la conducción de los H⁺ los gases de reacción deben difundir a través del ionómero y llegar a los sitios catalíticos, por lo tanto es crucial optimizar la fracción de ionómero en la capa catalítica,

para asegurar una alta conductividad de H^+ y mantener elevado el transporte de reactivos.

Capítulo 3

Modelos

En el presente capítulo se realiza un breve estado del arte sobre el modelado de celdas de combustible tipo PEM. Se presenta la herramienta CFD de modelado utilizada en la resolución de los modelos. Luego se desarrollan los modelos utilizados durante esta tesis y la malla utilizada en las geometrías empleadas en cada modelo.

El modelado fue progresivo, comenzando por un modelo de media celda en el que solo contempla los canales de distribución, la capa difusora de gases y la capa catalítica del lado del cátodo y se estudian diferentes geometrías de canales con variación en algunos parámetros operativos. Luego se amplía el modelo que representa la celda completa, donde se estudia el perfil de un monocal de la celda y su impacto en el desempeño de la celda completa. Por último se presenta un modelo que incorpora mayor detalle para analizar fenómenos relacionados con el equilibrio agua/vapor en los poros y su efecto en el desempeño de la celda.

3.1. Modelos computacionales para celdas de combustible tipo PEM

Como mencionamos previamente las celdas de combustible son dispositivos prometedores para avanzar en la transición energética, sin embargo, el costo y la durabilidad de los sistemas PEMFC siguen siendo las principales barreras para su comercialización y penetración en el mercado [51]. El rendimiento global de una PEMFC depende de la contribución de todos sus componentes, es por esto que en las últimas décadas se han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de cada elemento, para comprender el comportamiento de los fenómenos individuales de cada uno de ellos y del conjunto del sistema PEMFC. Para esto el modelado constituye una herramienta fundamental, ya que por un lado brinda comprensión sobre los fenómenos internos de la celda y por otro lado podemos pronosticar el funcionamiento

de las mismas. Un modelado adecuado de los fenómenos básicos que tienen lugar en las PEMFC sigue siendo de interés [6].

De acuerdo con Ziegler [52] los modelos matemáticos de pilas de combustible son útiles para:

- Aumentar la comprensión de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la celda de combustible, lo que permite a los investigadores obtener información valiosa. Varios procesos tienen lugar simultáneamente en una celda de combustible, como el transporte de masa y calor, junto con reacciones electroquímicas. A través de modelos es posible estudiar los detalles de estos procesos, incluso si no es posible la detección experimental equivalente;
- Probar o refutar conjeturas: implementar un modelo matemático mediante el uso de computadoras. Es necesario asumir un conjunto de hipótesis, sin embargo, solo algunas de ellas pueden validarse mediante una comparación experimental. La comparación con los resultados de las mediciones de laboratorio es un componente importante para indicar si un modelo es completo o coherente con la realidad;
- Análisis de mecanismos irreversibles: para lograr una eficiencia óptima en un proceso de conversión de energía es necesario utilizar componentes optimizados, es decir, el diseño de componentes y sistemas de una celda de combustible toma prestada de la herramienta computacional la velocidad de las pruebas numéricas, minimizando el costo final. Los diferentes mecanismos de pérdida de energía no podrían describirse en detalle si no fuera por modelos matemáticos y computacionales.
- A través de mediciones cuantitativas de los potenciales de la celda, los investigadores de esta área pueden realizar modificaciones para reducir estas pérdidas, acercando aún más el proyecto al resultado esperado;
- Cálculo de distribuciones de variables y parametrización: mediante el estudio de diferentes variables inherentes a los procesos físico-químicos, como la concentración de gases, la determinación de presiones en diferentes interfaces, permite proponer mejoras en relación al funcionamiento de las pilas de combustible;
- Caracterización de componentes: las técnicas de simulación computacional permiten el uso de diseños alternativos o incluso estructuras innovadoras del conjunto que conforma el dispositivo de celda de combustible. En particular, la

prueba numérica de diseños para la distribución de gases en placas de distribución es objeto de varios estudios numéricos, aumentando el área de contacto de los gases con la capa catalítica, manteniendo el contacto eléctrico esencial para el transporte de electrones y la estructura que sustenta la física del dispositivo de celda de combustible;

- Análisis de la estabilidad de las celdas en funcionamiento: con el uso de modelos transitorios es posible estudiar las condiciones necesarias para el funcionamiento estable de la celda de combustible, por ejemplo, manteniendo la humedad en niveles razonables, o la temperatura en un rango de operación que previene la deshumidificación de la membrana

Desde la década del '90 se vienen desarrollando modelos analíticos para el estudio de los sistemas de celda de combustible. Springer et al. [50] y Bernardi y Verbrugge [53], desarrollaron los primeros modelos 0D y 1D, isotérmicos y estacionarios de una celda completa. Diez años después se desarrollaron modelos 2D y 3D [54] de una celda completa, donde se buscó principalmente investigar el comportamiento del agua y la temperatura al interior de las celdas. Debido al continuo incremento en el poder computacional, simulaciones de Dinámica de Fluidos Computacional en tres dimensiones (3D-CFD) fueron aplicadas con éxito a las investigaciones en celdas de combustibles en los últimos años [55]. Las simulaciones CFD ofrecen la posibilidad de analizar efectos que ocurren al interior de la celda de combustible con alta resolución espacial, como la distribución de agua, la concentración local de las especies y la distribución de corriente eléctrica en la celda. Sin embargo, el resultado de un modelo CFD típico depende, en gran medida, de la disponibilidad de gran cantidad de datos de las propiedades del material, que generalmente se desconocen. La porosidad y tortuosidad de la GDL o la densidad de corriente de intercambio catódico en la capa del catalizador son solo ejemplos arbitrarios para aclarar que este es un desafío presente [55].

La gestión del agua es de vital importancia para lograr el máximo rendimiento y durabilidad de los PEMFC. Liso et al. [56] desarrollaron un modelo de dimensión cero para tratar la gestión del agua en una PEMFC, sin considerar los flujos convectivos de las especies y sin computar el flujo de agua líquida. En particular, este problema afecta principalmente el lado catódico de una PEMFC, ya que existe generación y transporte de agua a través de la membrana y, en consecuencia, la pérdida del área efectiva de la misma. Mientras que el alto contenido de agua promueve la condensación de agua líquida, lo que genera inundaciones de la GDL y, en consecuencia, la reducción del área de flujo de gas y el bloqueo de los sitios activos en la CL. Pasaogullari y Wang [57] analizaron el efecto de inundación y desarrollaron

una determinación analítica de la densidad de corriente necesaria para la formación de agua líquida en el lado catódico de una PEMFC, suponiendo un coeficiente de transferencia de una masa convectiva para el transporte de agua en la interfase GDL-canal y solo transporte difusivo en la GDL. Costamagna [58] trabajó en un modelo 3D que se ha integrado numéricamente a través de un método de relajación acoplado a diferencias finitas, sin considerar la dinámica de fluidos para la fase líquida de agua. Benziger et al. [59] se han centrado en las limitaciones de transporte de masa de oxígeno en el lado del cátodo, e introducen flujos convectivos en el modelo, suponiendo que el gas esté saturado de agua en todas partes. En todos los trabajos mencionados anteriormente, se han considerado varias hipótesis para evitar tratar todos los fenómenos que tienen lugar en la PEMFC en simultáneo.

Por otro lado, los canales de flujo juegan un papel importante entre los componentes de una celda de combustible, porque realizan varias funciones esenciales que permiten al sistema mejorar la gestión del agua fundamentalmente. En la mayoría de los casos, las condiciones de operación tienen una fuerte contribución sobre la producción de agua [43]. Se obtiene una mayor densidad de potencia como resultado de una mayor densidad de corriente generada a partir de la reacción electroquímica. Generalmente, un aumento de la densidad de potencia puede comprometer la vida útil de la celda, principalmente debido al envejecimiento y degradación de la membrana de intercambio de protones [60]. Además, la mala distribución de los reactivos en los campos de flujo de PEMFC conduce a una densidad de corriente desigual o no uniforme. Esto, a su vez, genera puntos calientes localizados en el conjunto de electrodos de membrana, degradación del material y rendimiento reducido de la celda [33]. Es deseable que las velocidades de reacción, la densidad de corriente y la energía liberada se distribuyan de manera homogénea por toda la capa catalítica y la membrana.

Es bien sabido que no todos los parámetros operativos tienen el mismo impacto sobre el rendimiento del PEMFC [61]. Numerosos estudios describen las ventajas y desventajas de diferentes tipos de placas bipolares y configuraciones de canales de flujo, siendo las geometrías paralelas, serpentinas e interdigitadas las más estudiadas [34, 36–40]. Además, existen muchos trabajos donde se estudia y optimiza el impacto de la variación de diferentes parámetros relacionados con la arquitectura de las celdas para mejorar el diseño de los canales de flujo de gas [40, 62–66]. La mayoría de estos estudios consideran principalmente el campo de flujo y la distribución del reactivo como resultado [32], dando menos importancia a la generación de densidad de corriente y su distribución sobre la capa de catalizador. Esta distribución se estudia de diversas formas, aunque en general acaba expresándose como una superficie coloreada y en el mejor de los casos como una matriz de datos [67–70].

A su vez se han realizado diferentes estudios que abordan la modificación de la sección de los canales. Shimpalee y Van Zee [67] investigaron 3 modificaciones en la relación entre el ancho de los canales y el ancho de las costillas, para la sección de canales cuadrados, con flujo en forma de serpentin. Se encontró que los canales mas angostos y la costilla mas ancha obtiene una leve mejora en el desempeño para la generación de potencia, a la vez que presenta una mejor distribución de reactivos, este análisis se realizó desde el punto de vista gráfico y utilizando el rango de la densidad de corriente en la superficie de la MEA. A posteriori, Lee et al. [68] estudiaron 8 parámetros sobre la sección transversal de una celda de canales cuadrados, afectando por separado las variables del ánodo y del cátodo, y llegan a evidenciar que una altura mayor en el cátodo que en el ánodo, así como un desfase entre los canales del ánodo y el cátodo puede mejorar el rendimiento. Un estudio posterior de Ahmadi et al. [39] propuso una modificación en los canales, presentando canales simétricos, entre cátodo y ánodo, con un caso base de canales cuadrados de $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ y 3 formas trapezoidales inversas, donde se afectaba el ancho al interior del canal. Resultando una mayor generación de densidad de corriente en el caso del trapecoide inverso con menor ancho, pero se mantenía la relación ancho de canal-ancho de costilla y la altura de los canales. Recientemente Chowdhury et al. [71] realizaron una comparación de 73 casos variando el ancho de canal y en ancho de las costillas para canales cuadrados entre de $0,2\text{ mm}$ a $0,2\text{ mm}$, independientemente para el ánodo y el cátodo, llegando a la conclusión de que es mejor canales mas angostos.

Solehati et al. [72] evaluaron el impacto de los parámetros operativos claves de una pila de combustible PEM refrigerada por líquido. En dicho estudio se analizó el rendimiento, eficiencia y vida útil de la celda utilizando el calor residual para combinar calor y energía. Sezgin et al. [73] investigaron el efecto de los parámetros de diseño críticos, las velocidades de los gases de entrada (hidrógeno y aire) y la conductividad de la membrana de polímero sobre el rendimiento de una celda de combustible PEM de alta temperatura en un solo canal de flujo.

3.1.1. CFD como herramienta computacional

La Fluidodinámica computacional, o CFD – Computational Fluid Dinamic, es una rama de la mecánica de fluidos que utiliza algoritmos y métodos numéricos para resolver y analizar problemas de flujo de fluidos. Es una poderosa herramienta de cálculo utilizada en ingeniería, que permite reducir el tiempo en el desarrollo de un proyecto, minimizando sus costos. Las ecuaciones de transporte expresan principios de conservación de cantidades: masa, momento y energía.[74]

Otra ventaja de aplicar técnicas CFD es la posibilidad de estudiar sistemas cuyo

control experimental es difícil o imposible, como los sistemas de pilas de combustible en los que existe una gran cantidad de procesos bajo diversas condiciones y diferentes geometrías, y la necesidad de ejecución simultánea de las simulaciones. Aún así, es posible lograr un buen nivel de detalle en los resultados.

Para el presente trabajo se utilizó el software de modelado matemático y simulación numérica COMSOL Multiphysics[®], el cual utiliza el método de elementos finitos para la resolver las simulaciones. El método de elementos finitos es un método numérico, al igual que el método de diferencias finitas, pero a diferencia de otros es un método más general, flexible y potente para la aplicación a problemas reales que tienen físicas, geometrías, o condiciones de borde complicadas. El método parte de dividir el dominio sobre el cuál se aplican las ecuaciones diferenciales (ED) en subdominios a los cuales se le llama “elementos” y la solución de las ED se aproxima en cada uno de estos elementos utilizando funciones polinómicas de bajo nivel. Las soluciones sobre cada elemento mantienen la continuidad con los elementos vecinos ya que la función solución y las derivadas (hasta un orden elegido) son continuas en los puntos en los cuales se conectan los elementos [75, 76]. Este método, en su formulación para las ecuaciones pertinentes a la mecánica de los fluidos, es uno de los tantos que componen la CFD.

Muchas de las aplicaciones del modelado matemático en el mundo real requieren el acoplamiento de distintas físicas en un sistema de ecuaciones en derivadas parciales (EDP) lo cual se denomina como modelo multifísico. COMSOL[®] es un software diseñado expresamente para el modelado de este tipo de sistemas, permitiendo abordar el acoplamiento de los diferentes campos de la física como interfaces predefinidas de multifísica, acoplamientos predefinidos o configurando los acoplamientos ad hoc usando “inputs” de los modelos o expresiones con variables dependientes que provengan de otra interfaz física.

Para llevar adelante la simulación debe plantearse el modelo numérico, una geometría definida, definición de los procesos físicos y químicos que se modelarán, definición de la malla estructural, determinación de las condiciones de contorno e iniciales, pruebas de diferentes algoritmos (solver) para solución computacional, y finalmente , pos-procesamiento adecuado. Al revisar los parámetros utilizados y los modelos adoptados, es posible modificar algunos de estos elementos y restablecer los procedimientos de resolución de problemas [77].

COMSOL[®] cuenta con un mallador automático, donde se puede determinar el tipo de elemento a utilizar y las dimensiones máximas de arista. Se puede determinar capas limites de interacción sobre los limites de los dominios. Las mallas definidas para cada modelo se presentan a continuación de los mismos.

El modelo se considera estacionario, el programa cuenta con un resolvidor esta-

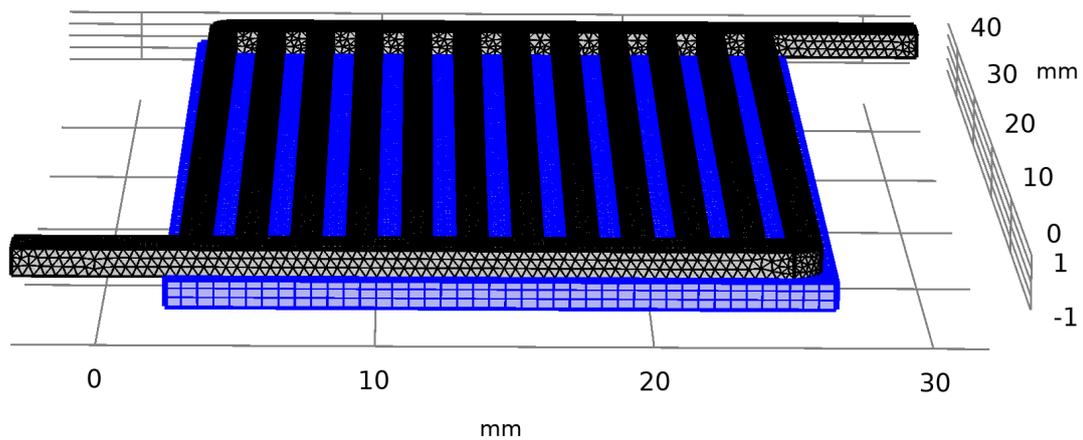


Figura 3.1: Elementos del cátodo modelados: canales de flujo (en gris), capa difusora de gases (en azul) y superficie reactiva (oculta debajo de la CDG).

cionario que utiliza una forma invariante afín del método de Newton amortiguado [?]. Al momento de resolver los algoritmos el programa cuenta con el método completamente acoplado o segregado. Por la complejidad del sistema trabajado se optó utilizar un resolvidor segregado. Este maneja los parámetros mediante un enfoque de solución segregado, permite dividir el proceso de solución en subpasos. El criterio de terminación utilizado fue la tolerancia, donde para terminar las iteraciones segregadas cuando el error relativo estimado debe ser menor que una tolerancia especificada, de 0,001 para los modelos presentados.

3.2. Modelo estacionario del cátodo

Se estructuró un primer modelo 3D de la sección del cátodo de una celda de combustible alimentada con aire, considerando los canales de flujo, la GDL y una interfaz reactiva que emula la CL, como se muestra en la figura 3.1. Al disminuir los dominios representados se disminuye el requerimiento de cálculo. Esta simplificación se encuentra justificada por diversos motivos siendo la principal que la reacción de reducción del oxígeno (RRO) se puede considerar como paso determinante de la velocidad de reacción frente a la Reacción de Oxidación del Hidrógeno (ROH), ya que esta última reacción es entre 3 y 5 órdenes de magnitud mas rápida en condiciones que similares a las empleadas en las celdas de combustible [78, 79].

Otras hipótesis consideradas para el modelo son:

- Gases con comportamiento ideal.
- Mezcla de gases ideales.
- Gases incompresibles.

- Flujo laminar y monofásico.
- Estructuras isotrópicas.
- No hay crossover de agua.
- Estado estacionario.

Las ecuaciones utilizadas se desarrollan a continuación.

3.2.1. Conservación de masa

Para la conservación de masa de la mezcla de gases se considera la ecuación de continuidad en su forma diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_g) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g) = S_m \quad (3.1)$$

Donde, ρ_g es la densidad de la mezcla gaseosa, \vec{u}_g es la velocidad, S_m es la fuente o sumidero de masa, ε es la porosidad, la cual se valúa como 1 en el canal abierto. Considerando gases ideales, la densidad de la mezcla gaseosa puede ser computada como una ecuación de estado a partir de la masa molar de la mezcla gaseosa.

$$\rho_g = \frac{pMm}{RT} \quad (3.2)$$

Donde p y T son la presión y temperatura absoluta del sistema respectivamente, R es la constante universal de los gases, Mm es la masa de la mezcla gaseosa que depende de las fracciones molares γ_i , y la masa molecular de cada especie.

$$Mm = \gamma_1 Mm_1 + \gamma_2 Mm_2 + \dots + \gamma_n Mm_n \quad (3.3)$$

3.2.2. Conservación de momento

La fuerza de gravedad y las interacciones electromagnéticas (\vec{f}) se consideran despreciables. Para el valor calculado de ρ y μ , la ecuación de momento puede ser simplificada, obteniendo la ecuación de Navier-Stokes.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \vec{u}_g) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = -\nabla p_g + \mu_g \nabla^2 \vec{u}_g + S_u \quad (3.4)$$

3.2.3. Conservación de especies

La forma diferencial de la ecuación de conservación de las especies químicas i se presenta como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \gamma_i) + \nabla \cdot (\vec{u}_g \rho_g \gamma_i) = \nabla \cdot J_i + S_i \quad (3.5)$$

Donde:

- γ_i representa la fracción molar de N_2 , O_2 , o H_2O .
- La fuente o sumidero correspondiente a cada especie i puede expresarse como:

$$S_i = \frac{\rho_g \gamma_i v_i i}{nF} \quad (3.6)$$

- J_i es el flujo correspondiente a la difusión relativa a la velocidad promedio y se expresa como:

$$J_i = D_i^{eff} \nabla (\rho_g \gamma_i) \quad (3.7)$$

El coeficiente de difusión se obtiene utilizando el coeficiente de difusión de mezcla promedio [80].

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{i,k}}} \quad (3.8)$$

Donde N es el número de componentes, $D_{i,k}$ es el coeficiente de difusión binario de Maxwell-Stefan entre especies i y k , x_k es la fracción molar correspondiente a la especie k , ω_i es el componente de la fracción de masa de i .

Para N_2 - H_2O , O_2 - N_2 y O_2 - H_2O , los coeficientes binarios de difusión son:

$$D_{N_2, H_2O} = 2,56 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{308,1 \text{ K}} \right)^{1,75} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{O_2, N_2} = 2,2 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{308,1 \text{ K}} \right)^{1,75} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{O_2, H_2O} = 2,82 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{308,1 \text{ K}} \right)^{1,75} \text{ m}^2/\text{s}$$

En la GDL, el coeficiente de difusión efectivo (ecuación 3.9) es afectado por la porosidad, cuyo efecto puede estimarse mediante la relación de Bruggeman [81].

$$D_i^{eff} = \varepsilon D_i^m \quad (3.9)$$

La conservación de especies en la GDL se expresa como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_g \gamma_i) + \nabla \cdot (\vec{u}_g \rho_g \gamma_i) = \nabla \cdot (D_i^{eff} \nabla \rho_g \gamma_i) + S_i \quad (3.10)$$

3.2.4. Conservación de carga

La conducción eléctrica a través de la GDL es modelada mediante la ley de Ohm:

$$0 = \nabla \cdot (\sigma_{gdl}^{eff} \nabla \phi_{ele}) \quad (3.11)$$

Donde ϕ_{ele} es el potencial eléctrico y σ_{gdl}^{eff} es la conductividad eléctrica efectiva, ajustada a la porosidad propia del material.

$$\sigma_{gdl}^{eff} = (1 - \varepsilon_{gdl}) \sigma_{gdl} \quad (3.12)$$

La σ_{gdl} es la conductividad eléctrica en la GDL, ε_{gdl} es la porosidad en la GDL.

3.2.5. Reacción en el cátodo

La densidad de corriente, i , se obtuvo mediante la ecuación de Butler-Volmer. En el cátodo, la cinética de la reacción electroquímica es lenta y por lo tanto el sobrepotencial de activación es mayor que el del ánodo [82]. La ecuación de Butler-Volmer simplificada resulta:

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{(2 - \alpha_c)F}{RT} \eta_c \right) - \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right) \right) \quad (3.13)$$

Donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, C_{O_2} es la concentración molar de oxígeno a nivel local, $C_{O_2,ref}$ es la concentración de referencia para la reacción, α_c es el coeficiente de transferencia de la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo, y η_c es el sobrepotencial de activación del cátodo.

El coeficiente de transferencia α_c se calcula como:

$$\alpha_c = \log_{10} \frac{RT}{A_c I} \quad (3.14)$$

Donde el sobrepotencial de la celda es:

$$\eta_c = E_{cell} - E_{rev} - R_{ohm} I \quad (3.15)$$

Donde E_{cell} es el potencial de trabajo de la celda, E_{rev} es el potencial reversible

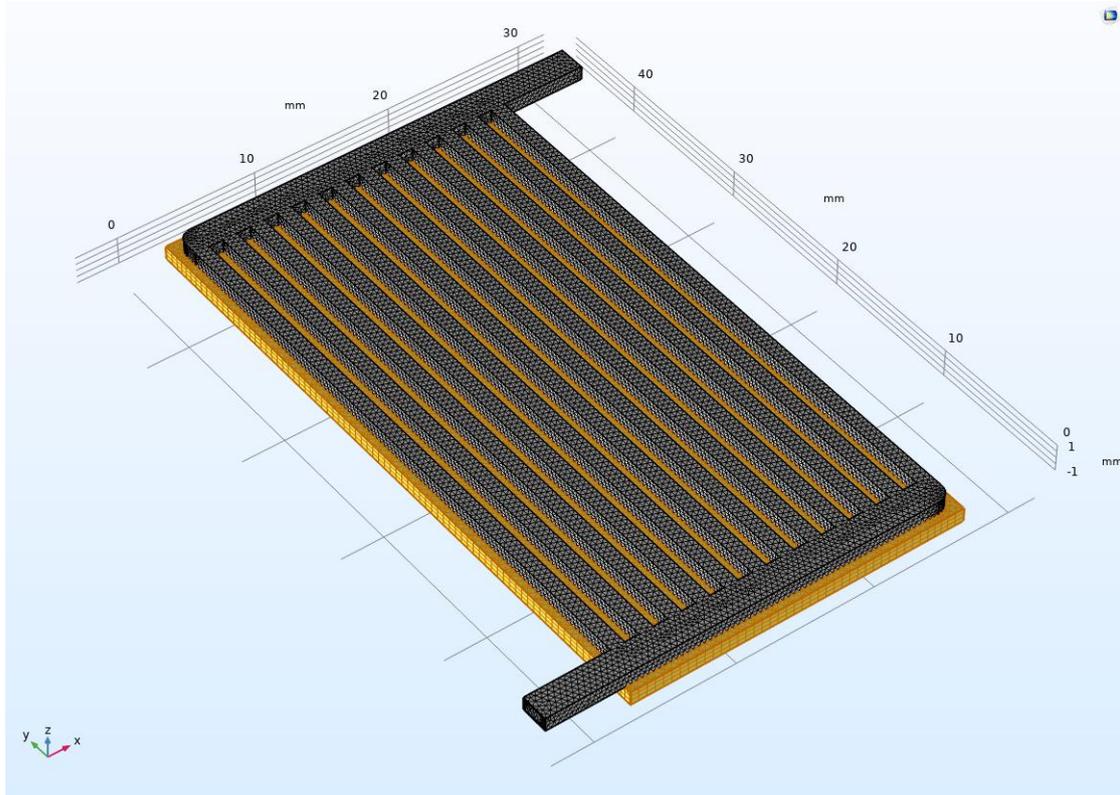


Figura 3.2: Mallado de la distribución de canales en serpentin.

de la celda y $R_{ohm}I$ es la caída de potencial debida a la resistencia eléctrica.

3.2.6. Mallado del modelo

Los mallados de las medias celdas se contruyeron a través del mallador propio del programa. Se definieron elementos tetraéricos, con aristas de entre 0,0069 y 0,040 mm, en la sección de los canales, con capas de contorno sobre las paredes donde el momento es cero. Se completó la superficie superior de la GDL con un mallado triangular y se realizo un barrido hacia la cara inferior. Se puede ver como ejemplo el mallado en la distribución de canales serpentin 3.2.

3.3. Modelo estacionario de celda completa

El paso siguiente fue desarrollar el modelo en celda completa, (figura 3.3), y en monocanal (figura 3.4) considerando las placas bipolares, donde se mecanizan los canales de distribución, las GDL, las capas catalíticas tanto del cátodo como del ánodo y la membrana de intercambio protónico. Este modelo presenta las siguientes consideraciones [69]:

- Estado estacionario.

- Isotérmico.
- Mezcla de gases ideales.
- Monofásico (solo fase gaseosa).
- Materiales isotrópicos.
- Membrana totalmente impermeable a los gases.
- Flujo de gases incomprensible y laminar.
- Alimentación del ánodo con hidrógeno humidificado.
- Alimentación del cátodo con aire.

Las ecuaciones de Brinkman y el transporte de concentración de especies se aplicó para el ánodo y para el cátodo por separado. Son acopladas para el cálculo de las concentraciones. .

3.3.1. Conservación de cargas

La conducción eléctrica a través de las placas bipolares GDL, la CL y la membrana se representa a través de la ley de Ohm en combinación con un balance de carga. Se tiene en cuenta los sobrepotenciales de activación, los cuales se describen utilizando las ecuaciones de Tafel.

La expresiones generales que gobiernan son la ley de conservación de cargas 3.16 y la ley de ohm 3.17:

$$\text{Ley de conservación de cargas} \quad \nabla \cdot \vec{i}_k = Q_k \quad (3.16)$$

$$\text{Ley de Ohm} \quad \vec{i}_k = \sigma_k^{eff} \vec{E} = -\sigma_k^{eff} \nabla \phi_{ele} \quad (3.17)$$

Donde \vec{i}_k es el vector densidad de corriente, Q_k representa los términos fuentes de carga, σ_k^{eff} es la conductividad eléctrica efectiva ajustada a la porosidad propia del material, \vec{E} es el campo eléctrico, y ϕ_{ele} es el potencial eléctrico. Los subíndices k representan si el medio es el electrolito l o el electrodo s . Los valores de porosidad ε_k se consideran iguales a cero para los materiales sólidos como las placas bipolares.

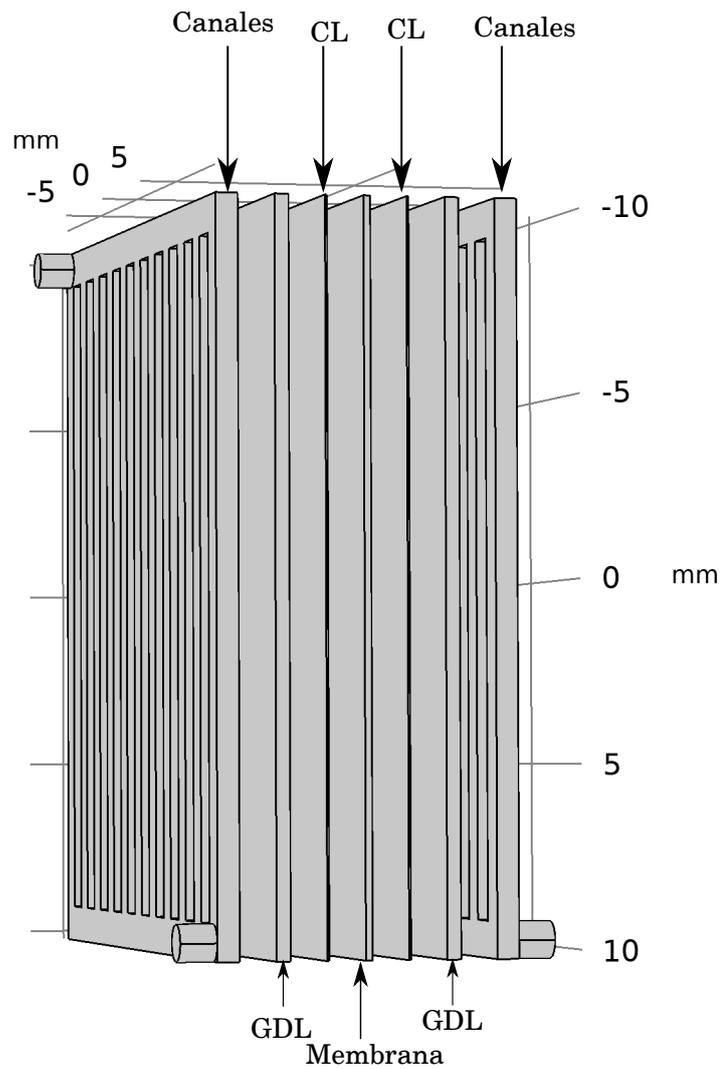


Figura 3.3: Modelo de celda completa. De afuera para adentro presenta canales de flujo en paralelo, GDL y CL y al centro la Membrana PEM. Las placas bipolares se encuentran ocultas.

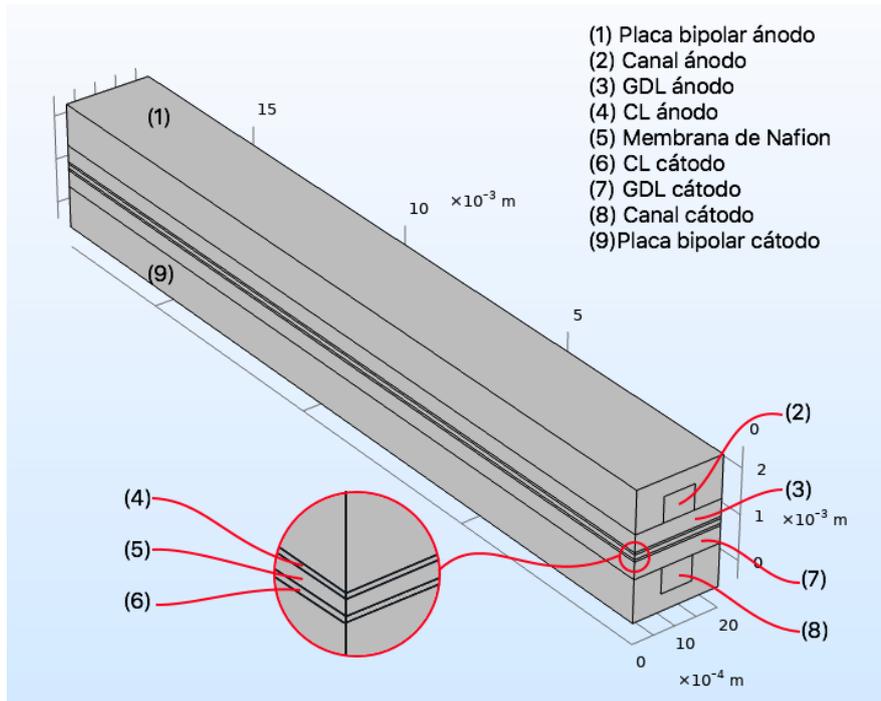


Figura 3.4: Geometría y referencia de los dominios del modelo monocanal de una PEMFC.

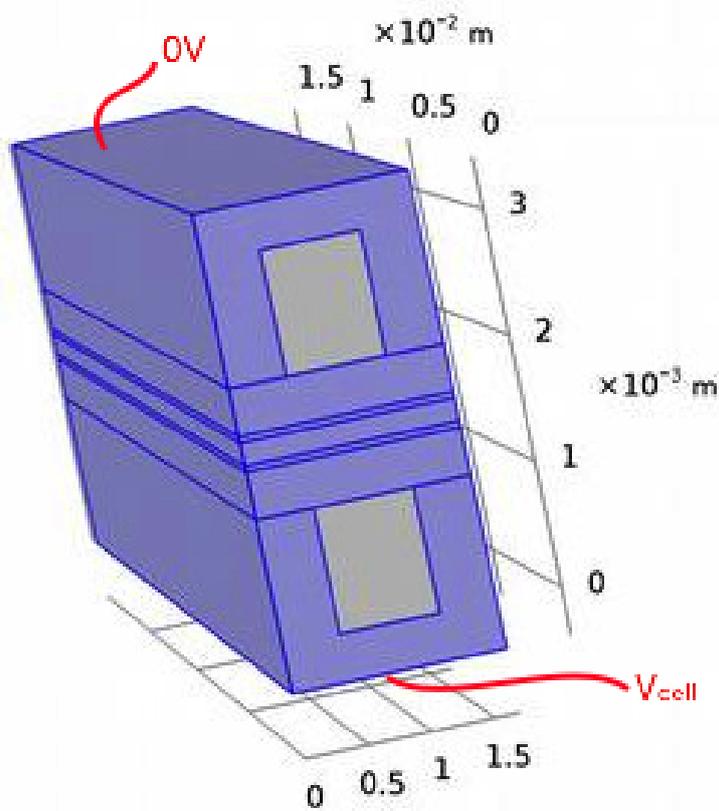


Figura 3.5: Dominio donde aplica la conservación de cargas.

Cinética de las reacciones

En la zona de la capa catalítica la reacción del ánodo y el cátodo se modelaron mediante las ecuaciones de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Las ecuaciones de Tafel anódica 3.18 y catódica 3.21 son:

$$\text{Ecuación de Tafel anódica} \quad i_c = i_{0,a} \times 10^{\eta_a/A_a} \quad (3.18)$$

$$\text{donde} \quad i_{0,a} = i_{lim_a} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

$$\text{con} \quad i_{lim_a} = 1 \times 10^5 \left[A m^{-2} \right] \quad (3.20)$$

$$\text{Ecuación de Tafel catódica} \quad i_a = i_{0,c} \times 10^{\eta_c/A_c} \quad (3.21)$$

$$\text{donde} \quad i_{0,c} = i_{lim_c} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \quad (3.22)$$

$$\text{con} \quad i_{lim_c} = 1 \left[A m^{-2} \right] \quad (3.23)$$

Donde i_a e i_c son las corrientes anódica y catódica respectivamente, i_{lim} son las corrientes limitantes respecto a la concentración de especies en el punto de reacción, y la pendiente de Tafel anódica $A_a = 118 \text{ mV}$ y catódica $A_c = -95 \text{ mV}$ []. El potencial de concentración de especies no es tenido en cuenta, ya que no se considera el transporte de especies en el electrolito. La concentración de especies solo se ve reflejada en la cantidad de corriente producida (ecuaciones 3.19 y 3.22). Entonces de la ecuación 3.15 se presenta para cada reacción:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (3.24)$$

Donde E_{eq} es el potencial de equilibrio o teórico de la reacción. El potencial de equilibrio es de 0 V para el ánodo, por considerarse tierra, y de E_{eq} para el cátodo, que depende de las condiciones de operación, una relación lineal entre T y E_{eq} utilizada por Liu et al. [63] se presenta en la ecuación 3.25 .

$$E_{eq} = -0,0008 \frac{V}{K} * (T - 273,15K) + 1,1250V \quad (3.25)$$

Las condiciones de borde del sistema son los colectores de corriente eléctrica y las paredes aislantes (conductividad nula). Los colectores de corriente eléctrica anódico y catódico se encuentran en la superficies respectivas con 0 V de conexión a tierra y V_{cell} del potencial aplicado a la celda. Las superficies exteriores se consideran aislantes, exceptuando las superficies colectoras de corriente eléctrica. En las

superficies o paredes aislantes se cumple la siguiente relación:

$$-\hat{n} \cdot \vec{i}_l = 0, \quad -\hat{n} \cdot \vec{i}_s = 0 \quad (3.26)$$

Donde \hat{n} es el vector unidad normal a la superficie; \vec{i}_k representa la densidad de corriente.

3.3.2. Conservación de momento

Para la conservación de momento se utiliza la ecuación de Navier-Stokes, incorporando la porosidad para la GDL y la CL (figura 3.6).

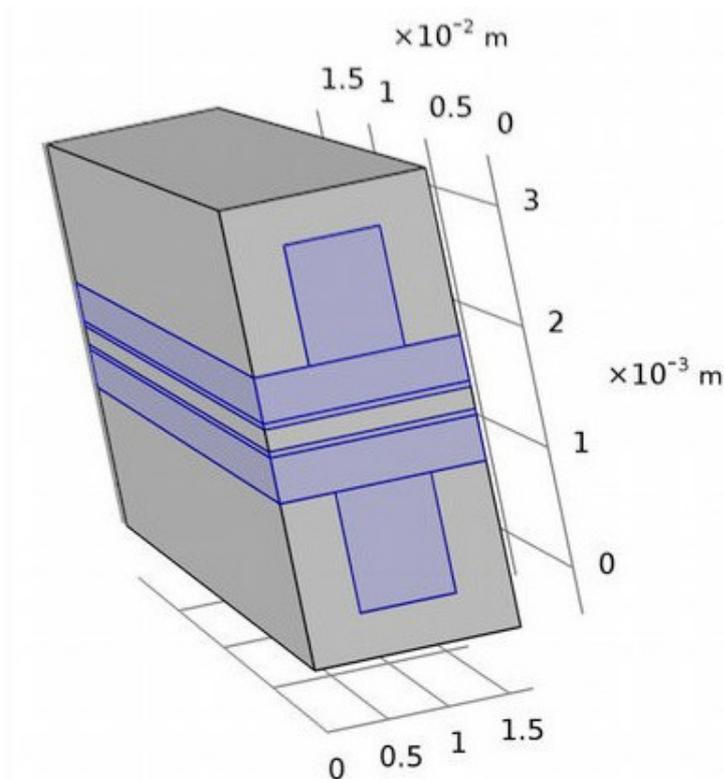


Figura 3.6: En azul dominios donde gobiernan las ecuaciones de Brinkman y las ecuaciones de transporte de concentración de especies. En la parte superior el cátodo y en la parte inferior el ánodo.

Considerando fluidos incomprensibles, la inercia de Stokes, y la gravedad despreciables se obtienen las Ecuaciones de Brinkman, que toman la forma de las ecuaciones 3.27 y 3.28 [83]. Mediante las que se pueden calcular los campos de velocidades y presiones de fluidos monofásicos en medios porosos de flujo laminar.

$$\underbrace{\frac{1}{\varepsilon_p} \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \frac{1}{\varepsilon_p}}_{\text{Flujo inercial de Stokes}} = \nabla \cdot \left[-p\vec{I} + \vec{K} \right] - \underbrace{\left[\frac{\mu}{\kappa} + \frac{S_m}{\varepsilon_p^2} \right]}_{\text{Término de porosidad}} \vec{u} + \vec{F} \quad (3.27)$$

$$\text{con} \quad \rho \nabla \cdot \vec{u} = S_m \quad (3.28)$$

$$\text{y} \quad \vec{K} = \frac{\mu}{\varepsilon_p} \left[\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^t \right] - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \vec{u}) I \quad (3.29)$$

Donde \vec{u} es el vector velocidad, el superíndice t representa el vector transpuesto, ε_p es la porosidad del medio, ρ es la densidad del fluido, p es la presión del fluido, \vec{I} es un vector unidad, \vec{K} es un vector de campo de velocidades, μ es la viscosidad del fluido, κ es la permeabilidad del fluido en el medio poroso, \vec{F} es el vector de estrés del fluido, y S_m es un término de fuente o sumidero de masas, teniendo en cuenta que se encuentran reacciones electroquímicas donde los compuestos se transformarán.

Para los dominios donde la porosidad es igual a 1, región de los canales con espacio libre para el flujo de los gases, la ecuación de Brinkman pasa a ser las ecuaciones de Navier-Stokes [83]. La ecuación de Navier-Stokes 3.30 y de conservación de masa 3.31 se presentan a como:

$$\rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot \left[-p\vec{n} + \vec{K} \right] + \vec{F} \quad (3.30)$$

$$\rho \nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3.31)$$

$$\vec{K} = \mu \left[\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right] \quad (3.32)$$

Sobre las superficies donde el momento se lleva a cero se incorporan capas límites en el mallado para suavizar la diferencia con el momento en el seno del fluido.

Para la entrada y salida de gases se consideran flujos normales a la superficie de entrada y sin posibilidad de reflujos. Es decir, para el flujo de entrada rige la ecuación 3.33:

$$\vec{u}_{inlet} = -U_0 \hat{n} \quad (3.33)$$

Siendo \vec{u}_{inlet} el vector velocidad de ingreso, U_0 el módulo de la velocidad de ingreso, y \hat{n} el vector normal a la superficie de ingreso de gases.

Para la salida de gases de la ecuación 3.34:

$$\hat{n}^T \left[-p_0 \vec{I} + \vec{K} \right] \hat{n} = -\hat{p}_0 \quad (3.34)$$

Con $\hat{p}_0 \leq p_0$ y $\vec{u}_a \cdot \hat{t} = 0$. Donde \hat{p}_0 es la presión local de salida del gas que se

ajusta de forma tal que el gas no reingrese al dominio, y \hat{t} es el vector tangente a la superficie de salida.

3.3.3. Conservación de especies

Las ecuaciones que modelan el transporte de las especies químicas se aplican en los dominios de los canales, las GDL, y las CL.

El gas fue considerado como una mezcla media, ya que es menos costosa computacionalmente. La mezcla media supone que las variaciones en las presiones parciales y la temperatura no afectan a la difusión multicomponente. El mecanismo de transporte tiene en cuenta la convección y la difusión. La expresión que domina el transporte de especies es la ecuación de continuidad 3.35 para cada especie i y la expresión de flujo de materia por difusión 3.36 que se muestran a continuación:

$$\nabla \cdot \vec{J}_i + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \omega_i = S_i \quad (3.35)$$

$$\vec{J}_i = - \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} \right) \quad (3.36)$$

Donde ω_i es la fracción de masa de la especie i , S_i es el término de fuente o sumidero de la especie i generada en una reacción electroquímica, ρ es la densidad del gas ideal, D_i^m es la difusión media de la especie i , y M_n es la masa molar promedio de la mezcla. Las expresiones necesarias para calcular D_i^m , M_n , S_i , y ρ son las ecuaciones 3.37.

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{\epsilon_p^{3/2} D_{ik}}}, \quad M_n = \left(\sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1}, \quad S_i = \frac{v_i i_v}{nF}, \quad \rho = \frac{pM}{R_g T} \quad (3.37)$$

Donde x_k es la fracción molar de especie k , $\epsilon_p^{3/2}$ es conocido como el factor de transporte efectivo de Bruggeman en medios porosos (si el medio es espacio libre este termino es 1), v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i de una reacción electroquímica, n el número de electrones participantes en la reacción electroquímica, p la presión del gas, T la temperatura del gas, y R_g la constante de los gases ideales.

Las ecuaciones de transporte de concentración de especies se vinculan con las ecuaciones de Brinkman por medio del vector velocidad del gas \vec{u} y la presión del gas p .

El flujo de entrada se define con la fracción de masa de las especies involucradas,

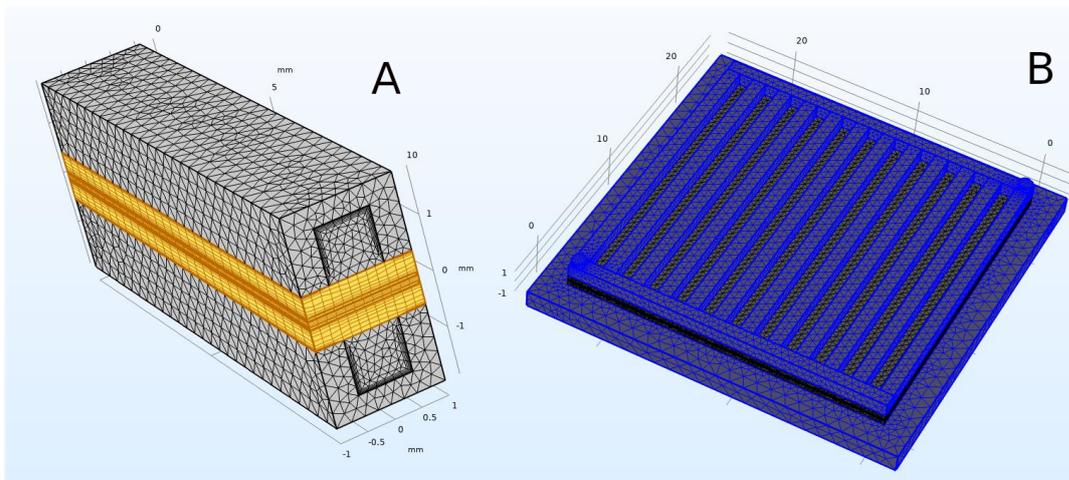


Figura 3.7: A) Mallado de monocanal, modelo estacionario. B) Mallado celda completa, modelo estacionario, oculta placa bipolar ánodo.

mientras que el flujo de salida viene dado por la expresión 3.38:

$$-\hat{n} \cdot \rho D_i^m \nabla \omega_i = 0 \quad (3.38)$$

Es decir, las especies tienen su fracción molar continua a través de la interfase.

Las paredes se modelan de tal forma que no exista flujo saliente de ninguna especie a través de ellas (ecuación 3.39).

$$-\hat{n} \cdot \vec{j}_i = 0 \quad (3.39)$$

3.3.4. Mallado del modelo

En este modelo se desarrollaron las geometrías del monocanal y las de la celda cuadrada completa. Para el mallado del monocanal, figura 3.7A, se definió un mallado hexagonal, para reducir la cantidad de elementos, para la GDL de 0.054mm x 0.07mm x 0.07 mm, para la membrana de 0.025mm x 0.07mm x 0.07 mm, y para la CL de 0.01mm x 0.07mm x 0.07 mm. los canales de flujo y las placas bipolares se mallaron con elementos tetraédricos de entre 0.05mm y 0.15 mm. En las paredes de momento cero se consideraron 5 capas de contorno. Se obtuvieron alrededor de 110000 elementos totales.

Se desarrollo una superficie de elementos triangulares de tamaño mínimo de 0,2mm entre la CL y la membrana, que luego se completo mediante barrido por la mambrana y ambas capas CL. En la GDL y los canales se desarrollaron elementos te-

traedricos de 0.1mm hasta 0.5mm de arista, figura 3.7B. Por último se desarrollaron elementos tetraédricos de alrededor de hasta 1mm de arista en las placas terminales. Se desarrollaron 3 capas de borde en las paredes y refinado automático en las zonas de pequeño tamaño. Obteniéndose un conjunto de alrededor de 380000 elementos.

3.4. Modelo estacionario de celda completa considerando el efecto del agua líquida

3.4.1. Modelado de canales

Los canales proveen el paso para la distribución de reactivos y la evacuación del agua producida en las PEMFC. El flujo es dominado por convección y la fuerza que lo regula es la presión al ingreso de los canales. Calculando: velocidad de flujo, sección de canal (longitud característica), densidad del aire, viscosidad dinámica. (5/ms, $0,001 \times 0,001 \text{ m}^2$ (0,001 m), 1 kg/m^3 , $2,075 \times 10^{-5} \text{ kg/(ms)}$) El número de Reynolds es 241 indicando un comportamiento laminar. Considerando los valores de 990 kg/m^3 , $3,5 \times 10^{-4} \text{ kg/(ms)}$ y $0,063 \text{ N/m}$ para la densidad, viscosidad dinámica y coeficiente de tensión superficial para agua (expuesta al aire) puede calcularse que la fuerza de inercia, la fuerza de viscosidad, la tensión superficial (como adhesión a las paredes) y la fuerza gravitacional deben ser consideradas para la conducción de agua en los canales.

El modelo de canal considera el principio de conservación de masa, para la masa de la mezcla gaseosa y para las especies individuales, la conservación de energía, y la conservación de momento. Estos fenómenos se describen a continuación.

Conservación de masa de la mezcla gaseosa

Para la conservación de la mezcla gaseosa se considera la ecuación de continuidad, conservación de masas, en forma diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_g + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g) = S_m \quad (3.40)$$

Donde:

- ρ_g densidad de la mezcla gaseosa
- \vec{u}_g es la velocidad
- S_m es la fuente o sumidero de masa.

La mezcla de gases se supone que responde a la ley de gases ideales, por esto se puede calcular la densidad del fluido como una ecuación de estado:

$$\rho_g = \frac{pMm}{RT} \quad (3.41)$$

Donde:

- p es la presión absoluta del sistema
- T es la temperatura del sistema
- R es la constante universal de los gases
- Mm es la masa de la mezcla gaseosa que depende de la fracción molar γ y la masa molecular de cada compuesto.

$$Mm = \gamma_1 Mm_1 + \gamma_2 Mm_2 + \dots + \gamma_n Mm_n \quad (3.42)$$

Ecuación de conservación de momento

La ecuación de momento, en forma diferencial y vectorial es:

$$\frac{\partial (\rho \vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = \rho \vec{f} + \nabla \cdot \vec{\tau} \quad (3.43)$$

Bajo las condiciones de trabajo la fuerza de gravedad y las interacciones electromagnéticas (\vec{f}) pueden despreciarse. Considerando las especies presentes gases con comportamiento de fluido Newtoniano. De acuerdo con la relación constitutiva para un fluido newtoniano, el tensor de esfuerzos viscosos puede escribirse como:

$$\vec{\tau} = \mu \left[\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right] - \left[p + \left(\mu_V - \frac{3}{2} \mu \right) \nabla \cdot \vec{u} \right] \vec{I} \quad (3.44)$$

Donde

- μ_V es el coeficiente bruto de viscosidad puede considerarse nulo;
- μ es la viscosidad dinámica del fluido se considera constante; y
- \vec{I} es la matriz identidad

Se obtiene la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \vec{u}_g) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = -\nabla p_g + \mu_g \nabla \cdot \left[\nabla \vec{u}_g + \nabla \vec{u}_g^T \right] - \frac{2}{3} \mu_g \nabla [\nabla \cdot \vec{u}_g] + S_u \quad (3.45)$$

Para ρ y μ constantes la ecuación puede simplificarse considerando $[\nabla \cdot \vec{u}_g = 0]$ obteniendo la ecuación de Navier-Stokes.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \vec{u}_g) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = -\nabla p_g + \mu_g \nabla^2 \vec{u}_g + S_u \quad (3.46)$$

Conservación de masa de las especies químicas

La forma diferencial de la ecuación de conservación de las especies químicas i se presenta para el canal del cátodo, o el ánodo como:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_g \gamma_i] + \nabla \cdot (\vec{u}_g \rho_g \gamma_i) = \nabla \cdot J_i + S_i \quad (3.47)$$

Donde:

- γ_i representa la fracción molar de H_2 y H_2O para el ánodo y N_2 , O_2 , H_2O para el cátodo.
- S_i es la fuente o sumidero correspondiente a la especie i . $\sum_{\forall i} S_i = S_m$
- J_i es el flujo correspondiente a la difusión relativo a la velocidad media.

Siguiendo el modelo de mezcla media, este flujo se expresa como:

$$J_i = D_i^{eff} \nabla (\rho_g \gamma_i) \quad (3.48)$$

Para el cual el coeficiente de difusión se obtiene mediante los coeficientes de mezcla media

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{x_k}{D_{i,k}}} \quad (3.49)$$

Donde :

- N número de componentes
- $D_{i,k}$ es el coeficiente de difusión binario de Maxwell-Stefan entre las especies i y k
- x_k es la fracción correspondiente a la especie k
- ω_i fracción de masa del componente i

Conservación de carga

Dentro de los canales no se produce transferencia de carga, sin embargo a través de la placa mono/bipolar se conducen los electrones, su transporte se modela considerando la ley de Ohm:

$$0 = \nabla \cdot (\sigma_{ele} \nabla \phi_{ele}) \quad (3.50)$$

Donde:

- σ_{ele} es la conductividad eléctrica del material de la placa
- ϕ_{ele} es el potencial eléctrico

Conservación de energía

La ecuación más general de la energía, suponiendo un elemento estacionario de volumen a través del cual se conduce un fluido puro es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) = - (\nabla \cdot \rho \vec{v}) - (\nabla \cdot q) + \rho (\vec{v} \cdot \vec{g}) - (\nabla \cdot p \vec{v}) - (\nabla \cdot [\vec{\tau} \cdot \vec{v}]) \quad (3.51)$$

3.4.2. Modelado de la capa difusora de gases

Como se mencionó en la sección 2.2.2, la capa difusora de gases se considera un medio poroso a través de los cuales circulan los gases, por tanto las ecuaciones de conservación que representan los fenómenos presentes son similares a las ecuaciones de conservación en los canales, considerando los efectos de la porosidad y la tortuosidad.

A partir de aquí se considera el efecto del agua líquida que se obtiene a partir de la relación entre la presión del vapor de agua y la presión de saturación a la temperatura de la celda. s_{lq} es la fracción líquida, se puede estimar mediante

$$s_{lq} = \frac{(P^{vap} - P^{sat})}{P^{tot}} \quad (3.52)$$

Aquí P^{vap} es la presión del vapor de agua.

$$P^{vap} = \gamma_{H_2O} P^{tot}; \quad (3.53)$$

P^{tot} es la presión local absoluta del sistema, P^{sat} es la presión de saturación del agua, y es principalmente función de la temperatura, considerando la ecuación de Antoine[84] para su cálculo,

$$p^{sat} = 10e^{(A-B/(C+T))} \quad (3.54)$$

Donde los coeficientes de la ecuación, para las condiciones de operación en una celda PEM, son:

$$A = 8,071\ 31; B = 1730,63\ \text{K}; C = 233,43\ \text{K}$$

En este caso el término fuente $S_m = S_{v-l}$ depende directamente del cambio de estado del agua.

Este puede ser estimado a partir de [85]:

$$S_{v-l} = \begin{cases} \gamma_{cond} \varepsilon (1 - s_{lq}) \frac{(p^{vap} - p^{sat})}{RT} & p^{vap} > p^{sat} (\text{condensación}) \\ \gamma_{evap} \varepsilon s_{lq} \frac{(p^{vap} - p^{sat})}{RT} & p^{vap} < p^{sat} (\text{evaporación}) \end{cases} \quad (3.55)$$

Conservación de la mezcla gaseosa en la Capa Difusora de Gases

Ecuaciones de conservación de masa para mezcla de gases en forma diferencial es:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon (1 - s_{lq}) \rho_g) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g) = S_m \quad (3.56)$$

Donde:

- ε es la porosidad intrínseca del material, y se considera constante e isotrópica.
- \vec{u}_g es la velocidad de los gases.

Conservación de momento de la mezcla en la GDL

El cálculo de momento en la mezcla gaseosa se realiza mediante la ecuación:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_g \vec{u}_g}{\varepsilon(1 - s_{lq})} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g}{\varepsilon^2(1 - s_{lq})^2} \right) = -\nabla p_g + \\ & + \mu_g \nabla \cdot \left[\nabla \left(\frac{\vec{u}_g}{\varepsilon(1 - s_{lq})} \right) + \nabla \left(\frac{\vec{u}_g^T}{\varepsilon(1 - s_{lq})} \right) \right] - \frac{2}{3} \mu_g \nabla \left[\nabla \cdot \left(\frac{\vec{u}_g}{\varepsilon(1 - s_{lq})} \right) \right] + S_u \end{aligned} \quad (3.57)$$

Realizando una aproximación considerando un fluido con densidad constante.

$$\begin{aligned} \frac{\rho_g}{\varepsilon(1-s_{lq})} \left(\frac{\partial \vec{u}_g}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{u}_g) \frac{\vec{u}_g}{\varepsilon(1-s_{lq})} \right) = -\nabla p_g + \\ + \nabla \cdot \frac{1}{\varepsilon(1-s_{lq})} \left[\mu_g (\nabla \vec{u}_g + \nabla \vec{u}_g^T) - \frac{2}{3} \mu_g \nabla \vec{u}_g \right] - \left(\kappa^{-1} \mu_g + \frac{Q_{br}}{\varepsilon^2(1-s_{lq})^2} \right) + F \end{aligned} \quad (3.58)$$

Donde: ∇p_g es el gradiente de presión

$$\nabla p_{g,lq} = -\frac{\mu_{g,lq}}{K_{g,lq}} \vec{u}_{g,lq} \quad (3.59)$$

μ_g es la viscosidad de la mezcla gaseosa, de acuerdo a la ecuación empírica de Wilke [80]:

$$\mu_g = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (3.60)$$

Donde ϕ_{ij} es

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{Mm_i}{Mm_j} \right)^{-1/3} \left[1 + \left(\frac{Mm_i}{Mm_j} \right)^{1/2} + \left(\frac{Mm_i}{Mm_j} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (3.61)$$

la viscosidad de una especie pura monoatómica es

$$\mu_A = \left(2,6693 \times 10^{-6} \right) \frac{\sqrt{M_A T}}{\sigma_A^2 \Omega_\mu} \quad (3.62)$$

La permeabilidad efectiva es

$$K_g^{eff} = K_0 (1 - s_{lq})^{4,0} \quad (3.63)$$

El término fuente

$$S_u = -\frac{\mu_g}{K_g^{eff}} \vec{u}_g \quad (3.64)$$

Conservación de masa de las especies químicas GDL

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon (1 - s_{lq}) \rho_g Y_i] + \nabla \cdot (\vec{u}_g \rho_g Y_i) = \nabla \cdot (D_i^{eff} \nabla \rho_g Y_i) + S_i \quad (3.65)$$

Para las especies gaseosas (i representa $H_2, O_2, H_2O(\text{vap})$):

- ε es la porosidad del material;
- s_{lq} es la fracción ocupada por el agua líquida;
- ρ_g es la densidad de la especie gaseosa;
- γ_i es la fracción de la especie i ;
- \vec{u}_g es la velocidad de la fase gaseosa;
- D_i^{eff} = coeficiente de difusión efectivo de la especie;

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (3.66)$$

$$D_i^{eff} = D_i^m \varepsilon^{1,5} (1 - s_{lq})^{1,5} \quad (3.67)$$

El término de fuente o sumidero de estas especies es $S_i = 0$

Conservación de cargas en la GDL

La conducción eléctrica se modela mediante la ley de ohm:

$$0 = \nabla \cdot (k_{gdl}^{eff} \nabla \phi_{ele}) \quad (3.68)$$

Donde:

k_{ele}^{eff} es la conductividad efectiva, ajustada por la porosidad propia del material

$$k_{gdl}^{eff} = (1 - \varepsilon_{gdl}) k_{gdl} \quad (3.69)$$

3.4.3. Capa catalítica

En la sección 2.2.3 se presento la capa catalítica que consiste en un recubrimiento de la GDL con una impregnación de carbón con catalizador y ionómero, por lo que se reproducen los fenómenos asociados a la GDL, con la consideración de una porosidad menor, y los fenómenos propios de la membrana.

Conservación de la mezcla gaseosa en la CL

Ecuaciones de conservación de masa para mezcla de gases en forma diferencial es:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon (1 - s_{lq}) \rho_g) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g) = S_m \quad (3.70)$$

Conservación de momento de la mezcla en la CL

Ecuaciones para el cálculo de momento en la mezcla gaseosa:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_g}{\varepsilon(1-s_{lq})} \left(\frac{\partial \vec{u}_g}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{u}_g) \frac{\vec{u}_g}{\varepsilon(1-s_{lq})} \right) = -\nabla p_g + \\ + \nabla \cdot \frac{1}{\varepsilon(1-s_{lq})} \left[\mu_g (\nabla \vec{u}_g + \nabla \vec{u}_g^T) - \frac{2}{3} \mu_g \nabla \vec{u}_g \right] - \left(\kappa^{-1} \mu_g + \frac{Q_{br}}{\varepsilon^2(1-s_{lq})^2} \right) + F \end{aligned} \quad (3.71)$$

Conservación de masa de las especies químicas CL

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon(1-s_{lq}) \rho_g Y_i] + \nabla \cdot (\vec{u}_g \rho_g Y_i) = \nabla \cdot (D_i^{eff} \nabla \rho_g Y_i) + S_i \quad (3.72)$$

Cinética de las reacciones

En el ánodo se utilizó la cinética modelada por la ecuación de Butler-Volmer.

$$j = i_{H_2}^0 \left\{ \exp \left[n_{\alpha_H} \alpha_H \left(\frac{F\eta_a}{RT} \right) \right] - \exp \left[-n_{\alpha_H} (1 - \alpha_H) \left(\frac{F\eta_a}{RT} \right) \right] \right\} \quad (3.73)$$

$$i_0 = 10^3 [\text{A/m}^2] (C_{H_2}/C_{H_2,ref})^{0.5} \quad (3.74)$$

Donde η_a es el sobrepotenciales de ánodo; $i_{H_2}^0$ es la densidad de corriente de intercambio aparentes para la reacción; n_{α_H} es el número de transferencia de electrones para la etapa limitante de la reacción de anódica de hidrógeno; y α_H es el coeficiente de transferencia de electrones para la ROH.

La cinética de RRO puede representarse mediante la ecuación de Tafel, con 2 pendientes o una cinética dependiente de la concentración [86].

$$i_c = i_{0,c} \times 10^{\eta_c/A_c} \quad (3.75)$$

$$i_{0,c} = i_{lim_c} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \quad (3.76)$$

$$i_{lim_c} = 1 [\text{A/m}^2] \quad (3.77)$$

3.4.4. Transporte en el ionómero

De los fenómenos mencionados en el capítulo anterior se consideraron el transporte de los H^+ y el transporte de agua en el ionómero de la capa catalítica y de la membrana. Las propiedades de la misma tienen un comportamiento que varía en función, principalmente, de la temperatura y el contenido de agua presente λ .

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{mem}} a_w \quad (3.78)$$

Donde:

- EW es el peso equivalente o masa equivalente de la membrana, es intensivo y propio de cada clase de membrana, se traduce como la relación entre la masa de la membrana y el número de kilo-moles equivalentes de sitios de intercambio protónico.
- ρ_{mem} es la densidad de la membrana deshidratada.
- a_w es la actividad del agua, estimada mediante

$$a_w = \frac{p^{vap}}{p^{sat}} + 2s_{lq} \quad (3.79)$$

El transporte de especies cargadas, en el modelo se considera por su analogía con los electrones mediante la ley de ohm:

$$0 = \nabla \cdot (k_{ion} \nabla \phi_{ele}) \quad (3.80)$$

Considerando la conductividad iónica del Nafion[®] como[50]:

$$k_{ion} = 0,5139\lambda - 0,326 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303,15} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.81)$$

EL agua líquida se representa por su equilibrio a nivel local con el sistema gaseoso (ecuación 3.52).

3.4.5. Mallado del modelo

Este modelo se malló con elementos tetraédricos, con tamaños que varían desde los 0,02mm de arista en las zonas centrales e ingresos y egresos, hasta 0,2mm en las placas bipolares, estas últimas ocultas en la figura 3.8. Se realizó el refinado de esquinas y se produjeron capas de borde, atendiéndose alrededor de 2040000 elementos.

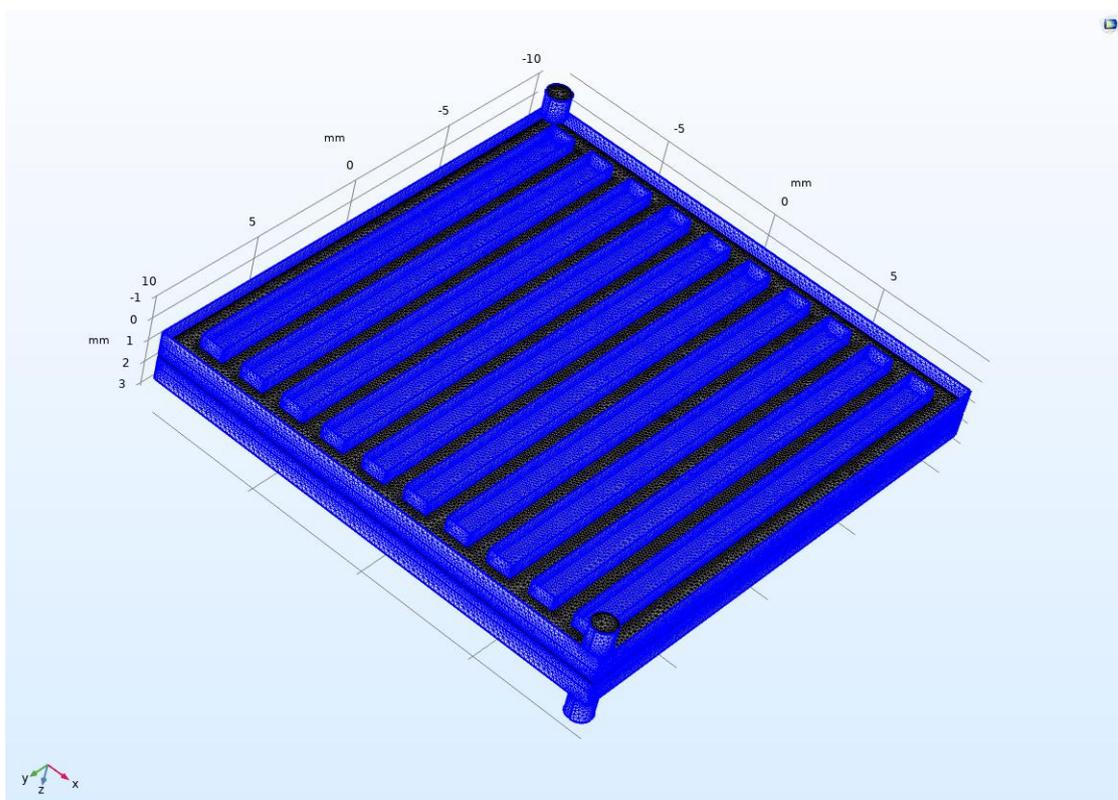


Figura 3.8: Mallado de celda completa. Se encuentran ocultas las placas bipolares.

Capítulo 4

Validación de modelos

4.1. Resumen

En este capítulo se desarrollan la validación de los modelos presentado en el capítulo precedente.

Se presentan los equipos utilizados para los ensayos llevados adelante en el INIFTA con un prototipo de celda de combustible tipo PEM.

Se realiza el ajuste del modelo a los datos proporcionados por los ensayos y materiales utilizados, luego se procede a la validación del modelo de celda completa con consideración del efecto del agua líquida.

4.2. Objetivos

Como objetivo del capítulo se plantea:

- Contrastar el modelo me media celda con publicaciones de terceros.
- Realizar el ajuste del modelo de celda completa con efectos del agua.
- Validar los resultados del modelo contra los datos experimentales.

4.3. Validación del modelo de cátodo

El modelo de cátodo desarrollado en la sección 3.2 involucra las ecuaciones de conservación de momento, conservación de energía y conservación de carga. Se utilizó una ecuación diferencial como término fuente para considerar la densidad de corriente generada y , a través de ella, la formación de agua así como el consumo de O_2 .

Los valores de los parámetros utilizados en este modelo se muestran en la tabla 4.1.

<i>Símbolo</i>	<i>Valor</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Ref.</i>
A_{gdl}	1250 mm ²	Área activa de la GDL	
W_{rib}	0,7 mm	Ancho de costilla	[87]
W_{ch}	0,8 mm	Ancho de canal	[87]
L_{plate}	50 mm	Largo del plato	[87]
H_{ch}	0,8 mm	Altura del canal	
H_{gdl}	0,5 mm	Espesor de la GDL	[87, 88]
r_{ch}	0,25 mm	Radio interior de las esquinas	
$E_{25\text{ }^{\circ}\text{C},1\text{ atm}}$	1,23 V	Potencial reversible de la celda	[89]
R_{ohm}	0,285 Ω cm ²	Resistencia acoplada del ánodo y la membrana	[87]
T	343,15 K	Temperatura de la celda	
$c_{O_2,ref}$	40,88 mol/m ³	Concentración de referencia del Oxígeno	[90]
σ_{gdl}	222 S/m	Conductividad eléctrica de la GDL	[91]
$w_{O_2,in}$	0,228	Fracción de masa de ingreso del O ₂	
μ	$2,46 \times 10^{-5}$ Pa s	Viscosidad del fluido	[92]
p_{ref}	101×10^3 Pa	Presión de referencia	
T_A	298,15 K	Temperatura ambiente	

Tabla 4.1: Parámetros utilizados en el modelo de cátodo de celda tipo PEMFC.

Los dominios del modelo del cátodo son los canales de distribución, la capa de difusión de gases y la superficie catalítica tienen un área de 25 mm \times 50 mm. La geometría del modelo fue mallada, mediante una cuadrícula estructurada y una sección de elementos tetraédricos. La resolución completa tomó alrededor de 50 min para resolver las ecuaciones del modelo en una computadora de escritorio con una memoria RAM DDR4 de 32Gb y un Procesador Intel Core i7-10700 de 8 núcleos y 2,90 GHz.

Las principales suposiciones del modelo son:

- Reactivos y productos se comportan como gases ideales y se mantienen en una fase.
- Isotérmico.
- Estado estacionario.
- Flujo laminar.

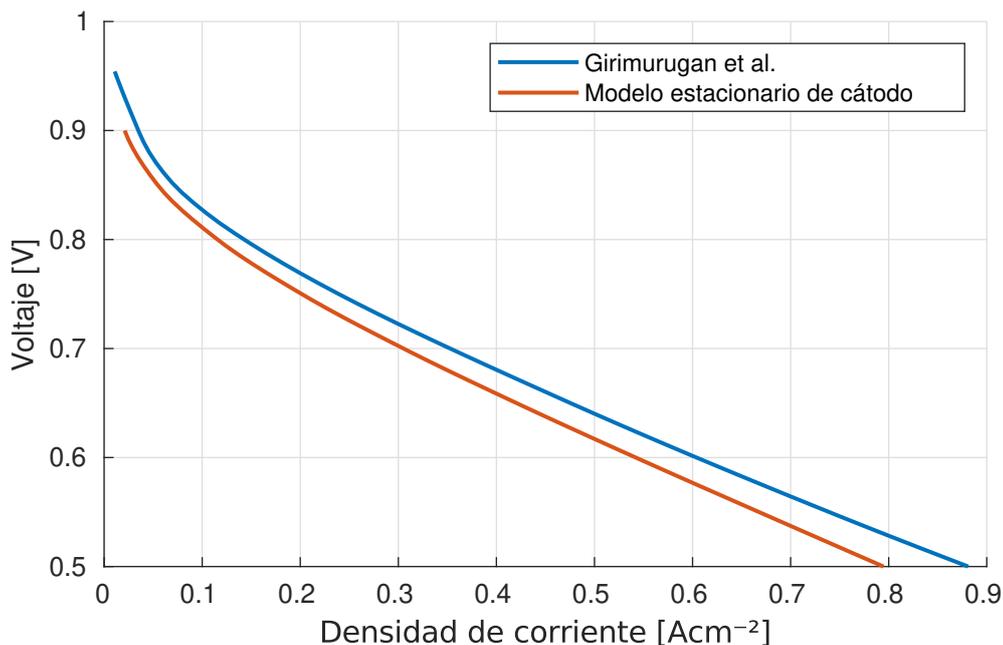


Figura 4.1: Comparación del modelo estacionario de cátodo con el modelo de Girimurugan et al. [87]

- No se produce crossover de agua.

4.3.1. Comparación de modelos

El modelo fue contrastado con el trabajo desarrollado por Girimurugan et al. [87], como se muestra en la figura 4.1, a través de la cual se advierte que poseen un comportamiento similar. La principal diferencia se presenta en el potencial de equilibrio, donde se utilizó un valor más conservativo. Por lo que la curva del modelo se encuentra por debajo de la curva presentada en la publicación.

El modelo contrastado se comparó de manera satisfactoria con un modelo publicado por otros autores.

4.4. Celda INIFTA

Se ensayó un prototipo de celda de combustible, sobre el cual se adaptó el modelo presentado en la sección 3.4. Los datos experimentales fueron obtenidos por trabajos colaborativos con el grupo del Dr. Triaca perteneciente al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). El prototipo de celda PEM ensayada se presenta en la figura 4.2. La celda esta compuesta por 2 placas de grafito mecanizadas, en el centro el ensamble de electrodo y membrana se coloca entre las placas de grafito junto con los separadores de silicona. A ambos lados de las placas difusoras se colocan placas de cobre como colectores de corriente, dos placas

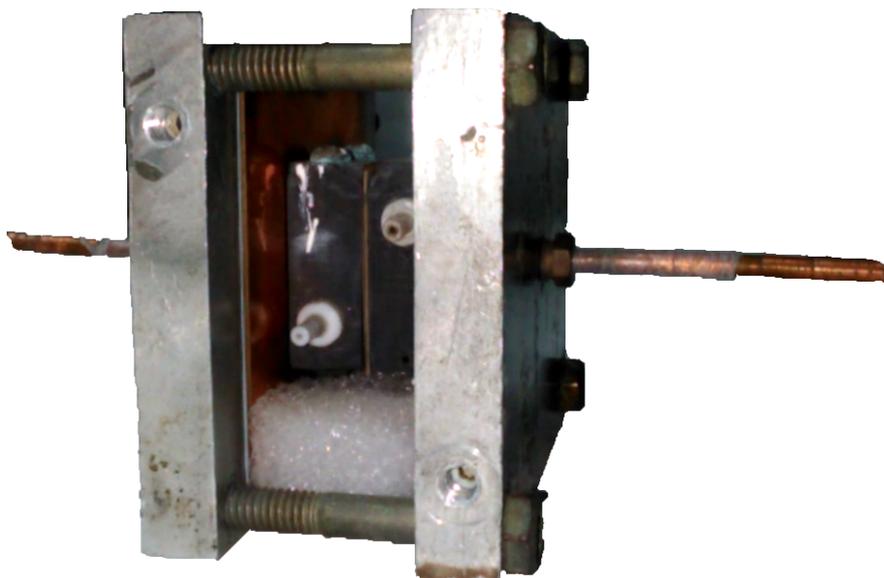


Figura 4.2: Celda armada, preparada para ensayo.

de aluminio que ofician de placas terminales (figura 4.3) , soportadas por tornillo ajustados por torquímetro permitiendo el cierre completo y adecuado de la celda. El equipo de ensayo posee control de temperatura y control de flujo de gases al ingreso de la celda. Los elementos se describen a continuación.

4.4.1. Placas monopolares

Las placas terminales fueron mecanizadas en grafito de alta densidad, cuentan con orificios para la entrada y salida de gases, canales para flujo de gases siguiendo la geometría paralela y perforaciones para colocar termocuplas. Se definió trabajar con canales de distribución paralela, por ser una de las configuraciones más estudiadas y de simple confección. En la figura 4.4 se muestra la placa mecanizada. Las áreas transversales al flujo de gases son de 1 mm^2 .

4.4.2. Electrodo poroso de difusión

Son estructuras complejas, que constan de dos partes integradas, por un lado la GDL, comprometida en la distribución de los gases, y por otro la CL, donde produce la reacción electroquímica. Debido a estas propiedades diferentes es que la fabricación del electrodo se concreta en dos procedimientos diferentes.

En primera instancia se parte de un soporte de tela de grafito al que se aplica una película compuesta por negro de acetileno "Shawingán" y politetrafluoroetileno (PTFE), para constituir la capa difusora de gases (GDL). Como segunda medida se aplica sobre una de sus caras una película que contiene nanopartículas de Pt

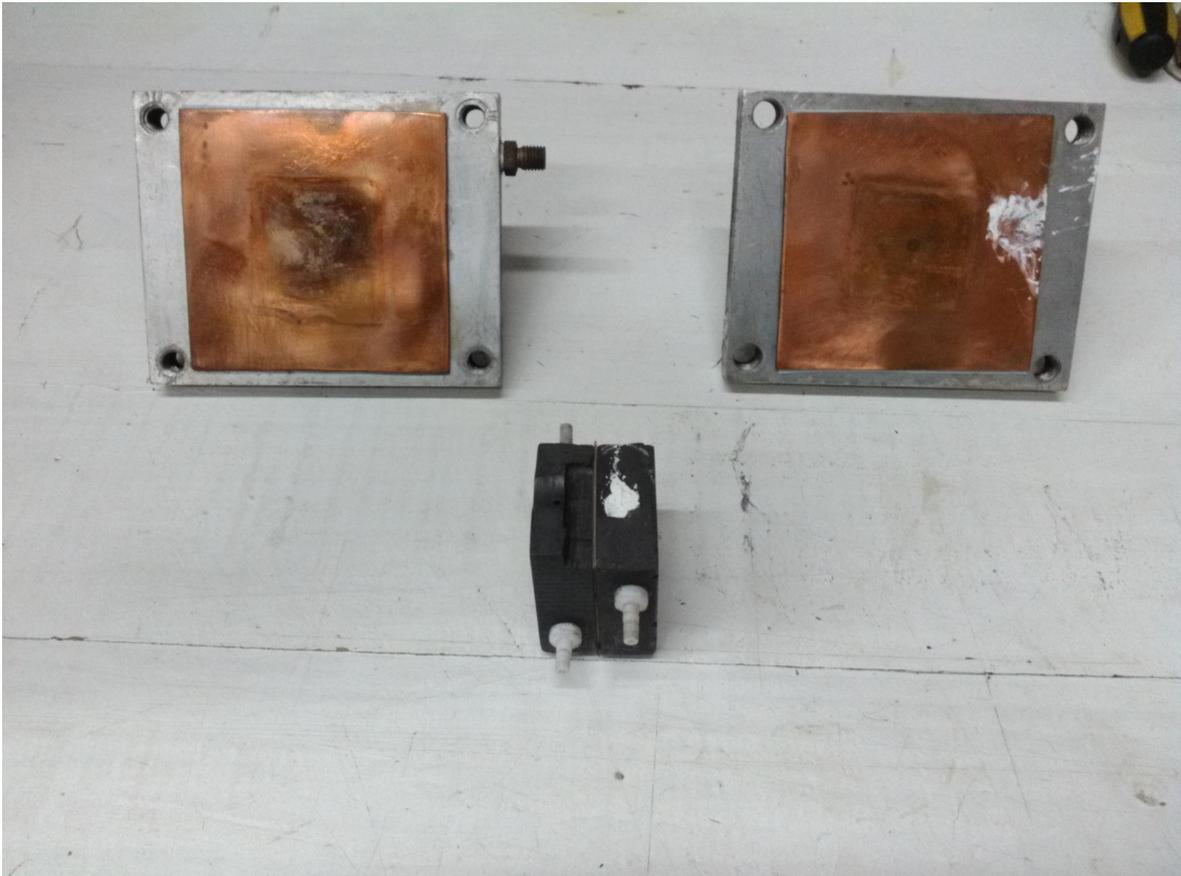


Figura 4.3: Celda armada, placas colectoras y calefactoras de fondo.



Figura 4.4: Placa monopolar de grafito compacto.

policristalino dispersado en carbón Vulcan XC-72, para obtener la capa catalítica. El resultado es un electrodo con un área geométrica de 4 cm^2 y una carga de Pt de 1 mg/cm^2 . Se utilizó el mismo electrodo tanto para el ánodo como para el cátodo.

4.4.3. Ensamble membrana electrodo (MEA)

Consiste en la conjunción de los electrodos porosos junto a la membrana de transporte de protones como la pieza central de este tipo de celdas de combustible. Para su fabricación se llevan a prensa termostatazada los electrodos porosos y la membrana de Nafion 117, sometidos a una presión de 70 kg/cm^2 y una temperatura de $155 \text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 5 minutos de prensado. Se incorporó una junta de silicona (figura 4.5) que tienen como función compensar la diferencia de espesor que existe entre los electrodos porosos (ánodo+cátodo) y la membrana de Nafion 117. Estos separadores de silicona actúan como espaciadores, evitando la compresión indebida del sistema membrana/electrodo cuando el conjunto es comprimido entre las placas de grafito. Otra función de los separadores es evitar la mezcla de los gases reactivos.

4.4.4. Control de temperatura y humidificación

Para controlar la temperatura se incorporan dos resistencias calefactoras en contacto íntimo con las placas de aluminio. Estas resistencias están controladas mediante software específico de la unidad de testeo, que permite seleccionar la temperatu-

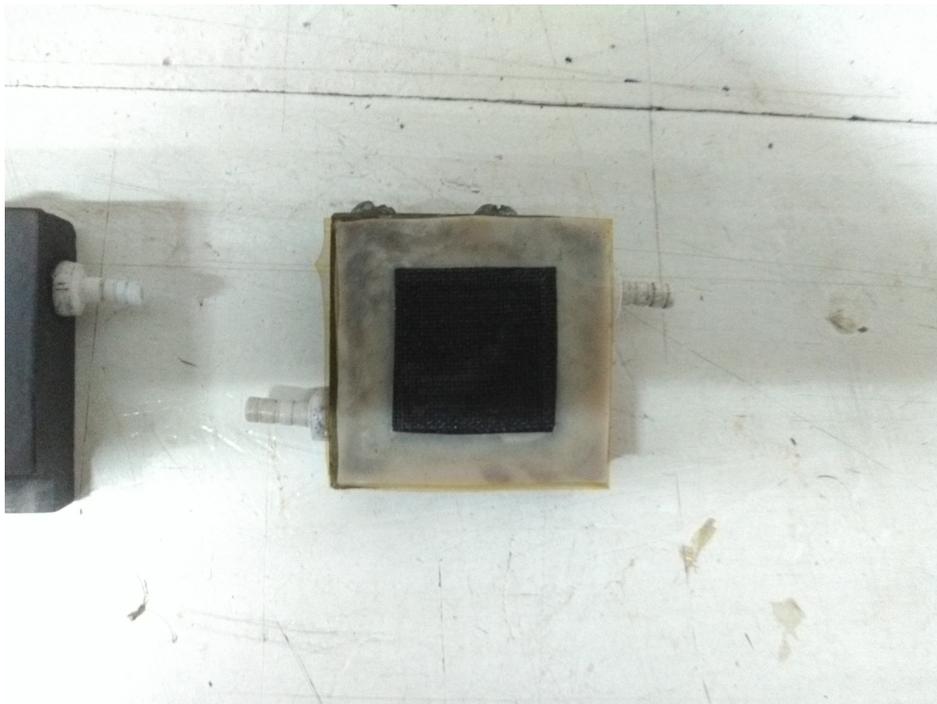


Figura 4.5: Presentación de MEA en la celda PEM.

ra de operación de la celda y mantenerla constante con un error inferior a $\pm 0,2$ °C. El sensor de temperatura se encuentra ubicado estratégicamente en la celda, de modo que el software sea capaz de identificar rápidamente las variaciones de temperatura de la celda y responder inmediatamente. De este modo, actúa encendiendo o apagando las resistencias acopladas a la celda, para mantener la temperatura en el intervalo de operación deseado.

La humidificación de las corrientes gaseosas se realiza por burbujeo en agua destilada, previo al ingreso en la celda, bajo temperatura controlada. Des esta forma se puede controlar la humidificación de los gases.

Las variables operativas utilizadas durante los ensayos utilizados fueron:

- caudal de ingreso del ánodo 5,01/h.
- caudal de ingreso del cátodo 4,51/h.
- temperatura de la celda $60,0 \pm 0,2$ °C.
- presión de salida 1 atm.
- humidificación de hidrógeno a 60 °C.

Se obtuvieron 5 curvas de polarización (figura 4.6), a partir de las cuales se calculó el promedio y se incluye la desviación estándar como barra de error asociado en la figura 4.7.

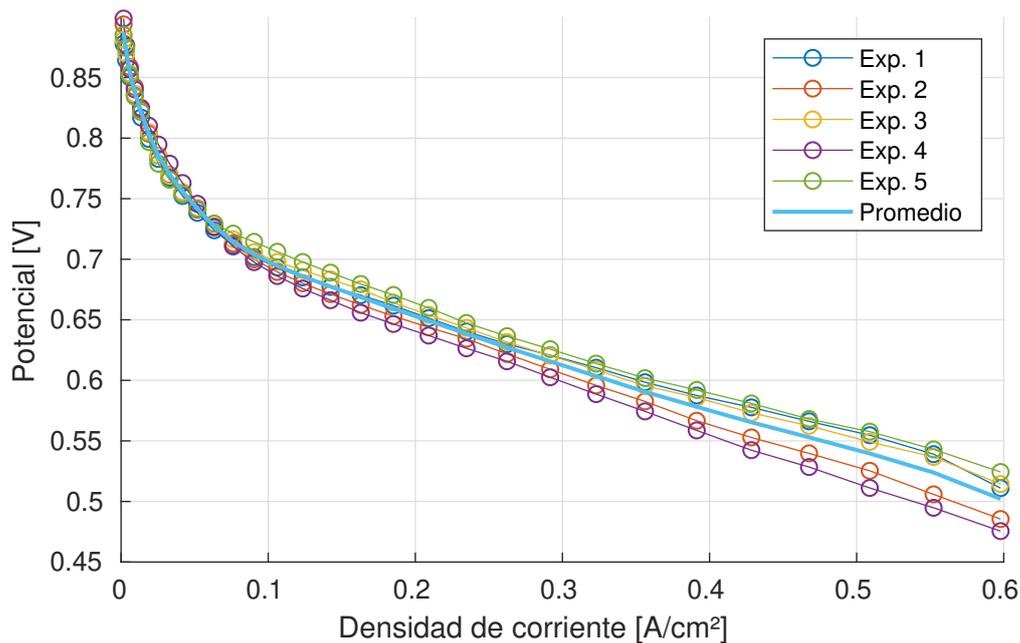


Figura 4.6: Curvas de polarización experimentales y promedio de las mismas.

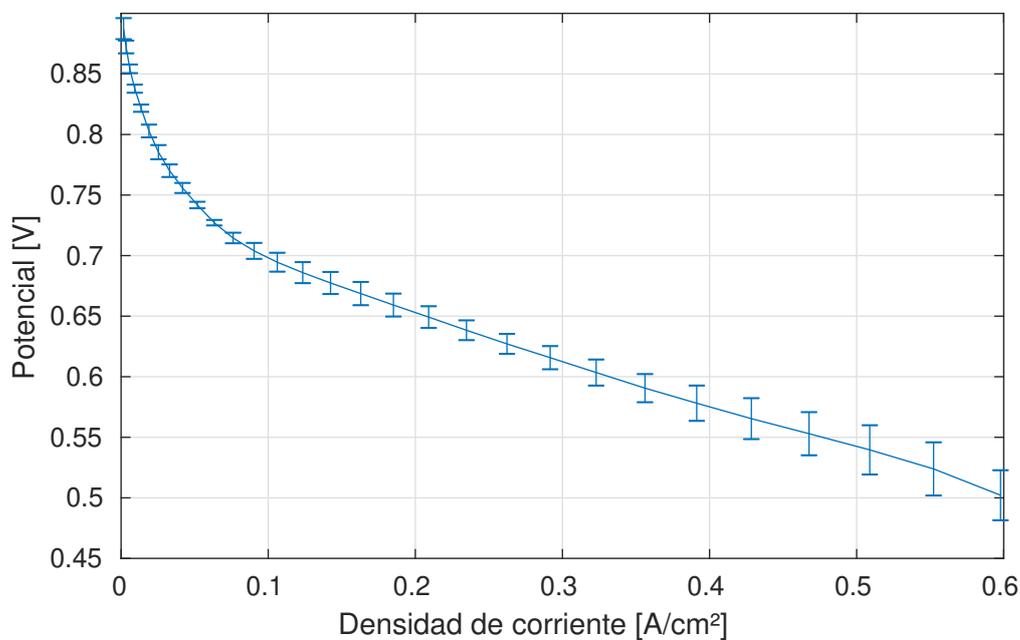


Figura 4.7: Curva de polarización media con la desviación estándar entre las 5 curvas experimentales de la figura 4.6.

4.5. Validación de modelo estacionario de celda completa considerando el efecto del agua en poros

La figura 4.8 presenta los 9 dominios de los que se compone el modelo. Para la validación del modelo se consideró la geometría completa de la celda de combustible, teniendo en consideración las placas terminales del cátodo (9) y ánodo (1), los canales de flujo de las corrientes gaseosas de cátodo (8) y de ánodo (2), la capa difusora de gases de cátodo (7) y de ánodo (3), las capas catalíticas (CL) de ánodo (4) y de cátodo (6) y la membrana de intercambio protónico (5).

El modelo resuelto se presentó en la sección 3.4. Este se resuelve en una fase en los canales de flujo, en la capa catalítica y en la capa difusora de gases. Las ecuaciones fueron afectadas por aproximación mediante la regla de las mezclas para considerar el efecto del agua líquida sobre la porosidad y las propiedades que de esta dependen en la capa catalítica y la capa difusora de gases. Se incorporó la ecuación planteada por Springer et al. [50] para estimar el contenido de agua y la conductividad iónica del Nafion en la capa catalítica.

Los parámetros geométricos del modelo, obtenidos por medición directa en su mayoría, tabla 4.2, y las propiedades de los materiales se presentan en la tabla 4.3, obtenidas de fuentes bibliográficas.

<i>Parámetro geométricos</i>	<i>Magnitud</i>	<i>Significado</i>	<i>Fuente</i>
L_{mea}	20 [mm]	largo de la MEA	medición directa
rad_{in-out}	0,5 [mm]	radio del canal de alimentación	medición directa
w_{ch}	1 [mm]	ancho de canal	medición directa
w_{mea}	20 [mm]	ancho de la MEA	medición directa
h_{ch}	1 [mm]	altura de canal	medición directa
w_{rib}	1 [mm]	ancho entre canales	medición directa
H_{gdl}	0,380 [mm]	altura GDL	[93]
H_{cl}	0,050 [mm]	espesor de CL	[93]
H_{mem}	0,183 [mm]	espesor Nafion 117	[49]

Tabla 4.2: Parámetros geométricos de la celda.

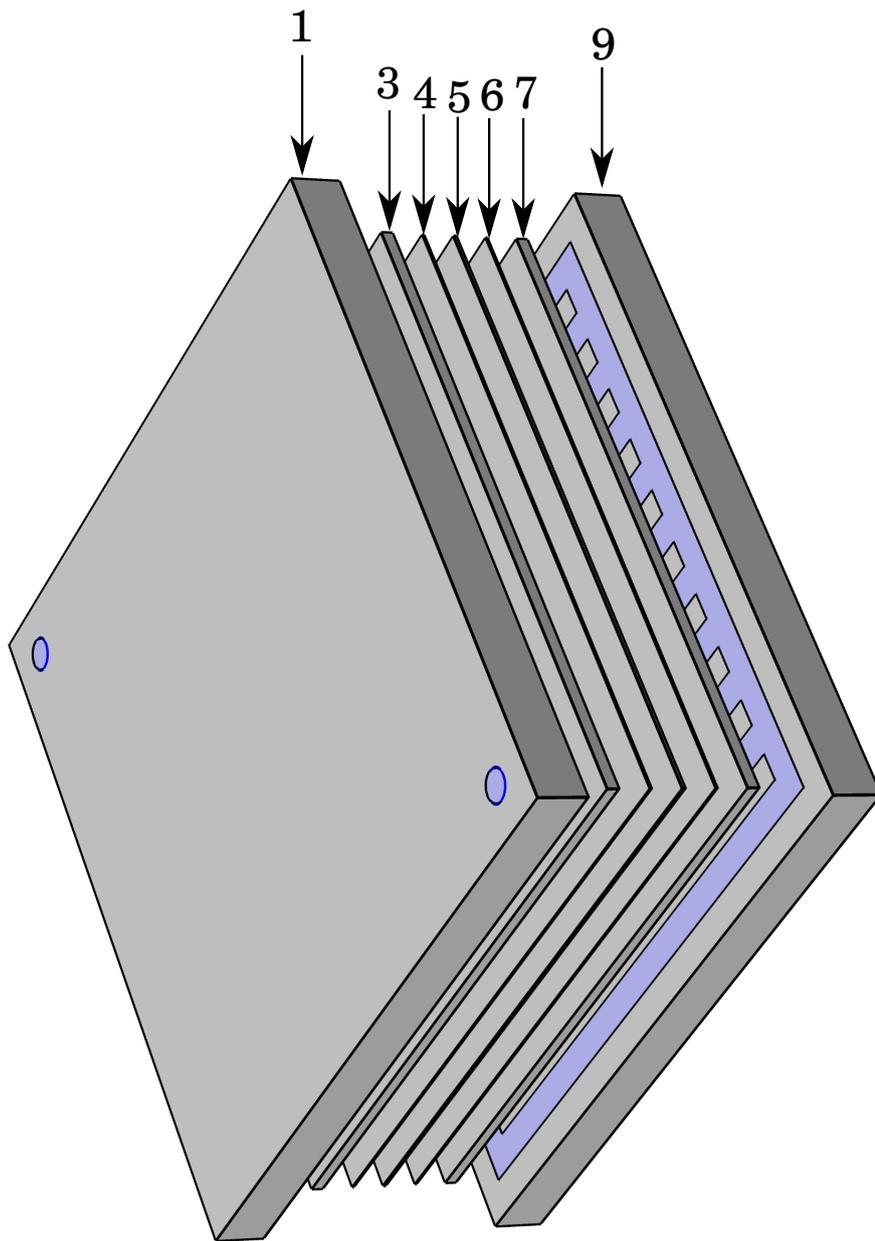


Figura 4.8: De izquierda a derecha: Placa terminal del ánodo (1), GDL del ánodo (3), CL del ánodo (4), PEM (5), CL del cátodo (6), GDL del cátodo (7), placa terminal del cátodo (9). En azul los canales de flujo del ánodo (2-izquierda) y del cátodo (8-derecha).

Parámetro	Magnitud	Significado	fuentes
EW	0,9 [mol/kg]	Peso equivalente de la membrana	[3]
ε_{gdl}	0,6	Porosidad inicial de la GDL	[93]
ε_{cl}	0,4	Porosidad inicial de la capa catalítica	[93]
ε_l	0,2	Fracción inicial de volumen de electrolito	[93]
σ_{fc}	1×10^5 [S/m]	Conductividad de grafito compacto	[31]
σ_m	9,825 [S/m]	Conductividad eléctrica de la GDL	[91]
m_{H_2}	2 [g/mol]	Masa molar de H_2	
m_{H_2O}	18 [g/mol]	Masa molar de H_2O	
m_{O_2}	32 [g/mol]	Masa molar de O_2	
m_{N_2}	28 [g/mol]	Masa molar de N_2	
κ_{gdl}	$1,18 \times 10^{-11}$ [m ²]	Permeabilidad de la GDL	[94]
κ_{cl}	$\kappa_{gdl}/5$	Permeabilidad de la CL	
$D_{H_2-H_2O}$	$1,0551 \times 10^{-4}$ [m ² /s]	Coefficiente interdifusional H_2-H_2O	[80]
$D_{N_2-O_2}$	$2,7511 \times 10^{-5}$ [m ² /s]	Coefficiente interdifusional N_2-O_2	[80]
$D_{N_2-H_2O}$	$2,9512 \times 10^{-5}$ [m ² /s]	Coefficiente interdifusional N_2-H_2O	[80]
$D_{O_2-H_2O}$	$3,2334 \times 10^{-5}$ [m ² /s]	Coefficiente interdifusional O_2-H_2O	[80]
ρ_{mem}	1,2 [kg/l]	Densidad de la membrana	[3]
ρ_{lq}	1 [g/cm ³]	Densidad del agua líquida	[80]
ν_{air}	16×10^{-6} [m ² /s]	Viscosidad dinámica del aire	[80]
ν_{H_2}	111×10^{-6} [m ² /s]	Viscosidad dinámica del hidrógeno	[80]
ν_{vap}	$21,68 \times 10^{-6}$ [m ² /s]	Viscosidad dinámica vapor de agua	[80]
T_{ref}	333,15 [K]	Temperatura de referencia	

Tabla 4.3: Propiedades de los materiales.

4.5.1. Ajuste del modelo

Una vez desarrollado el modelo y resuelto, debieron parametrizarse 4 parámetros para ajustar el comportamiento de la curva de polarización experimental. Los electrodos ensayados se confeccionaron de acuerdo con la técnica presentada por Zubimendi et al. [95], quienes caracterizaron diferentes superficies cristalográficas de Pt en medio ácido. Ajustando los parámetros de la celda para Pt policristalino, mediante la ecuación de Tafel catódica 3.21, por ser la reacción que más lenta, como se detalló en la sección 3.4, suele ser condicionante de la reacción global.

Las variables parametrizadas fueron:

- la densidad de corriente de intercambio catódico ($i_{0,c}$)

$$i_{0,c} = 0,45 \text{ [A/m}^2\text{]} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \quad (4.1)$$

Tipo de error	Valor
Raíz del error cuadrático medio	3,5 mV
Error máximo	12,2 mV
Error relativo promedio	0,35 %
Error integrado	2,1 mV

Tabla 4.4: Tabla de errores entre la curva del modelo y la polarización promedio.

- la pendiente de Tafel catódica (A_c).

$$A_c = 98[mV] \quad (4.2)$$

- Área activa superficial específica. Relaciona el área específica de platino (A_{Pt}) de los electrodos ensayados con el volumen estimado de electrodo poroso.

$$A_v = \frac{A_{Pt}}{H_{CL}} = 2,9e6[1/m] \quad (4.3)$$

Donde $A_{Pt}=146,5cm^2 dePt/cm^2 deelectrodo$ [2]

- La conductividad protónica inicial de la membrana de intercambio, esta resistencia es el principal factor que influye en la sobretensión óhmica, ya que afecta de manera directa el flujo de protones. Se obtuvo como resistencia de la curva en la zona de comportamiento óhmico, por ajuste manual por tanteo, siendo el valor de 18,579 S/m el valor mejor ajustado de los ensayados.

En la figura 4.9 (a) se presenta la curva de polarización promedio y la curva de polarización del modelo y en la figura 4.9 (b) se presentan los errores absolutos entre las curvas.

En la tabla 4.4 los valores de los errores muestran que los errores son pequeños. Por lo que podemos decir que la aproximación es buena.

4.5.2. Resultados del modelo

En la figura 4.10 se puede apreciar como la fracción de agua líquida (s_{lq}) en la GDL aumenta al disminuir el potencial, es claro que la celda de canales paralelos sufre una acumulación en el centro por la forma en que circulan de gases.

Esta variable es la que influye en las siguientes propiedades. - Actividad de agua (figura 4.11). - Conductividad del electrolito en la CL (figura 4.12). - Contenido de agua en el polímero de la CL (figura 4.13). - Porosidad de la GDL (figura 4.14). - Porosidad de la CL (figura 4.15). - Fracción de O_2 (figura 4.16).

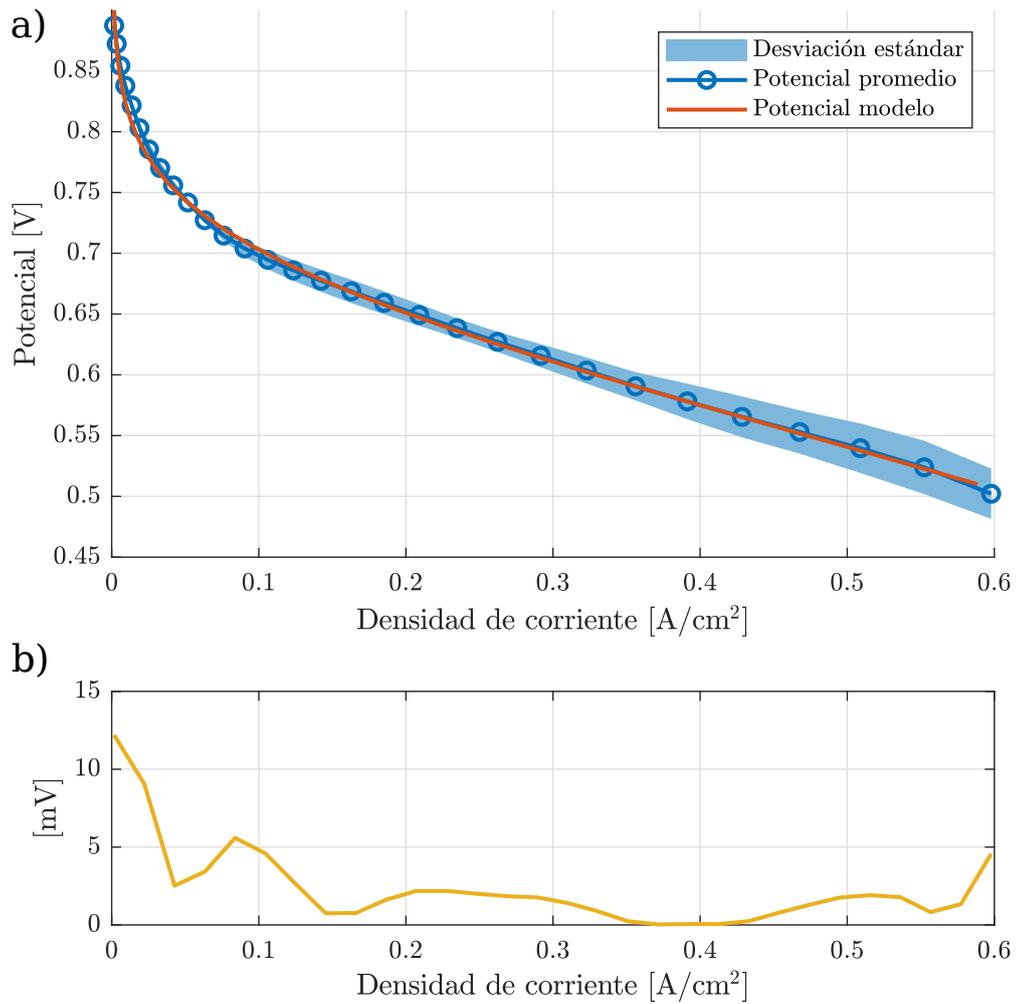


Figura 4.9: (a) Polarización de modelo contra la polarización promedio experimental y la desviación estándar de las medidas experimentales. (b) Error absoluto entre el promedio de los datos de polarización y el modelo ajustado.

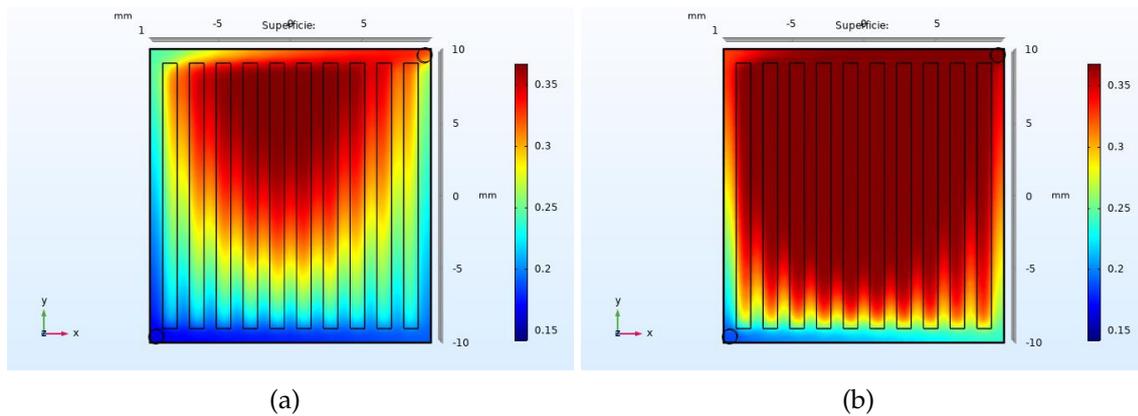


Figura 4.10: Fracción de agua líquida (s_{lq} ec.3.52) en la GDL del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).

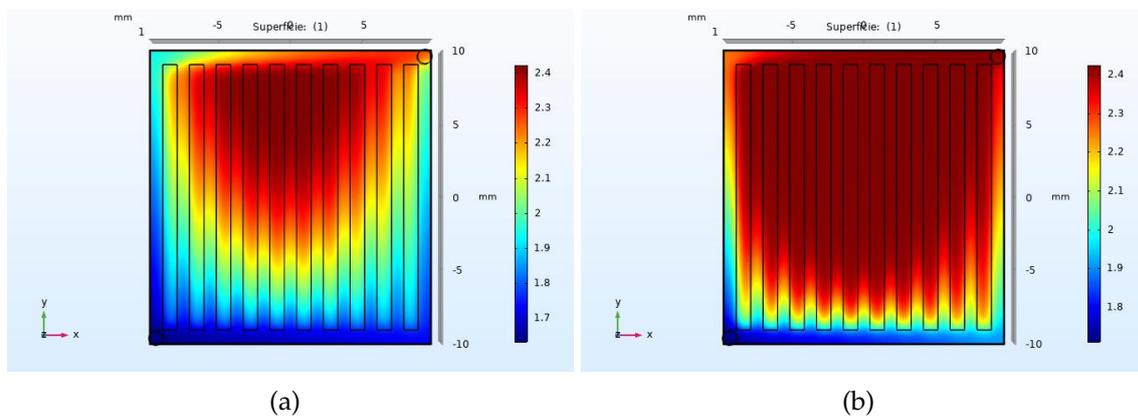


Figura 4.11: Actividad del agua (a_w ec. 3.79) en la superficie superior de la CL del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).

Se puede apreciar que la magnitud de la porosidad del cátodo tanto en la GDL (figura 4.14), como en la CL (figura 4.15) se reducen al disminuir el potencial de trabajo, esto dificulta el acceso de los gases y disminuye la densidad de corriente generada, aumentando el sobrepotencial de difusión.

La conductividad iónica en la CL (figura 4.12) aumenta al disminuir el potencial de operación, como el modelo es isotérmico este incremento se debe al aumento del contenido de agua en el polímero de la CL (figura 4.13).

La fracción de O_2 se presenta en la figura 4.16, donde puede apreciarse disminuir al aumentar la densidad de corriente generada, esto se debe al mayor consumo de O_2 , y mayor formación de H_2O , ya que la disminución en la porosidad no afecta las fracciones molares.

Estas figuras las figuras presentes son descriptivas y las escalas de colores se presentan relativos a cada escala. Es por esto que en el capítulo siguiente se desarrolla una metodología que busca cuantificar las distribuciones para evitar las ambigü-

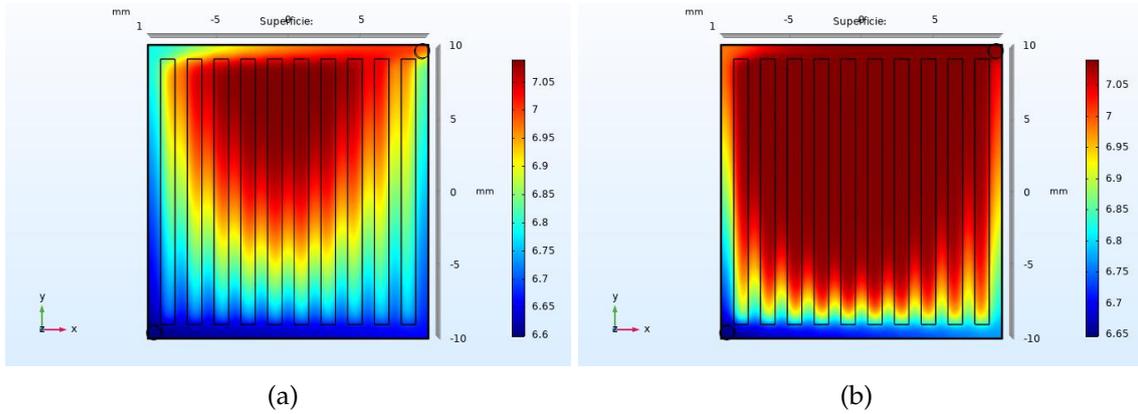


Figura 4.12: Conductividad del Nafion (k_{ion} [S/cm] ec. 3.81) en la superficie superior de la CL del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).

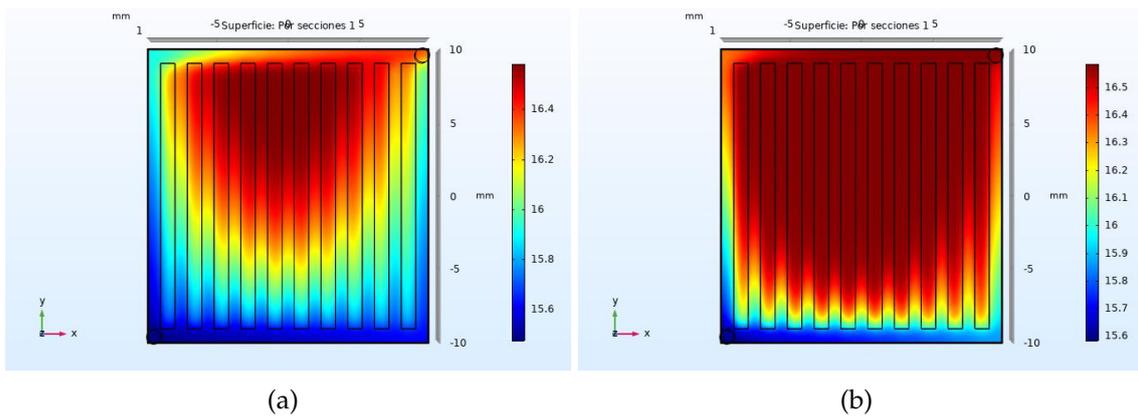


Figura 4.13: Contenido de agua (λ ec. 3.78) en el Nafion de la capa catalítica del cátodo a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).

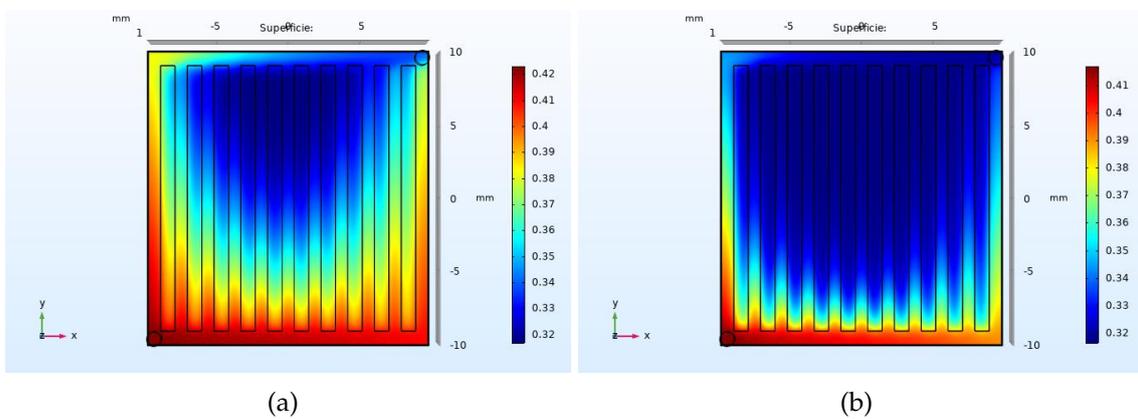


Figura 4.14: Porosidad de la GDL del cátodo ($\epsilon_{GDL} (1 - s_{lq})$) a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).

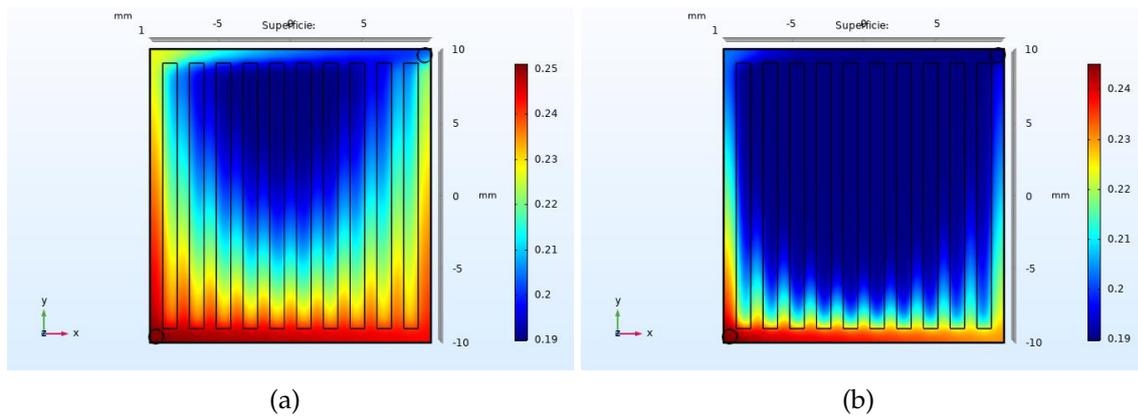


Figura 4.15: Porosidad de la CL del cátodo ($\epsilon_{CL} (1 - s_{lq})$) a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).

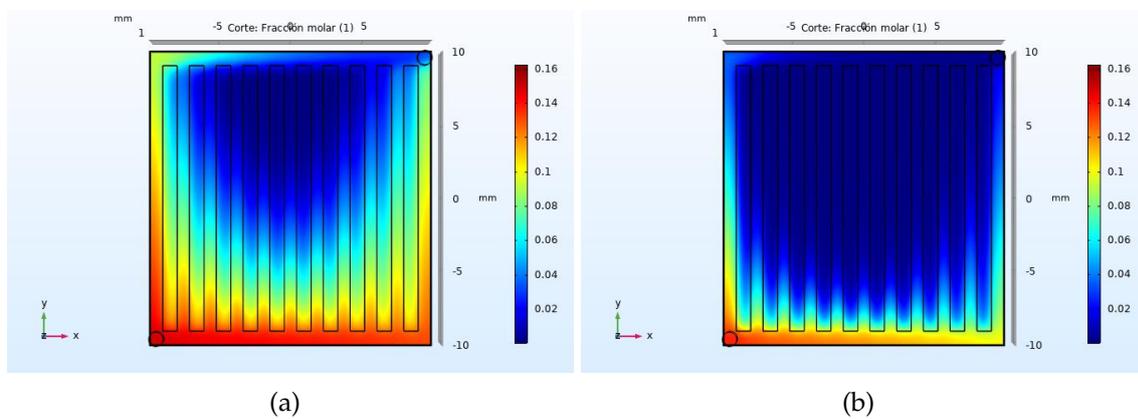


Figura 4.16: Corte de la GDL del cátodo. Se presenta fracción molar de oxígeno (γ_{O_2}) a 0,85 V (a) y 0,6 V (b).

dades de las figuras coloreadas.

4.6. Conclusiones

Del presente capítulo podemos concluir:

- Se contrasto de manera satisfactoria el modelo estacionario de cátodo frente a trabajos publicados de otros autores.
- Se validó con un grado de ajuste satisfactorio el modelo estacionario de celda completa con incorporación del efecto del agua líquida.

Capítulo 5

Estudio de sensibilidad sobre propiedades específicas de una PEMFC

5.1. Resumen

En el presente capítulo se utilizó un modelo multifísico 3D de media celda de combustible, enfocado en el cátodo, para analizar el desempeño mediante la distribución de la densidad de corriente generada sobre la superficie de reacción del cátodo de una celda de combustible tipo PEM. Se propusieron herramientas estadísticas cuantitativas para evaluar la distribución de la densidad de corriente generada en el área activa del electrodo, con el fin de garantizar una distribución adecuada sin detrimento de la densidad de potencia. El análisis se realizó a partir de cuatro parámetros, dos de diseño y dos operativos, y se evaluaron a tres niveles mediante el estudio de robustez del método Taguchi. Finalmente se definió trabajar en condiciones de potencial constante a 0,65 V, que garantiza una buena generación de potencia y adecuada distribución de densidad de corriente. Se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros.

5.2. Objetivos del estudio

Se plantean como objetivos del estudio desarrollado en este capítulo, los siguientes:

- Definir herramientas analíticas para estudiar la distribución de la generación de corrientes en PEMFC, como reflejo de la evolución de la reacción a nivel local.

- Realizar un estudio de sensibilidad buscando la mejor relación de generación de corriente y su distribución sobre el área activa, en función de algunos parámetros de celda.
- Comparar la disposición de los canales en una celda rectangular, para evaluar su desempeño en la distribución superficial y generación de densidad de corriente.
- Optimizar, mediante diseño robusto el diseño del cátodo de una celda de combustible tipo PEM, de acuerdo con algunos parámetros operacionales y estructurales.

5.3. Modelo empleado

El modelo utilizado fue detallado en la sección 3.2 y contrastado en la sección 4.3. Este es un modelo multifísico para el cátodo, que contempla canales de difusión, capa difusora de gases y capa catalítica. La resolución del modelo se llevó adelante mediante métodos de elementos finitos, ejecutados a través del programa COMSOL.

Los valores de los parámetros utilizados en este modelo se muestran en la tabla 4.1.

Las principales suposiciones del modelo son:

- Reactivos y productos se comportan como gases ideales y se mantienen en una fase.
- Isotérmico.
- Estado estacionario.
- Flujo laminar.
- No se produce crossover de agua.

Este modelo no considera el agua en fase líquida, por lo que puede utilizarse para representar adecuadamente el comportamiento del cátodo en condiciones de media y baja potencia.

5.4. Análisis estadístico

Se realizó un análisis cuantitativo de los resultados obtenidos del modelo, enfocados en la densidad de corriente generada sobre el área activa, ya que la misma

representa una relación directa con las condiciones de reacción (concentración de O_2 , calor generado localmente y generación de agua).

Los datos obtenidos se exportaron mediante una matriz de 50×100 para guardar relación de aspecto geométrico con el área de interfaz activa del modelo, recordando que la celda en estudio tiene las dimensiones $25 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$. Los valores de densidad de corriente locales fueron analizados mediante los estadísticos descriptos a continuación:

- La media (ecuación 5.1) es el valor promedio de los datos extraídos.

$$\bar{x} = \sum_i^N \frac{x_i}{N} \quad (5.1)$$

- La desviación estándar (ecuación 5.2) refleja la dispersión de los datos sobre la media.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^N (\bar{x} - x_i)^2}{N}} \quad (5.2)$$

- El coeficiente de variación (ecuación 5.3) representa la variabilidad de los datos alrededor de la media.

$$CV(x) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (5.3)$$

- El coeficiente de curtosis (Eq. 5.4), se aproxima a cero para una distribución normal. Considerando el valor de curtosis igual a cero implicaría que los datos se distribuyen en correspondencia perfecta con una curva de campana de gauss para una distribución Normal.

$$curtosis = \frac{\sum (x - \bar{x})^4}{(\sum (x - \bar{x})^2)^2} - 3 \quad (5.4)$$

Los índices de la estadística descriptiva, como los mencionados, han sido utilizados por otros autores. Kwon et al. [83] utiliza estos para describir la distribución de las especies, Behrou et al. [40] utiliza la desviación estándar y la media de la potencia en la función objetivo de una optimización a través de la modificación de los canales de flujo. Estos estadísticos muestran como se comporta la distribución de los datos sin considerar la relación entre un valor puntual y su entorno, sino como un conjunto como valores individuales.

Para complementar este análisis se propone incorporar un índice de rugosidad, (ri), que mide la diferencia entre un valor central y los valores de su entorno. Estos datos generan una nueva matriz de valores en los cuales se aplican los estadísticos

descriptos anteriormente. La media de estos valores y su coeficiente de variación nos brindan una idea de su distribución y comportamiento.

El calculo de ri se llevó adelante de acuerdo con la ecuación 5.5. Donde $z_{r,c}$ es el valor de a densidad de corriente local en la fila r y columna c . Se aplica la raíz de la suma de la diferencia de cuadrados entre el valor central y los valores que lo rodea, como se muestra en la figura 5.1, de este modo los valores resultantes $ri_{r,c}$ siempre serán positivos.

$$ri_{r,c} = \sqrt{\sum_{i=r-1}^{r+1} \sum_{j=c-1}^{c+1} (z_{i,j} - z_{r,c})^2} \quad (5.5)$$

r-1,c-1	r,c-1	r+1,c-1
r-1,c	r,c	r+1,c
r-1,c+1	r,c+1	r+1,c+1

Figura 5.1: Matriz para calcular ri .

Considerando la media \bar{ri} , es posible tener una idea de las variaciones locales en promedio, y al considerar el coeficiente de variación $CV(ri)$ se puede evidenciar si las variaciones son recurrentes sobre la superficie.

Un valor elevado de \bar{ri} implica grandes variaciones locales, por el contrario un valor pequeño implica variaciones pequeñas. Si el $CV(ri)$ es cercano a cero se atribuye a una variación sostenida, si por el contrario presenta un valor elevado implica variaciones que no son constantes. Ambos valores juntos, dan una idea del comportamiento de los datos. En el caso de la densidad de corriente generada localmente es deseable que el \bar{ri} sea lo más bajo posible y $CV(ri)$ cercano a cero, sumado a una elevada densidad de corriente media \bar{i} .

5.5. Diseño experimental de canales longitudinales

Para evaluar la densidad de corriente generada y su distribución sobre el área activa bajo diferentes condiciones, se seleccionaron 4 parámetros a modificar. Cada parámetro capturó tres valores diferentes, o arreglos en el caso de la configuración de los canales, que desde aquí en adelante denominaremos niveles.

Los parámetros de diseño se listan a continuación, con los respectivos niveles o valores asignados:

- -A- Arreglo de los canales: paralelos (A1), serpentín (A2) y mixto (A3).
- -B- Porosidad de la GDL: 0,3 (B1); 0,4 (B2); 0,5 (B3).
- -C- Velocidad de ingreso de aire: 1 m/s (C1), 3 m/s (C2), 6 m/s (C3).
- -D- Fracción de agua de humidificación en los gases de ingreso: 0,01 (D1); 0,05 (D2); 0,10 (D3).

Dos de estos son parámetros de diseño (Arreglo de los canales y la porosidad GDL) y dos son parámetros operativos (flujo de ingreso de aire y fracción de vapor en el aire de ingreso).

Para el arreglo de canales, las tres configuraciones propuestas, descritas en 2.2.1, fueron seleccionadas por ser las más extensamente estudiadas. Las mismas se presentan en la figura 5.2.

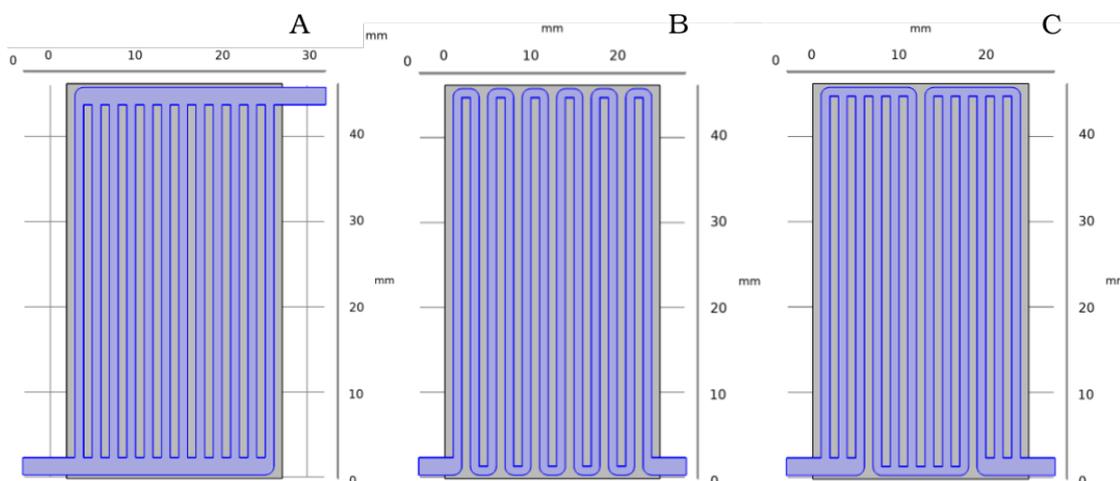


Figura 5.2: Arreglos geométricos de los canales. A) Paralelos (A1). B) Serpentín (A2). C) Combinación paralelo-serpentín (A3).

Considerando que el área activa y la temperatura de operación de la celda de combustible son fijas, la variación en la velocidad de ingreso de aire es equivalente a modificar la relación estequiométrica del cátodo. Trabajar con el flujo de ingreso de

aire es favorable para el estudio de los parámetros operativos desde el punto de vista del control del balance de planta. El rango seleccionado de porosidad de la GDL se encuentra en línea con los valores que se encuentran usualmente en literatura [61, 96, 97] y los valores seleccionados de fracción de agua en el ingreso se encuentran por debajo de los presentados por Karthikeyan et al. [61].

Los experimentos fueron definidos a través de un diseño factorial fraccionado inspirado en el diseño robusto de Taguchi [61].

5.5.1. Diseño robusto de Taguchi

El método Taguchi utiliza un conjunto especial de matrices denominadas matrices ortogonales, lo que da como resultado un número mínimo de experimentos con la máxima información sobre todos los factores que afectan el resultado.

Se seleccionó un diseño factorial fraccionado $3^{(4-2)}$. Este tipo de diseño sacrifica una escasa cantidad de información, con el fin de reducir el número de simulaciones. Considera las variables independientes, con lo que cobra mayor relevancia el efecto principal sobre los efectos de las interacciones dobles, triples, etc.

En este caso el estudio se redujo de 81 simulaciones, en el caso de realizarse un estudio paramétrico completo, a solo 9 simulaciones, presentadas en la tabla 5.1.

La nomenclatura utilizada para cada experimento representa el nivel de cada una de las variables en el orden A, B, C y D. Es decir, la simulación *sim2312* es la simulación con la variable A en su nivel 2, la variable B en su nivel 3, la variable C en su nivel 1, la variable D en su nivel 2.

<i>N</i>	<i>Simul</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	<i>sim1111</i>	paralelo	0,3	1 m/s	0,01
2	<i>sim1222</i>	paralelo	0,4	3 m/s	0,05
3	<i>sim1333</i>	paralelo	0,5	6 m/s	0,10
4	<i>sim2123</i>	paral/serp	0,3	3 m/s	0,10
5	<i>sim2231</i>	paral/serp	0,4	6 m/s	0,01
6	<i>sim2312</i>	paral/serp	0,5	1 m/s	0,05
7	<i>sim3132</i>	serpentín	0,3	6 m/s	0,05
8	<i>sim3213</i>	serpentín	0,4	1 m/s	0,10
9	<i>sim3321</i>	serpentín	0,5	3 m/s	0,01

Tabla 5.1: Diseño experimental de Taguchi para las simulaciones.

Una ventaja del método Taguchi es que se puede evaluar el efecto de la variación de un solo parámetro de diseño en sus diferentes niveles, ya que se compensa el efecto de la variación de los parámetros restantes [98]. Para cada configuración

definida en la tabla 5.1 el potencial de operación se simuló en el rango de 0,5 V a 0,9 V.

Mediante el método de Taguchi se puede realizar un análisis de sensibilidad y encontrar las mejores condiciones para los resultados requeridos mediante la normalización y comparación de los índices normalizados. Se utilizan 2 ecuaciones, de acuerdo a los resultados buscados. Si se busca maximizar el resultado se normaliza mediante la relación S/N_h "mayor es mejor" (Eq. 5.6), y si se busca minimizar el resultado se normaliza mediante la relación S/N_l "menor es mejor" (Eq. 5.7) [61, 72, 99].

$$S/N_h(\bar{p}) = -10 \log \left(\frac{1}{N} \sum \bar{p}^2 \right) \quad (5.6)$$

$$S/N_l(\bar{r}i) = -10 \log \left(\frac{1}{N} \sum \bar{r}i^2 \right) \quad (5.7)$$

Luego se confecciona una tabla comparativa, se define el parámetro frente al que presenta mayor sensibilidad el resultado al que presente la diferencia más marcada entre los diferentes niveles.

5.5.2. Discusión de resultados

Para encontrar las condiciones de operación que garanticen una distribución suave de la densidad de corriente generada localmente, manteniendo una elevada densidad de potencia para todas las simulaciones, cinco índices estadísticos fueron analizados:

- Coeficiente de variación de la densidad de corriente ($CV(i)$), un valor cercano a cero es deseado, ya que habrá menor dispersión en los datos alrededor de la media.
- La media del índice de rugosidad ($\bar{r}i$), que relaciona las variaciones promedio entre un valor central de densidad de corriente en el área activa y su entorno. Un valor bajo indica una mayor suavidad de la distribución de la densidad de corriente.
- El coeficiente de variación del índice de rugosidad ($CV(ri)$). Se pretende un valor cercano a cero ya que indica una menor dispersión de las variaciones en los datos.
- Coeficiente de curtosis (k) de la densidad de corriente, en este caso un valor bajo es buscado.

- Promedio de la densidad de potencia \bar{p} , utilizado para comparar el desempeño de la celda en las diferentes configuraciones, donde el mayor valor es pretendido.

Dos de estos índices, \bar{r}_i y $CV(ri)$, fueron utilizados para comprender la suavidad de la distribución de densidad de corriente generada a nivel local. La densidad de potencia media \bar{p} se utilizó, en lugar de la densidad de corriente, para evaluar el desempeño de la celda de combustible bajo las diferentes configuraciones. Para obtener un buen rendimiento se debe encontrar una solución de compromiso entre la potencia generada y una buena distribución de la densidad de corriente generada a nivel local, para esto la densidad de potencia media (\bar{p}) y el índice de rugosidad (\bar{r}_i) fueron destacados como índices estadísticos críticos; los otros tres estadísticos se consideraron secundarios y se utilizaron para comparar unas simulaciones con otras.

Selección del potencial de operación

La selección del voltaje de operación demanda una solución de compromiso entre máxima potencia de la celda y la suavidad en la distribución de la densidad de corriente generada.

La figura 5.3 muestra la curva de potencial de operación y densidad de potencia como funciones de la densidad de corriente para todas las simulaciones corridas. En la misma se ve claramente que operando a baja velocidad de ingreso de aire (*sim1111*, *sim2312* y *sim3213*), a potenciales inferiores a 0,6 V, la corriente permanece constante. Esto se debe al consumo completo del O₂ que ingresó a la celda. Al disminuir el potencial de operación bajo la misma corriente implica una disminución en la potencia generada, este comportamiento exhibe un máximo de potencia entre estas simulaciones.

En la figura 5.4 se muestran los resultados *sim1111*. La imagen de la izquierda presenta la densidad de corriente sobre el área activa en el eje vertical z, los ejes x e y se corresponden con la matriz de datos. En la imagen de la derecha se representa el índice *ri*. Puede observarse que cuando el índice de rugosidad se aplica a los valores de densidad de corriente, presenta valores bajos. Esto muestra que las diferencias en la densidad de corriente generada son similares sobre toda el área activa. En los extremos del gráfico se pueden detectar grandes variaciones, propias de zonas muertas, donde los reactivos no llegan eficazmente por lo que la densidad de corriente generada cae a cero. También, una baja media (\bar{r}_i) se verifica para esta simulación (tabla 5.2).

Por otro lado la figura 5.5 presenta los resultados *sim2312*. Comparándolos con

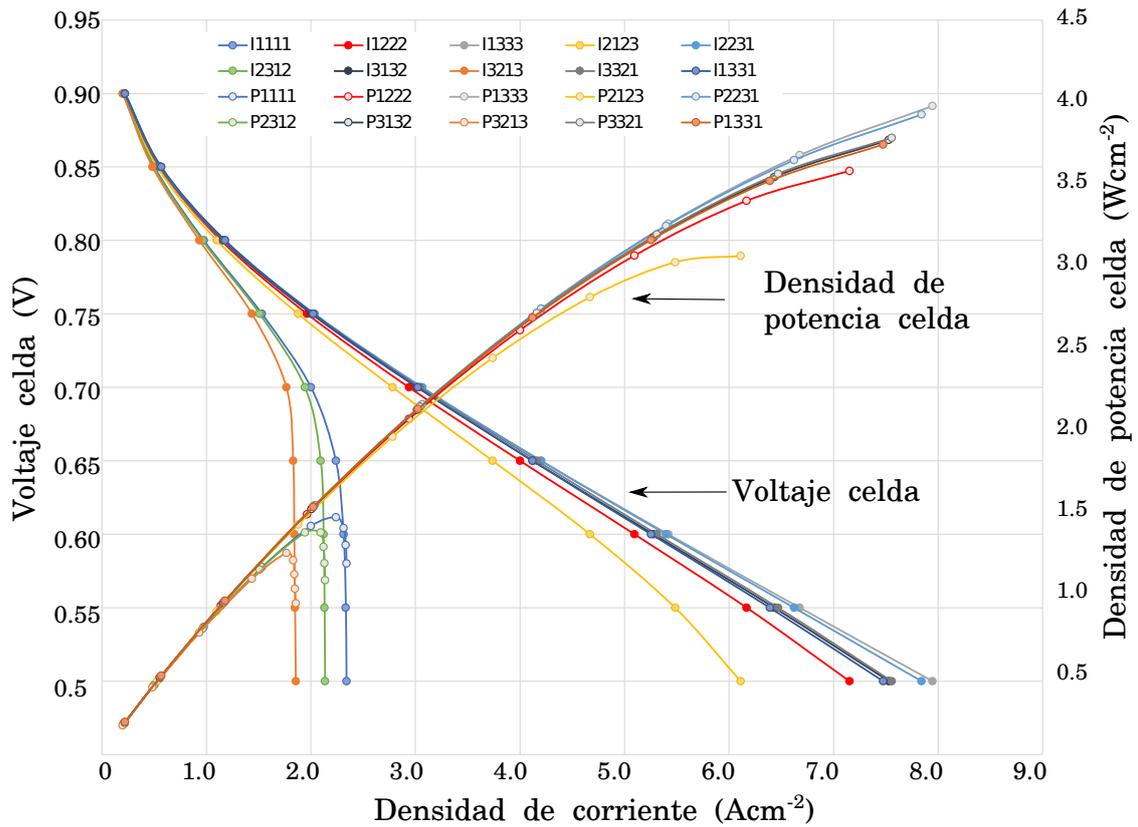


Figura 5.3: Curva de polarización y curva de potencia vs corriente para todas las simulaciones. sim1331 se obtuvo en la optimización.

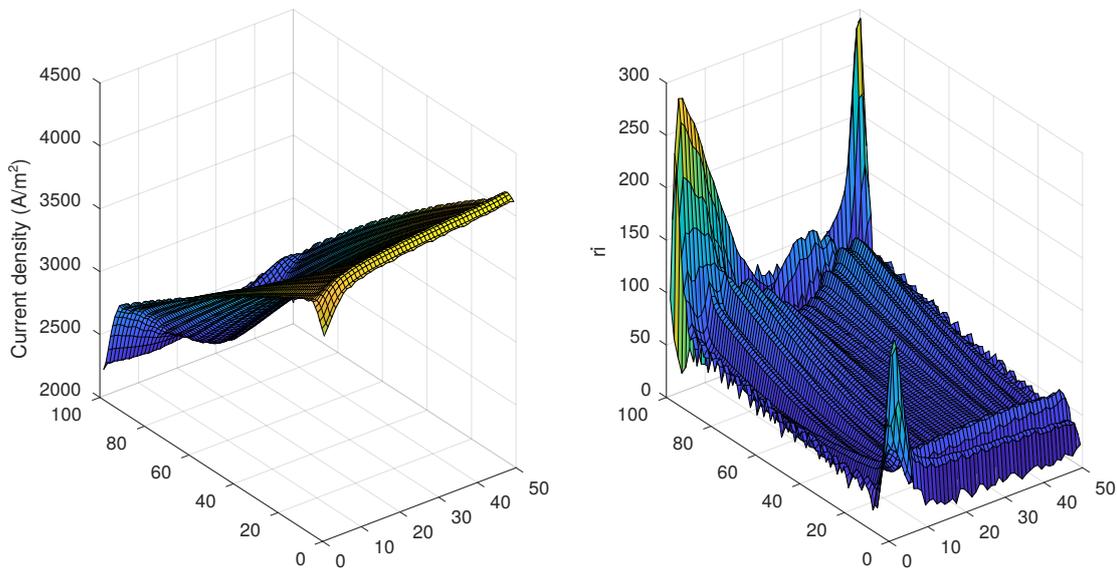


Figura 5.4: Densidad de corriente (izquierda) y r_i (derecha) para *sim1111*.

los resultados de la *sim1111*, las densidades de corriente generada presentan similares ordenes de magnitud, el análisis de r_i indica que la distribución sobre el área activa es más suave en *sim1111* que la obtenida en *sim2312*.

Adentrándonos en el análisis de cada variable estudiada. En la figura 5.6 se pue-

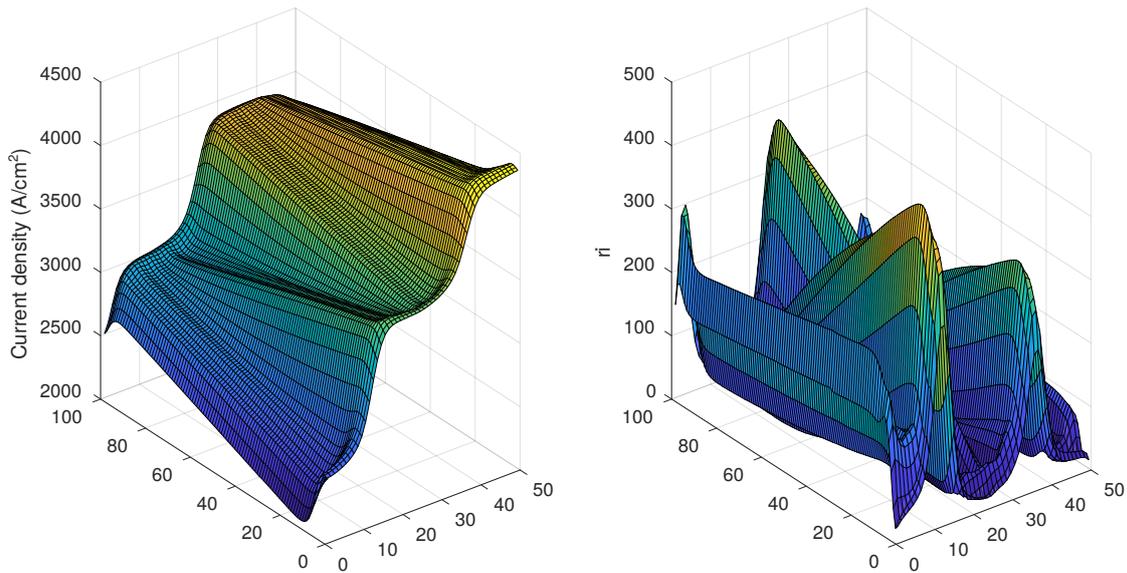


Figura 5.5: Densidad de corriente (izquierda) y r_i (derecha) para *sim2312*.

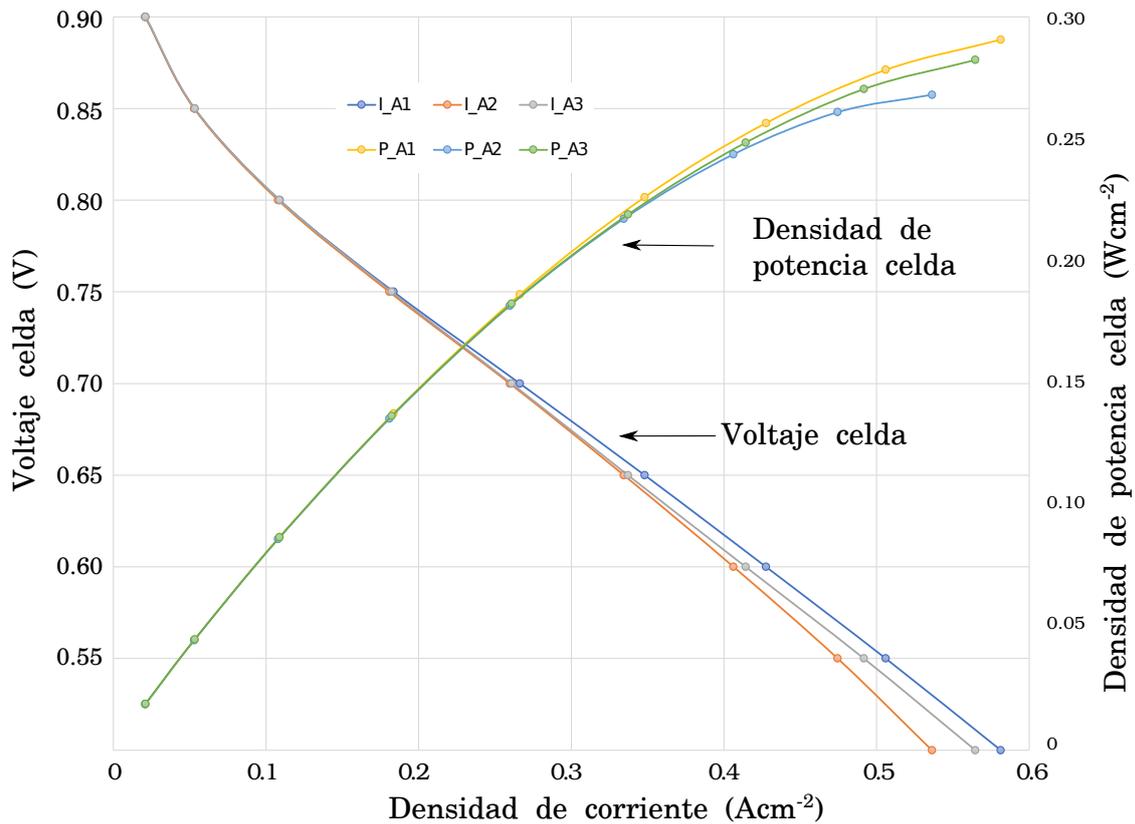


Figura 5.6: Curva de polarización para los diferentes arreglos de canales.

de apreciar que la configuración de canales paralelos presenta una mayor potencia generada, seguido por la configuración de canales en serpentin y con menor potencia desarrollada la distribución mediante de canales mixtos. Sin embargo no se perciben diferencias sustanciales, hasta que la densidad de corriente aumenta por encima de $0,4 \text{ A/cm}^2$.

La figura 5.7A muestra que, para todas las configuraciones de canales (A1, A2, A3), cuando el potencial decrece por debajo de 0,65 V, la media del índice de rugosidad se incrementa mostrando una menor homogeneidad de distribución con el incremento de la densidad de corriente. En el caso de la \bar{r}_i y el $CV(r_i)$, (figura 5.7A y figura 5.7B) los valores más bajos los presenta la geometría de canales paralelos. En las figuras 5.7C y 5.7D los coeficiente de curtosis y los $CV(i)$ presentan los menores valores para la geometría de canales en paralelo, seguida por la geometría mixta y los valores mayores los presenta la geometría serpentín. Con este análisis, se evidencia que la mejor distribución se presenta por la geometría de canales en paralelo, seguido por la geometría en serpentín en función de la mayor potencia y menor \bar{r}_i . En el caso de la geometría mixta arrojó el desempeño más bajo en \bar{p} e índice de distribución \bar{r}_i más elevado al trabajar en potencial de 0,65 V.

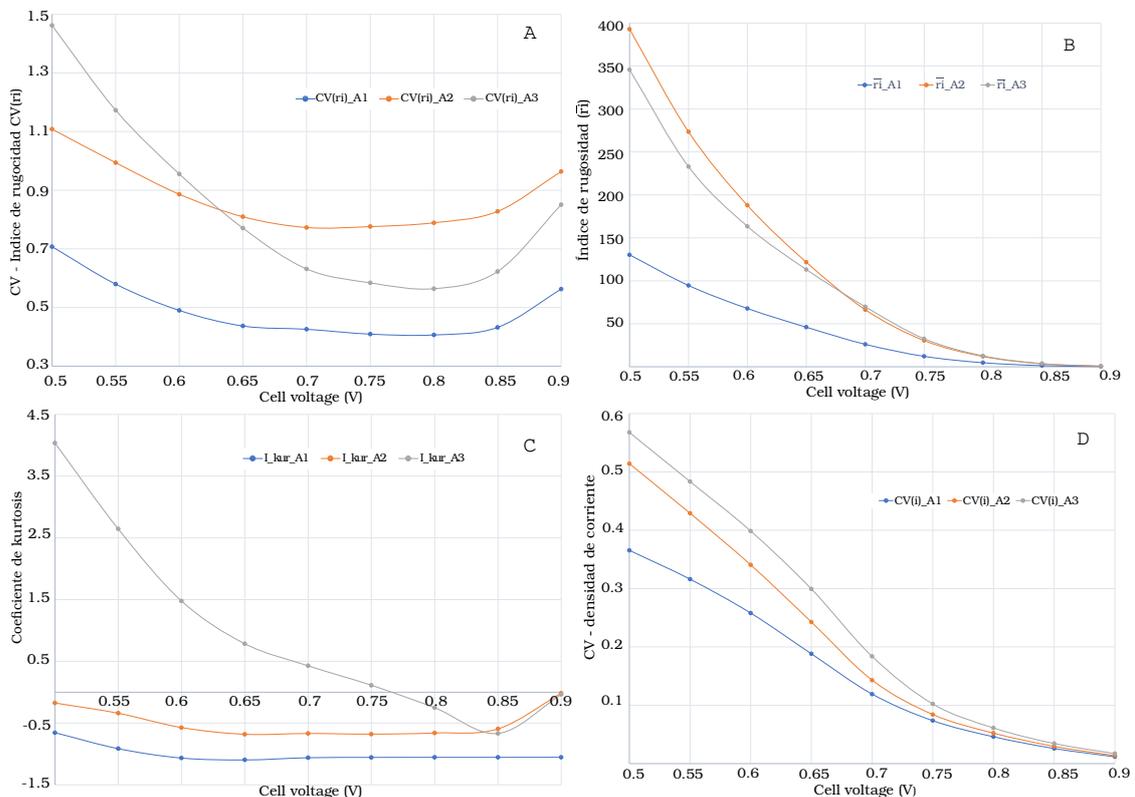


Figura 5.7: Parámetros estadísticos para los diferentes arreglos de canales. A) Coeficiente de variación del r_i . B) Media del índice de rugosidad. C) curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.

En la figura 5.8 se puede ver que a porosidades mayores se favorece el incremento de la densidad de corriente generada, coincidente con los resultados obtenidos por Kermani et al. [96] y Huang et al. [100]. Esto sucede porque los gases alcanzan la capa catalítica con menos impedimentos, facilitando la reacción. Por debajo del potencial de 0,6 V, una potencia mayor queda claramente asociada a un incremento

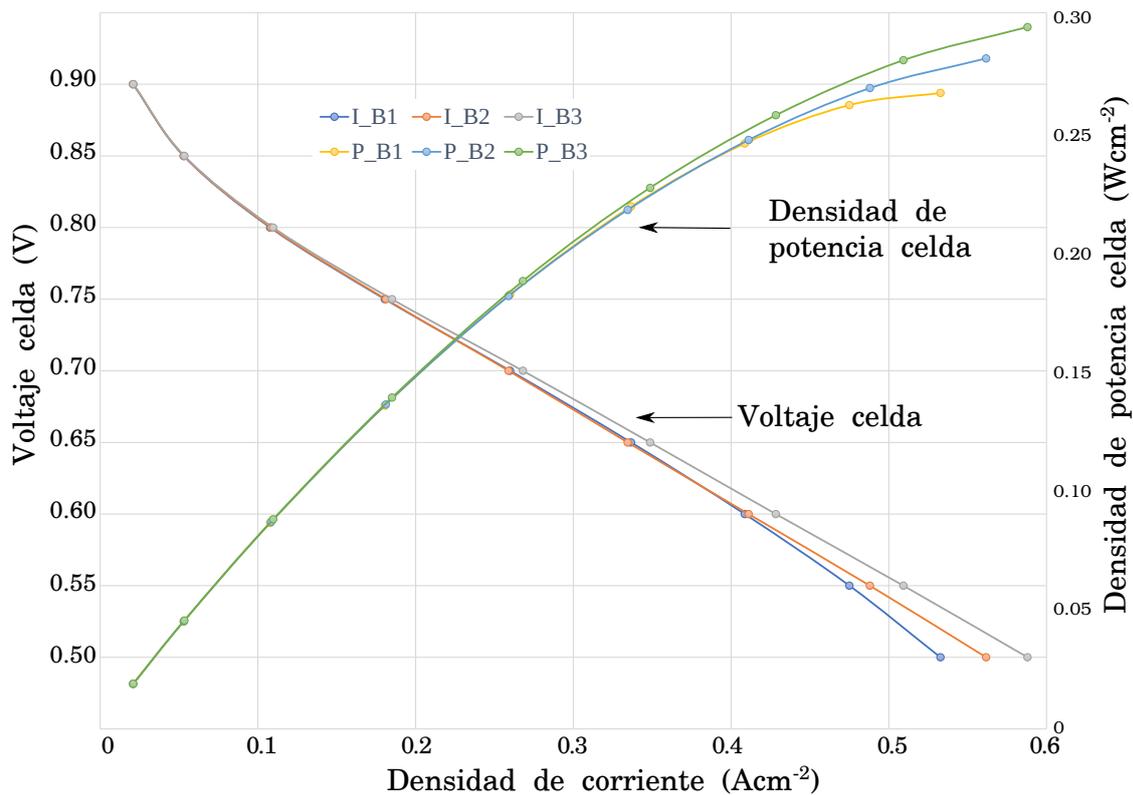


Figura 5.8: Curva de polarización para los diferentes niveles de porosidad.

de la porosidad.

Las figura 5.9A y figura 5.9B muestran que a potenciales menores que 0,65 V tanto \bar{r}_i como $CV(r_i)$ aumentan sus valores, indicando una menor homogeneidad en su distribución con el incremento de la densidad de corriente. La figura 5.9C indica que el peor índice de curtosis es la baja porosidad, a diferencia de la figura 5.9D, donde la menor dispersión de datos al rededor de la media se corresponde con el menor nivel de porosidad.

La figura 5.10 muestra las curvas de polarización y potencia para los tres niveles de velocidad a diferentes potenciales de operación. Se puede apreciar que el menor nivel de velocidad de ingreso de aire tiene una potencia máxima a un potencial de 0,65 V. Las velocidades de ingreso de aire más bajas presentan las peores distribuciones. Al disminuir el potencial por debajo de 0,65 V la densidad de corriente se mantiene constante, por lo tanto la potencia disminuye. Esto último se debe, al hecho que el O_2 se consume completamente. En la figura 5.11 se pueden observar valores elevados de densidad de corriente en la primera sección de los canales de distribución hasta llegar a cero a medida que aumenta la distancia desde el ingreso hasta la zona donde ya se consumió completamente el O_2 . Esta es una situación indeseable, sin embargo se la mantuvo para evidenciar su exclusión durante el análisis.

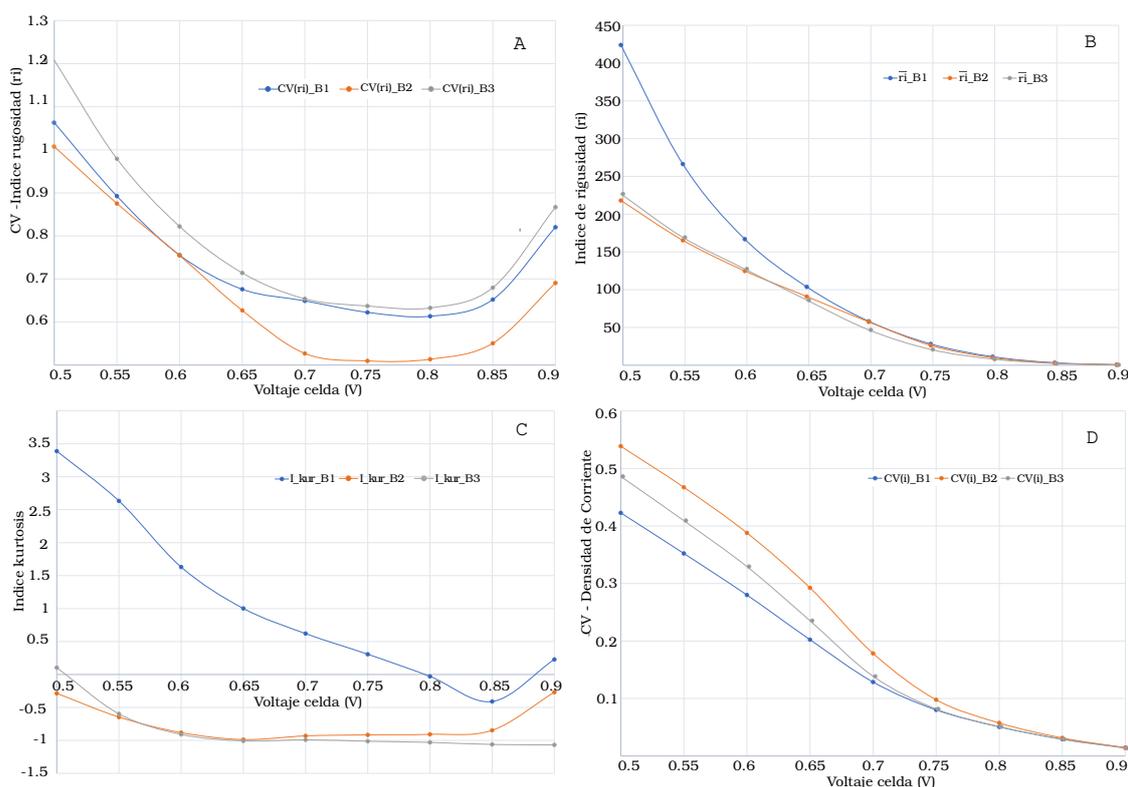


Figura 5.9: Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de porosidad. A) Coeficiente de variación del índice de rugosidad. B) Media del índice de rugosidad. C) Coeficiente de curtosis. D) Coeficiente de variación de la densidad de corriente.

A mayor velocidad de ingreso de gases, se incrementa la cantidad de oxidante, esto lleva a un aumento de la densidad de corriente generada, así como la potencia obtenida. En concordancia con esto la figura 5.12 presenta los índices estadísticos relacionados con la distribución de la densidad de corriente sobre el área activa. Todos los índices presentados sufren un aumento al disminuir el potencial de trabajo por debajo de 0,7V, este aumento se agudiza en el menor nivel de velocidad (C1). Al disminuir el potencial se genera mayor densidad de corriente al comienzo del recorrido de los gases, pero al agotarse estos se produce una caída súbita de la densidad de corriente generada, esto lleva al aumento de la dispersión entre datos, los $CV(i)$ y $CV(ri)$ aumentan, así como las \bar{r}_i .

La figura 5.13 presenta las curvas de polarización y de densidad de potencia como función de la fracción de humidificación de las corrientes de alimentación. A medida que aumenta la fracción de agua se puede ver una disminución de la potencia de la celda. Este efecto se corresponde con la disminución de la fracción molar de O_2 en la admisión, lo que lleva a una menor presión parcial de O_2 .

En la figura 5.14A, se puede observar que el índice $CV(ri)$ sigue la misma tendencia en los tres niveles definidos cuando el potencial de la celda se incrementa, siendo la fracción de humidificación 0,01 la que muestra el menor valor. En la figu-

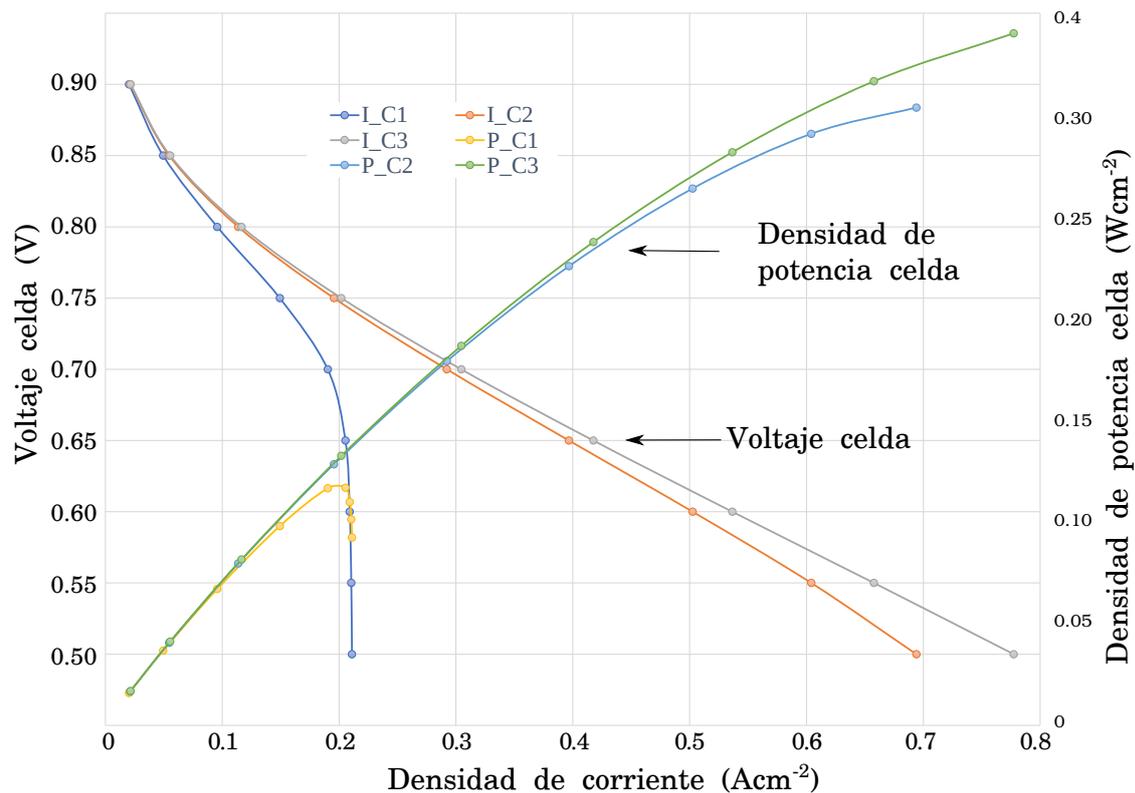


Figura 5.10: Curva de polarización para diferentes niveles de velocidad de ingreso de gases.

ra 5.14B, una menor fracción de vapor en la corriente de ingreso presenta el menor valor de \bar{r}_i . El coeficiente de curtosis (figura 5.14C) muestra que a menor valor de fracción de vapor (D1) tiene un valor cercano a -1, el cual refleja una distribución de densidad de corriente que sigue un comportamiento más normal sobre el área activa. En figura 5.14D, el $CV(i)$ muestra que las menores dispersiones de datos se encuentran a medida que disminuye el valor de la fracción de humidificación.

De la información presentada podemos resaltar que en los potenciales entre 0,90 V y 0,65 V la distribución de los estadísticos se mantiene con cierta estabilidad dentro de un rango deseado y desde 0,65 V hasta 0,50 V los valores se incrementan continuamente, reflejando una disminución en la homogeneidad de la distribución de datos.

Por otro lado, a medida que disminuye el potencial se obtienen densidades de potencia más elevadas, llegando a sus máximos las simulaciones con la menor velocidad de ingreso entre 0,60 V y 0,70 V.

La densidad de potencia promedio obtenida cuando se fija el potencial a 0,65 V se mantiene en el rango de 0,1190 a 0,2732 W/cm² (tabla 5.2). Estas densidades de potencia no son las máximas que se pueden alcanzar ya que este trabajo, se realiza una solución de compromiso que tiene como objetivo encontrar las condicio-

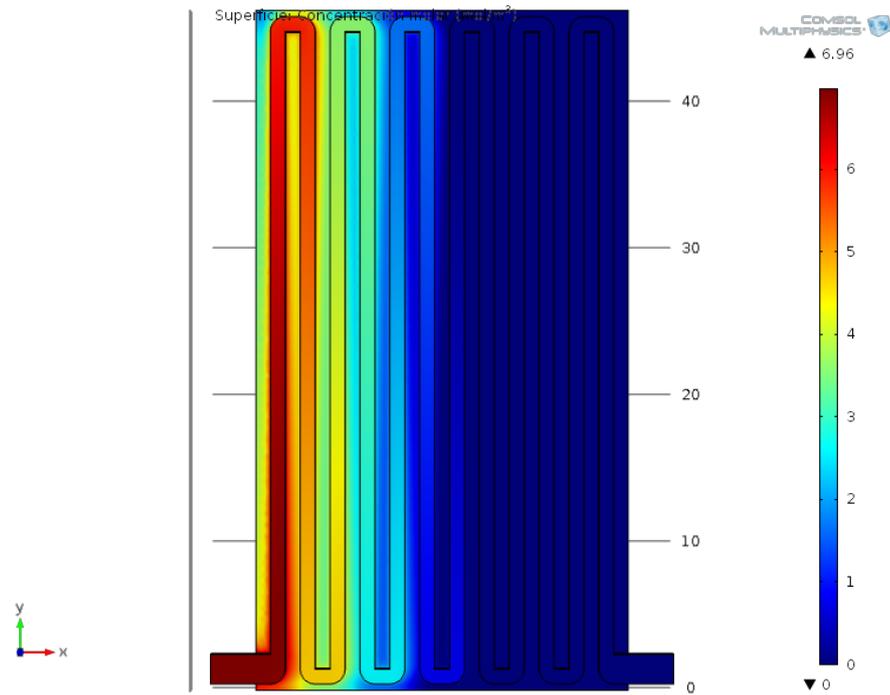


Figura 5.11: Concentración de O₂ en la simulación 3213.

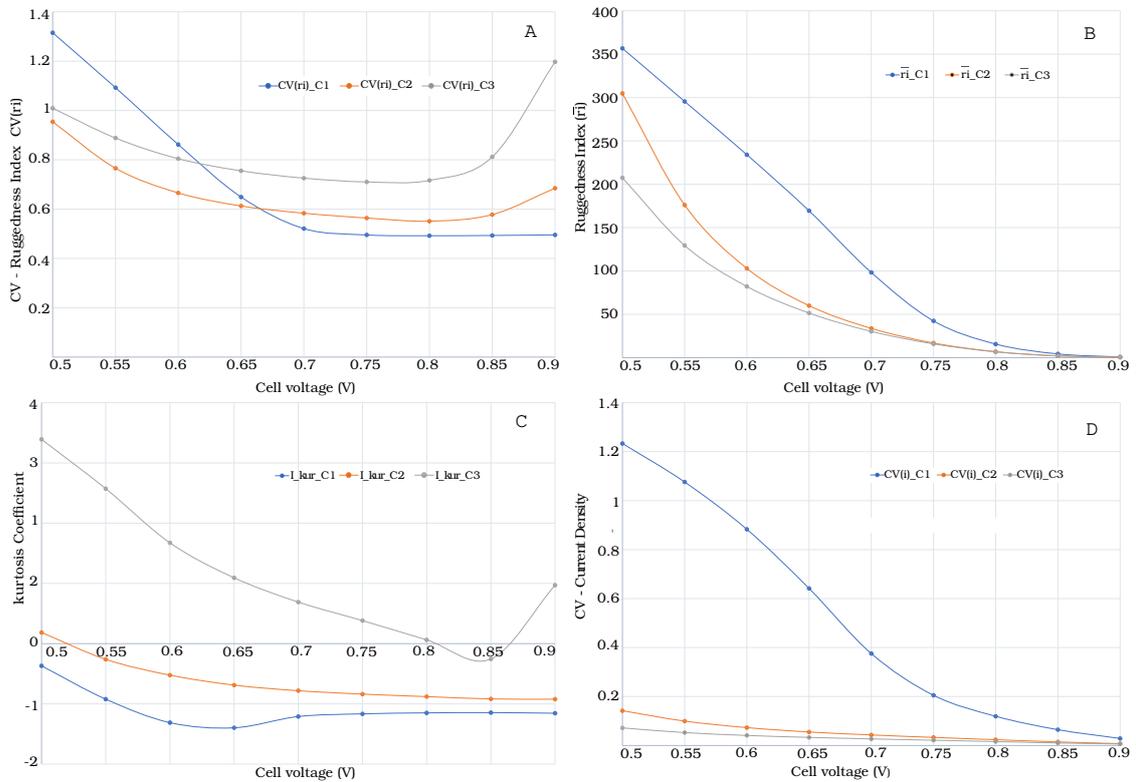


Figura 5.12: Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de velocidad de ingreso del flujo de aire. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) kurtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.

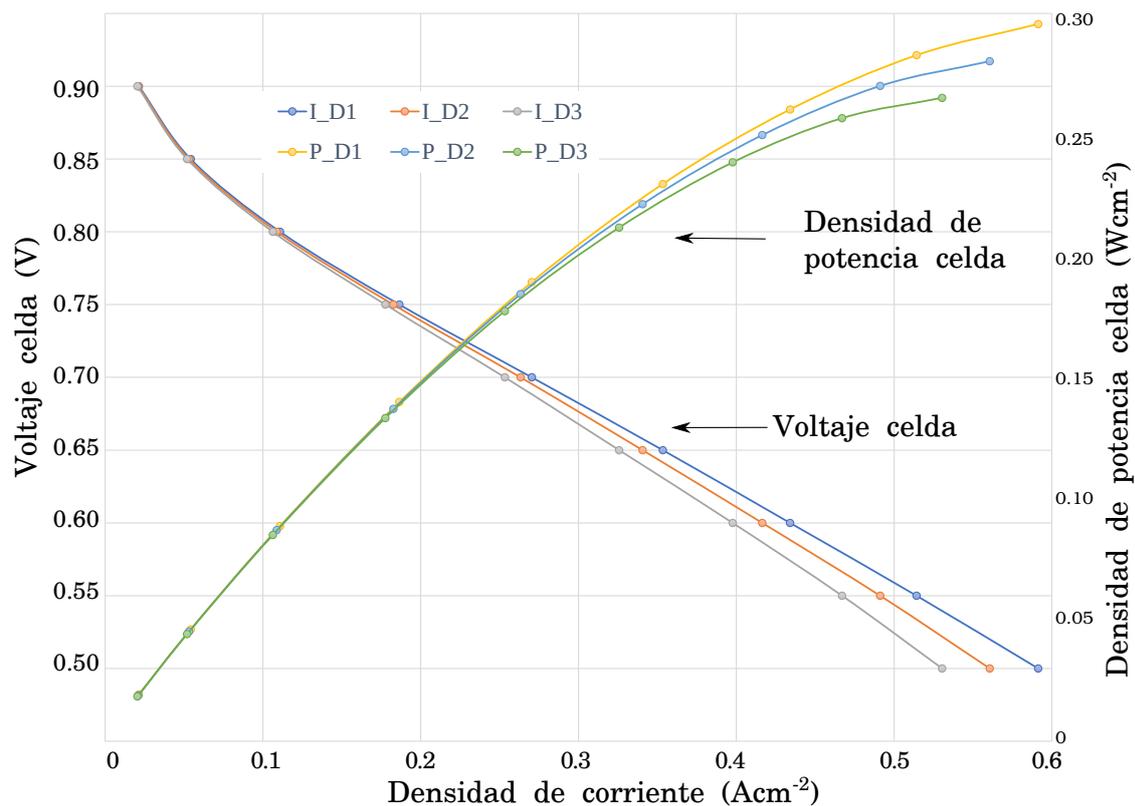


Figura 5.13: Curva de polarización y potencia para los diferentes niveles de fracción de agua de humidificación en el aire de ingreso.

nes en las que se genera una buena distribución, logrando una baja degradación, mientras se mantiene un desempeño adecuado. De esta manera, se logra un equilibrio razonable entre la densidad de potencia promedio y una densidad de corriente uniforme. Otros autores, como Xing et al. [97] trabajan con densidades de potencia que se encuentran dentro del rango mencionado. A la luz de esto, el potencial de 0,65 V se establece en la celda para evaluar su desempeño bajo diferentes condiciones operativas y de diseño utilizando la optimización mediante la técnica de diseño experimental de Taguchi.

Optimización a 0,65 V

Para desarrollar la optimización utilizando el procedimiento Taguchi, la densidad de potencia media se normalizó mediante la relación S/N_h "mayor es mejor" (Eq. 5.6), y la media del índice de rugosidad se normalizó mediante la relación S/N_l "menor es mejor" (Eq. 5.7).

La tabla 5.2 presenta los resultados de cada simulación en el potencial de operación de 0,65 V.

Los índices normalizados se presentan en la tabla 5.3 para la \bar{p} y en la tabla 5.4 para la \bar{r}_i . A través de los diagramas S/N (figura 5.15 y figura 5.16), los efectos de

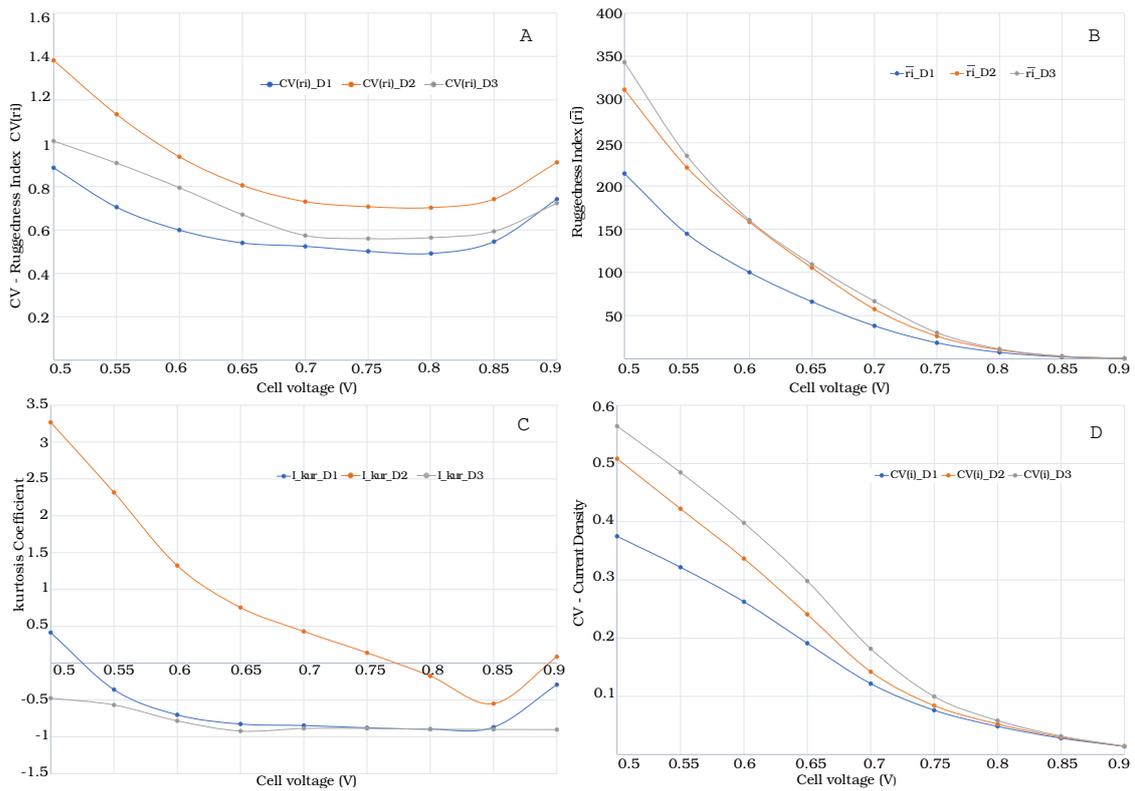


Figura 5.14: Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de fracción de humidificación en la corriente de ingreso de aire. A) Coeficiente de variación de ri . B) Media del índice de rugosidad. C) curtosis. D) Coeficiente de variación de la densidad de corriente generada.

Exp	\bar{i} ($A m^{-2}$)	\bar{p} ($W m^{-2}$)	CV(i)	Kur(i)	\bar{r}_i	CV(ri)
<i>sim1111</i>	2238,23	1454,85	0,493	-1,32	104,41	0,285
<i>sim1222</i>	4001,06	2600,69	0,046	-1,02	21,41	0,465
<i>sim1333</i>	4203,76	2732,45	0,024	-0,94	12,27	0,560
<i>sim2123</i>	3738,77	2430,20	0,068	-0,30	113,93	0,752
<i>sim2231</i>	4201,66	2731,08	0,029	-0,41	49,41	0,715
<i>sim2312</i>	2093,62	1360,85	0,630	-1,33	201,73	0,961
<i>sim3132</i>	4122,18	2679,42	0,045	4,62	92,80	0,991
<i>sim3213</i>	1830,06	1189,54	0,801	-1,52	202,09	0,700
<i>sim3321</i>	4162,46	2705,60	0,051	-0,74	44,64	0,621

Tabla 5.2: Estadísticos de las simulaciones a 0,65 V.

cada factor a diferentes niveles pueden apreciarse visualmente.

La tabla 5.5 muestra los valores normalizados de los índices estadísticos promediados por nivel para cada parámetro, para analizar la sensibilidad de los resultados. La última columna presenta la mayor diferencia entre niveles, ya que el parámetro más sensible es aquel que presenta la mayor diferencia entre los valores

Simulación	\bar{p} [W/m ²]	$S/N_h(\bar{p})$
<i>sim1111</i>	1454,85	63,25
<i>sim1222</i>	2600,69	68,30
<i>sim1333</i>	2732,45	68,73
<i>sim2123</i>	2430,20	67,71
<i>sim2231</i>	2731,08	68,73
<i>sim2312</i>	1360,85	62,68
<i>sim3132</i>	2679,42	68,56
<i>sim3213</i>	1189,54	61,51
<i>sim3321</i>	2705,60	68,64

Tabla 5.3: Resultados de la relación S/N para \bar{p} en cada simulación.

Simulation	\bar{r}_i	$S/N_l(\bar{r}_i)$
<i>sim1111</i>	261,83	40,37
<i>sim1222</i>	113,74	26,61
<i>sim1333</i>	75,88	21,78
<i>sim2123</i>	428,83	41,13
<i>sim2231</i>	117,10	33,88
<i>sim2312</i>	860,56	46,10
<i>sim3132</i>	547,46	39,35
<i>sim3213</i>	618,75	46,11
<i>sim3321</i>	166,58	32,99

Tabla 5.4: Resultados de la relación S/N para \bar{r}_i en cada simulación.

Parámetro	$S/N_h(\bar{p})$			
	Nivel1	Nivel2	Nivel3	$\Delta S/N_h$
Diseño geométrico (A)	66,76	66,37	66,24	0,53
Porosidad (B)	66,51	66,18	66,68	0,51
Velocidad (C)	62,48	68,22	68,67	6,19
Fracción H ₂ O (D)	66,87	66,51	65,98	0,89
	$S/N_l(\bar{r}_i)$			
				$\Delta S/N_l$
Diseño geométrico (A)	29,59	40,37	39,49	10,78
Porosidad (B)	40,29	35,53	33,62	6,66
Velocidad (C)	44,19	33,58	31,67	12,52
Fracción H ₂ O (D)	35,75	37,35	36,34	1,61

Tabla 5.5: Relación S/N por nivel para cada parámetro. Tabla superior para \bar{p} y tabla inferior para \bar{r}_i .

normalizados por nivel. La mayor influencia en la densidad de potencia generada,

es ejercida por la velocidad de ingreso, seguida por la fracción de agua, el arreglo de los canales y por último la porosidad de la GDL. Las condiciones más favorables para obtener la mayor densidad de potencia a 0,65 V resulta ser geometría de canales paralelos (A1), elevada porosidad en la GDL (B3), elevada velocidad de ingreso (C3) y menor fracción de humidificación (D1).

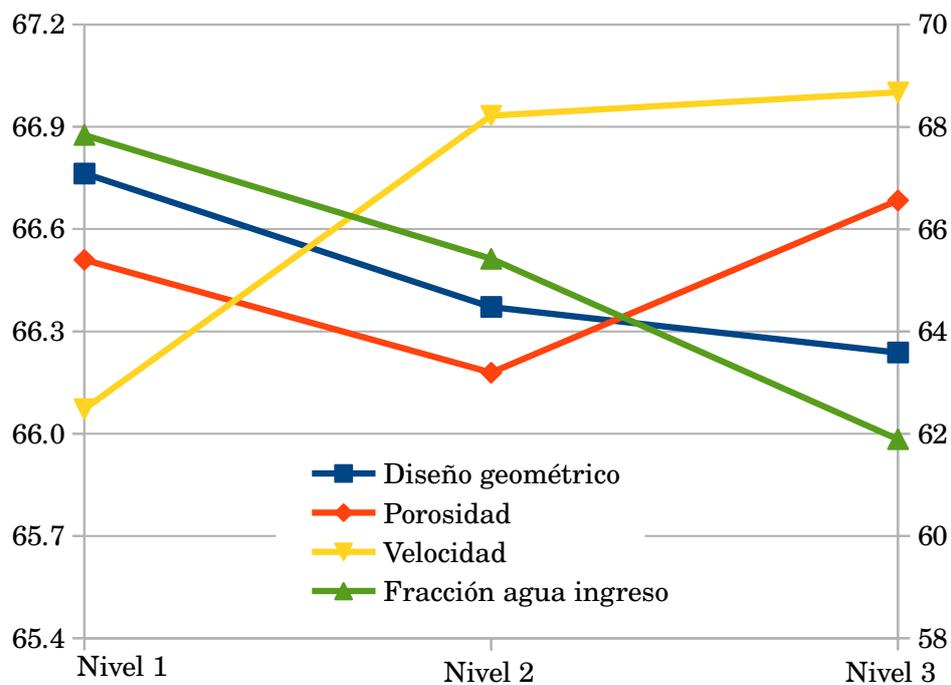


Figura 5.15: Valores S/N_h para \bar{p} a diferentes niveles, la velocidad (amarillo) es presentada en el eje derecho, por su mayor variación de datos.

En el caso de \bar{r}_i , se trabajó con la relación S/N_l menor es mejor (ver figura 5.16), porque mientras más bajo sea el valor de S/N_l , mas suave es la distribución de los datos de densidad de corriente generada sobre la superficie activa. En la tabla 5.5 puede apreciarse que la velocidad de ingreso de aire, seguido por el arreglo geométrico de canales y la porosidad de la GDL tienen la mayor sensibilidad en la distribución de la corriente (\bar{r}_i). Nuevamente el mejor resultado se presenta para la geometría de canales paralelos (A1), máxima porosidad de la GDL (B3), velocidad de ingreso más elevada (C3) y mínima fracción de humidificación (D1). Estos resultados concuerdan con los resultados para obtener la máxima densidad de potencia.

Bajo estas condiciones la potencia llegaría a un máximo para 0,65 V y la distribución de la densidad de corriente generada localmente se mejoraría, siendo más suave.

Las condiciones de operación propuestas coinciden con otros estudios. Lim et al. [101] define que el arreglo de canales paralelos presenta la menor caída de presión lo que favorece el desempeño de la celda. Una mayor porosidad mejora el acceso de los reactivos a la superficie activa, lo que promueve la generación de corriente,

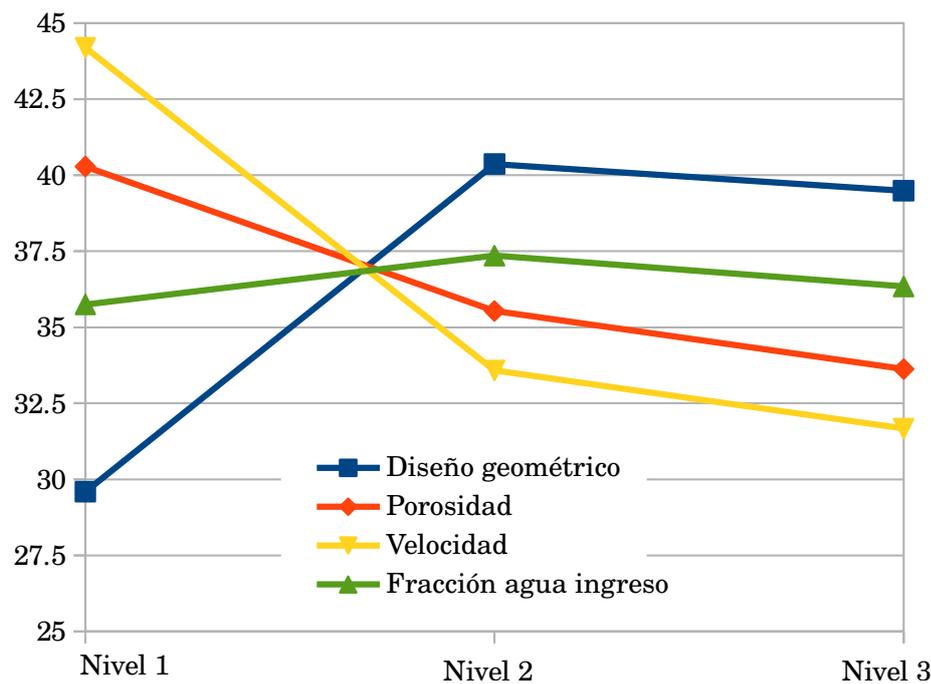


Figura 5.16: Valores S/N_l para \bar{r}_i .

como lo exhibe Karthikeyan et al. [61], donde se presenta un incremento del desempeño aumentando la porosidad hasta 0,65. Una mayor velocidad de ingreso de aire lleva a un aumento en la potencia generada, como lo demuestran Lim et al. [101] y Takaloo et al. [102]. Este aumento representa una mejora del desempeño, hasta el momento donde la deshidratación de la membrana de la celda produce un aumento de resistencia iónica, disminuyendo el desempeño general.

Los resultados de la simulación para las mejores condiciones bajo el potencial de operación de 0,65 V, *sim1331*, se muestra en la tabla 5.6, donde se compara con la simulación de peor desempeño. De esta manera, se obtuvo una mayor densidad de potencia que en las simulaciones iniciales conservando un valor de \bar{r}_i aceptable.

	<i>sim1331</i>	<i>sim3213</i>
Potencia	2744,76 W m ⁻²	1189,54 W m ⁻²
$CV(i)$	0,020	0,80
curtosis	2,28	1,53
\bar{r}_i	13,16	89,92
$CV(ri)$	0,71	0,77

Tabla 5.6: Resultados de los estadísticos de *sim1331* y *sim3213*.

Los resultados muestran que la combinación de parámetros responde apropiadamente. En las figura 5.17 y figura 5.18 se presentan gráficos de barra con los resultados de \bar{p} , $CV(i)$, $CV(ri)$ y \bar{r}_i para todas las simulaciones a 0,65 V. Para la *sim1331*, se

puede ver en la figura 5.17 que presenta la mayor densidad de potencia generada y el menor $CV(i)$, esto indica una baja dispersión de datos en los valores de densidad de corriente. En la figura 5.18 el $CV(ri)$ es uno de los más bajos y el \bar{ri} se encuentra entre los valores promedio. Al compara la *sim1331* con la *sim1333*, su similitud deja en evidencia la baja sensibilidad de los resultados (\bar{p} y \bar{ri}) frente a la fracción de agua de humidificación al ingreso (D) que es el único valor afectado entre simulaciones.

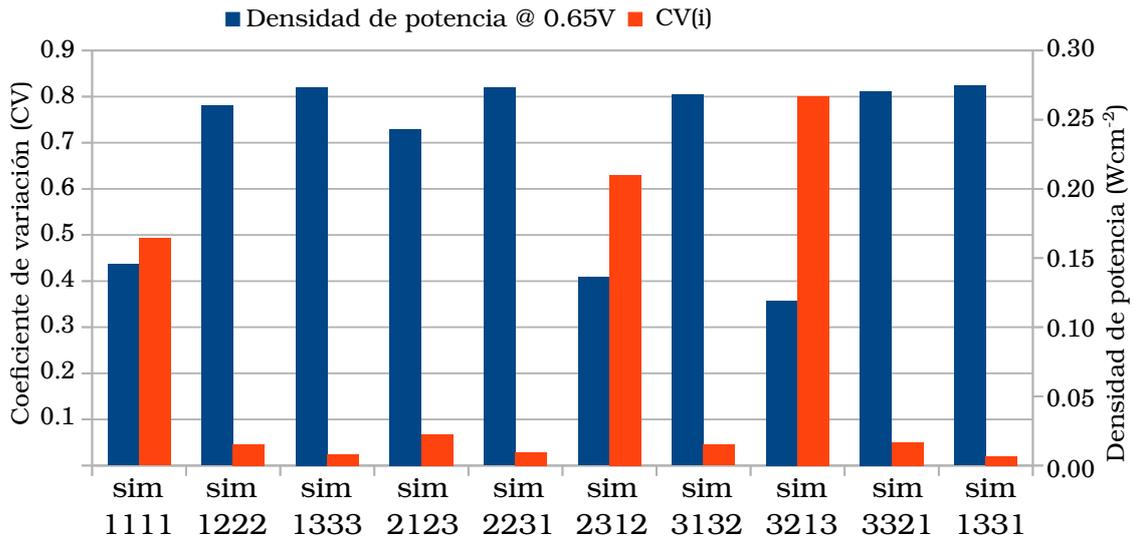


Figura 5.17: \bar{p} y $CV(i)$ para todas las simulaciones.

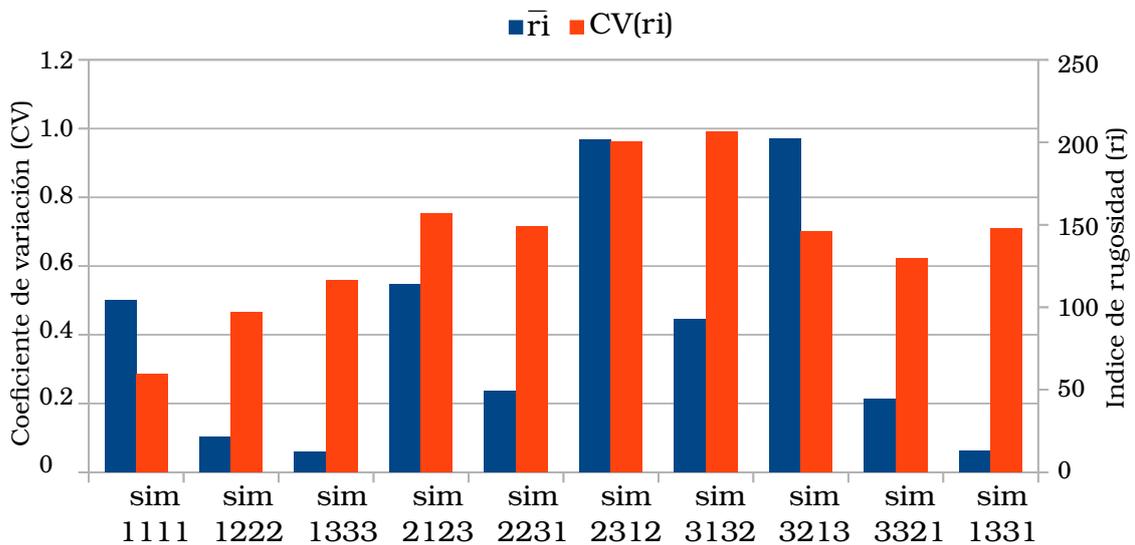


Figura 5.18: $CV(ri)$ y \bar{ri} para todas las simulaciones.

La figura 5.19 muestra la densidad de corriente sobre el área activa y el índice de rugosidad para la simulación con las mejores condiciones para el potencial de operación de 0,65 V. El ri presenta una superficie suave, con algunos puntos elevados, donde la corriente decae porque los reactivos no alcanzan a suministrarse

con la velocidad adecuada sobre las bordes de la celda. Esto es preferible a la reacción excesiva. En contraste se presenta la figura 5.20 que muestra la densidad de corriente sobre el área activa y el ri para la *sim3213* cuya \bar{p} fue baja y los índices de distribución fueron los más elevados.

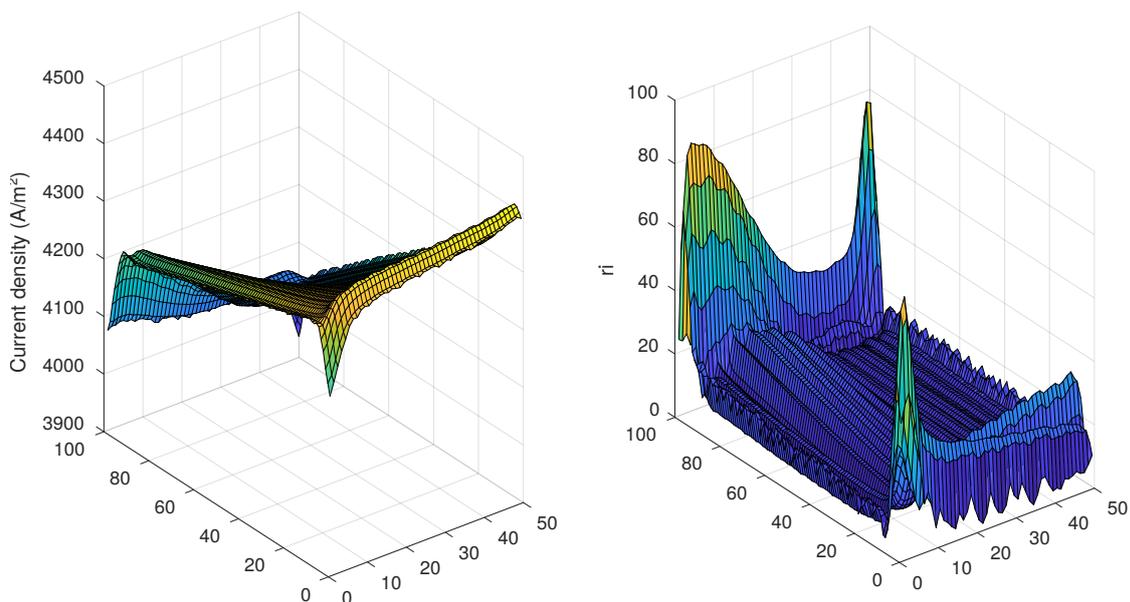


Figura 5.19: *sim1331* densidad de corriente generada (izquierda) y ri (derecha).

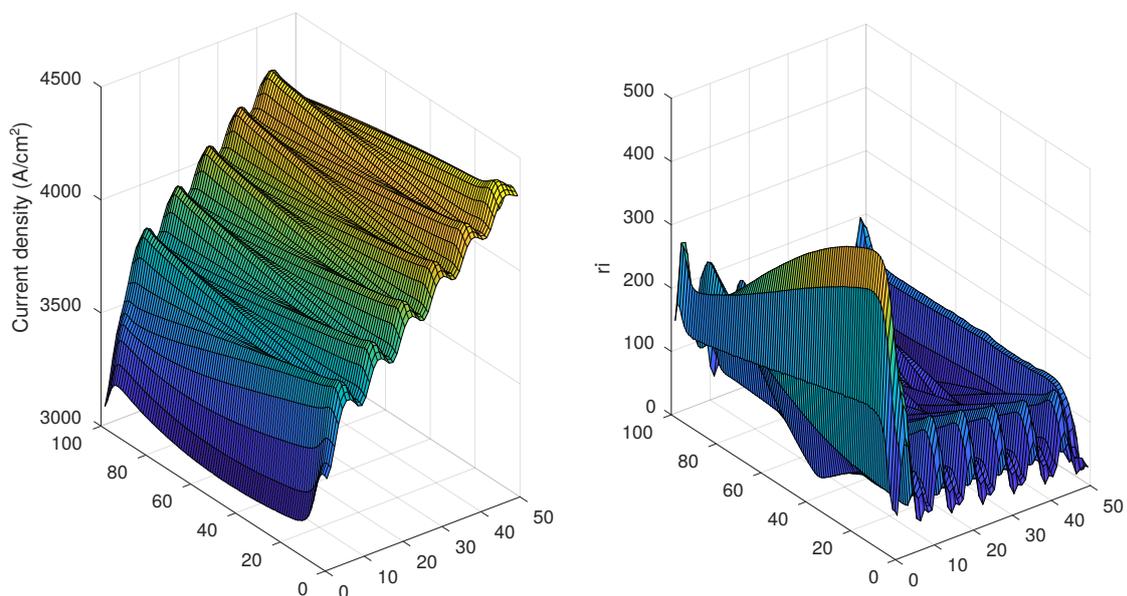


Figura 5.20: *sim3213* densidad de corriente generada (izquierda) y ri (derecha).

Si comparamos el resultado de la simulación que se obtuvo con los parámetros ajustados a las mejores condiciones (*sim1331*) con el caso que presentó el peor escenario (*sim3213*), la densidad de potencia sufre un incremento de 2,31 veces. El coeficiente de variación de la densidad de corriente decrece de 0,80 a 0,02, el \bar{ri} disminuye

de 89,92 a 13,16 y el $CV(ri)$ de 0,77 a 0,71. Estos índices reflejan una distribución más homogénea y suave de la densidad de corriente generada sobre la superficie activa del cátodo. Como puede apreciarse en la figura 5.20 y figura 5.19 la máxima densidad de corriente para ambas simulaciones alcanzan el mismo orden de magnitud, pero su distribución sobre el área activa no es la misma.

5.5.3. Conclusiones parciales

Se pudo determinar que a elevadas demandas de corriente, bajo potencial, se genera una gran disparidad en la densidad de corriente generada en el área activa.

Se obtuvo un potencial de trabajo que ofrece una buena relación de compromiso entre distribución homogénea de la densidad de corriente y una elevada densidad de potencia.

Las mejores condiciones, bajo las cuales se desarrolla la mayor densidad de potencia para el potencial seleccionado fueron estimadas. Las mismas resultaron ser: la mayor porosidad 0,5, el mayor flujo de ingreso de aire de 6 m/s, la menor fracción de agua en la corriente de ingreso de aire 0,01 y un arreglo de canales paralelos.

Una comparación de los resultados de los parámetros de diseño óptimos seleccionado, contra el peor resultado de los casos simulados, presenta una gran mejora del desempeño en todos los índices estadísticos estudiados.

5.6. Segundo diseño experimental, arreglo con canales ortogonales

En una segunda instancia se modificó el ordenamiento de los canales, en sentido transversal, y se repitió el estudio a los fines de analizar el desempeño de esta configuración bajo los mismos parámetros. Las mismas se presentan en la figura 5.21.

Los parámetros de diseño se listan nuevamente con los respectivos niveles o valores asignados:

- -A- Arreglo de los canales: paralelos (A1), una combinación de paralelo y serpentín (A2) con mezcla de gases en las curvas y serpentín (A3).
- -B- Porosidad de la GDL: 0,3 (B1), 0,4 (B2) y 0,5 (B3).
- -C- Velocidad de ingreso de aire: 1 m/s (C1), 3 m/s (C2) y 6 m/s (C3).
- -D- Fracción de agua de humidificación en los gases de ingreso: 0,01 (D1), 0,05 (D2) y 0,10 (D3).

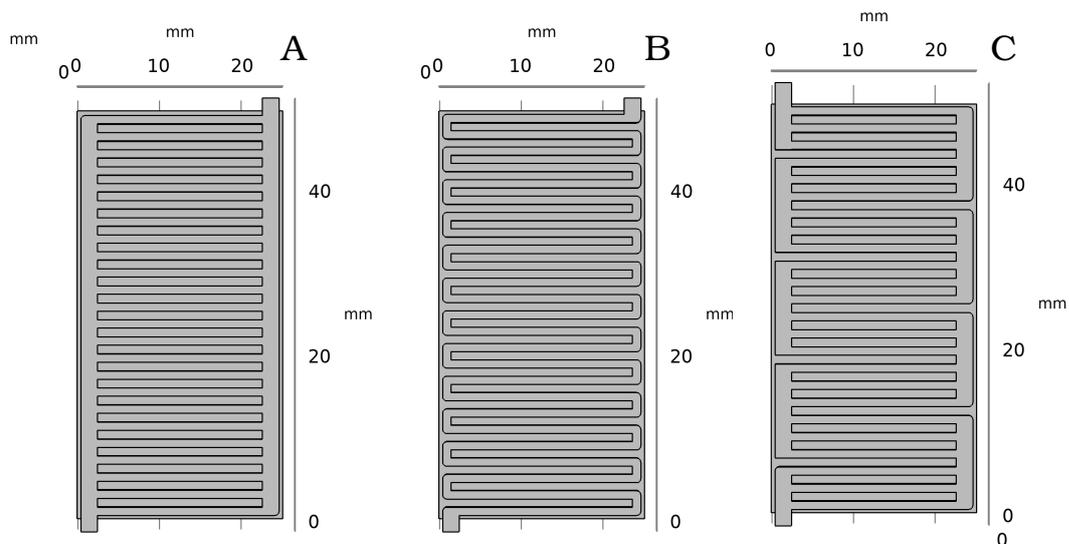


Figura 5.21: Arreglos geométricos de los canales ortogonales. A) Paralelos (A1). B) Serpentin (A3). C) Combinación paralelo-serpentin (A2).

Siguiendo con los mismos índices evaluados en la sección precedente se pueden buscar el mejor potencial de operación y la selección de las mejores condiciones para este potencial seleccionado.

5.6.1. Discusión de resultados

En la figura 5.22 se presenta las curvas de polarización y potencia para canales paralelos, mixtos y en serpentin. A elevadas potencias se presenta una diferencia significativa con mayor desarrollo de potencia en los canales serpentin.

En la figura 5.23 el coeficiente de curtosis muestra que los datos de la configuración mixta presentan una distribución de datos mas cercana a la normal en todos los potenciales de trabajo, El $CV(i)$ presenta un punto de inflexión en 0,65 V, a potenciales menores (zona de mayor potencia), presenta un menor valor la configuración en paralelo, y por encima de este valor la configuración mixta. Sin embargo al trabajar con el \bar{r}_i se puede apreciar que por debajo de los 0,65 V los canales en serpentin presentan menores valores y en función de $CV(ri)$ existe una zona entre 0,8 V y 0,6 V en la cual la configuración serpentin presenta una mejor respuesta y a nivel general la configuración de canal paralelo presenta una mejor respuesta que la configuración mixta.

La figura 5.24 La mayor potencia se observa para la porosidad B3, pero no hay diferencias apreciables entre B1 y B2.

En la figura 5.25 se puede ver que de acuerdo con el coeficiente de curtosis a potenciales mayores de 0,65 V es donde se diferencian los valores, la porosidad de 0,5 presenta una distribución de datos mas normal entre 0,6 V y 0,55 V donde la

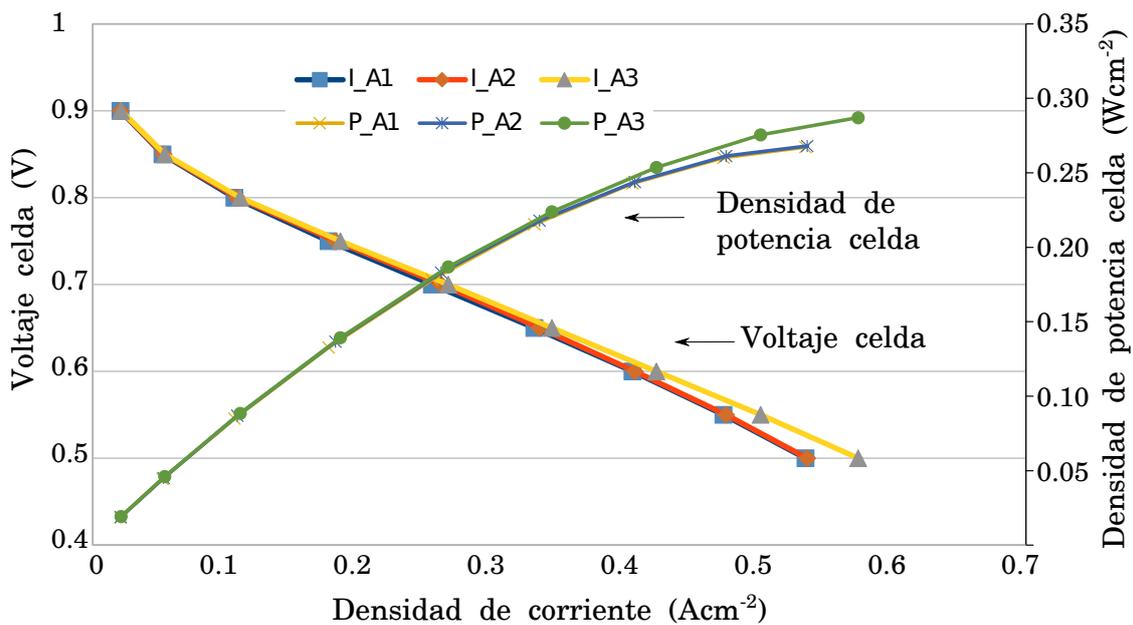


Figura 5.22: Curva de polarización y de potencia frente a la corriente para las diferentes geometrías.

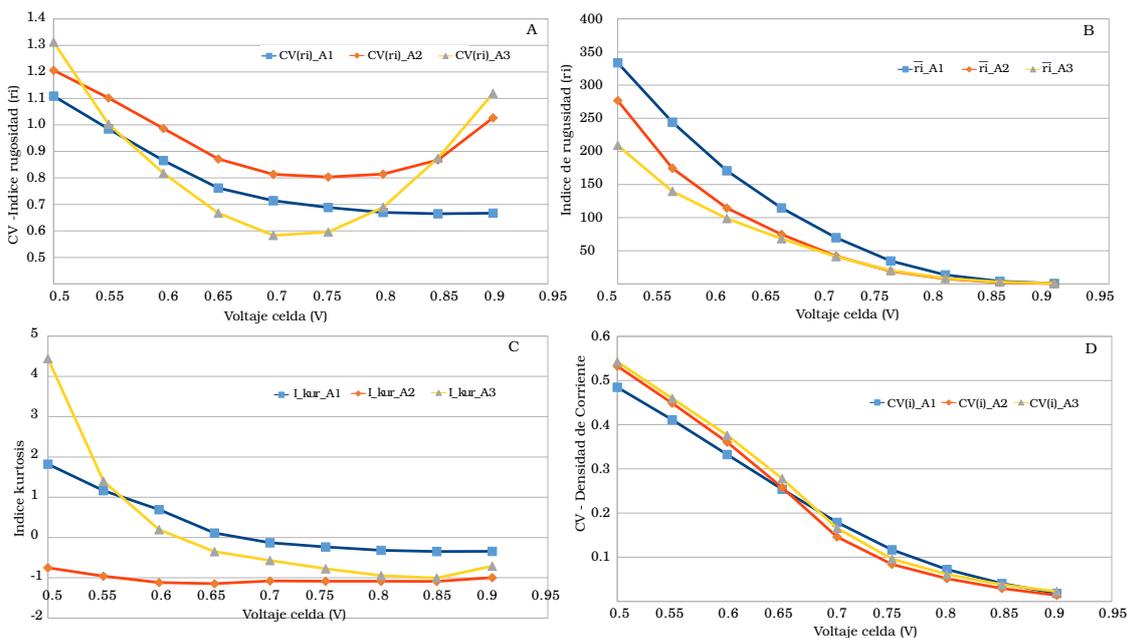


Figura 5.23: Parámetros estadísticos para los diferentes arreglos de canales. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) Curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.

porosidad de 0,4 presenta una mejor distribución frente a las otras, ya que es la que menos variaciones sufre al modificarse el potencial de trabajo. En función del $CV(i)$ de 0,9 V a 0,7 V de trabajo no se presentan prácticamente diferencias, es a partir de 0,65 V que la porosidad de 0,3 mantiene un valor menor, indicando una menor distribución entre los datos. Sin embargo al analizar el \bar{ri} se evidencia que

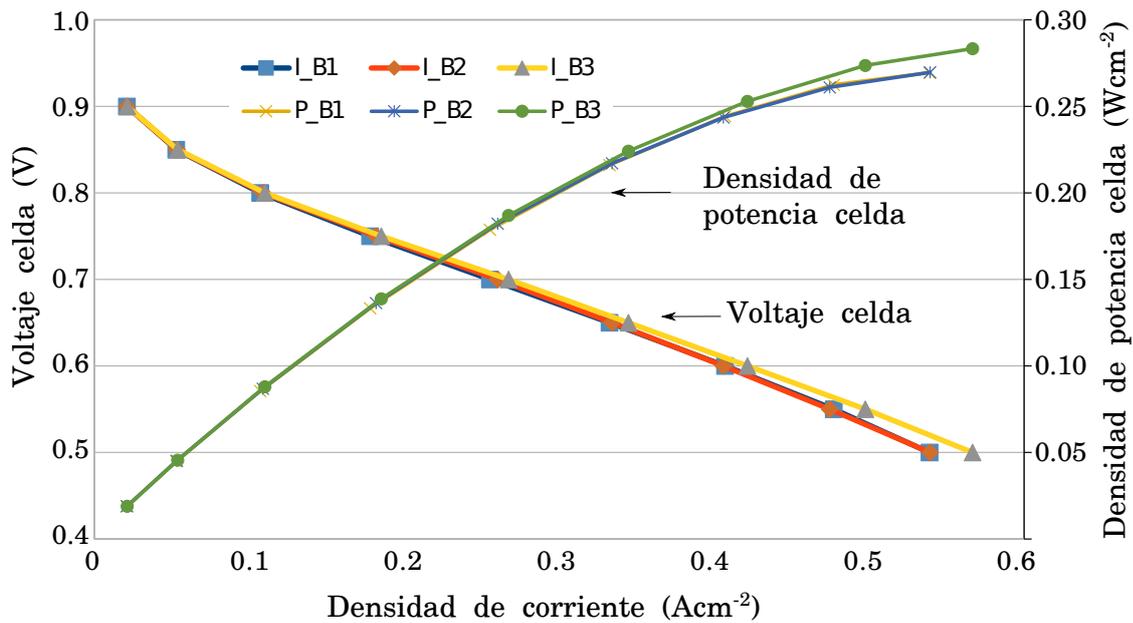


Figura 5.24: Curva de polarización y de potencia frente a la corriente para los diferentes niveles de porosidad.

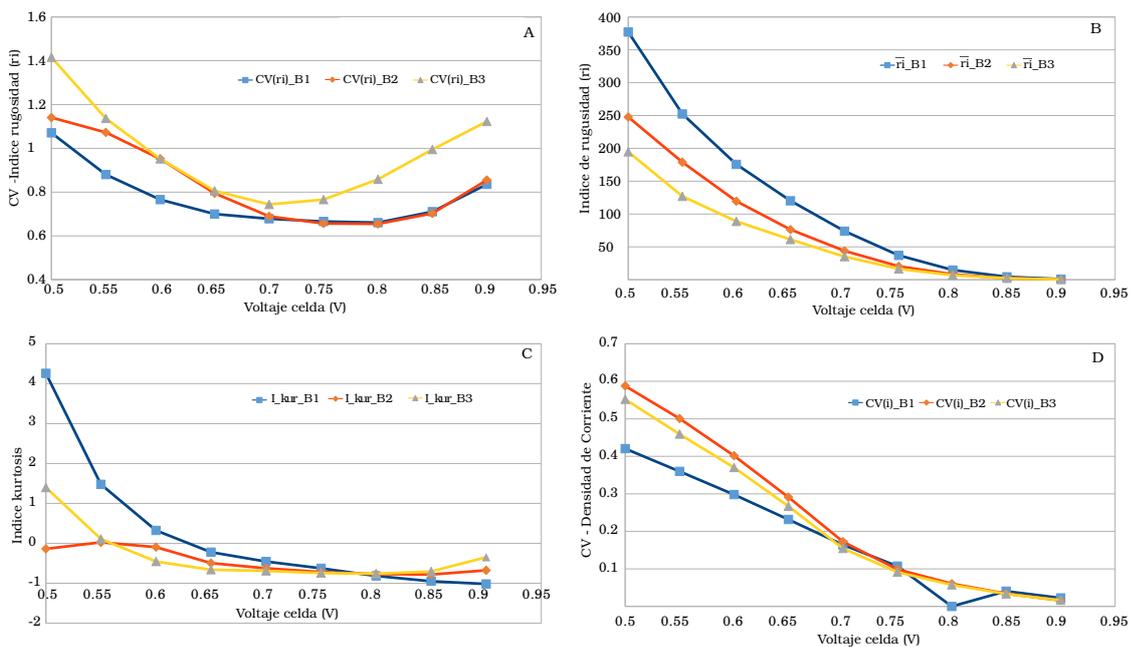


Figura 5.25: Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de porosidad. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) Curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.

la porosidad de 0,5 es la que mantiene menores asimetrías locales, ya que presenta \bar{ri} más baja. En $CV(ri)$ se ven favorecidas las porosidades 0,4 y 0,3 por presentar valores de ri mas cercanos a la media.

En la figura 5.26 se presenta un panorama similar al presentado en el estudio precedente. En menor nivel de velocidad de ingreso de gases (C1) la celda sufre

agotamiento del comburente a valores menores de 0,65 V. Esto queda en evidencia por no presentarse un aumento significativo de corriente, lo que lleva a una caída brusca de la potencia de trabajo.

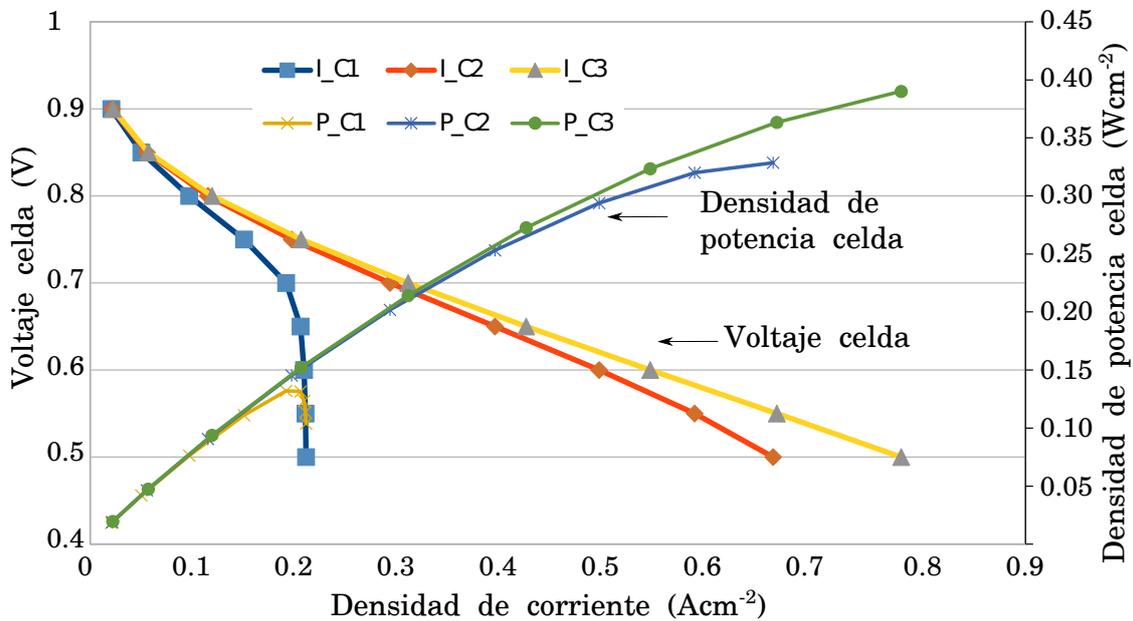


Figura 5.26: Curva de polarización y de potencia frente a la corriente para los diferentes niveles de velocidad.

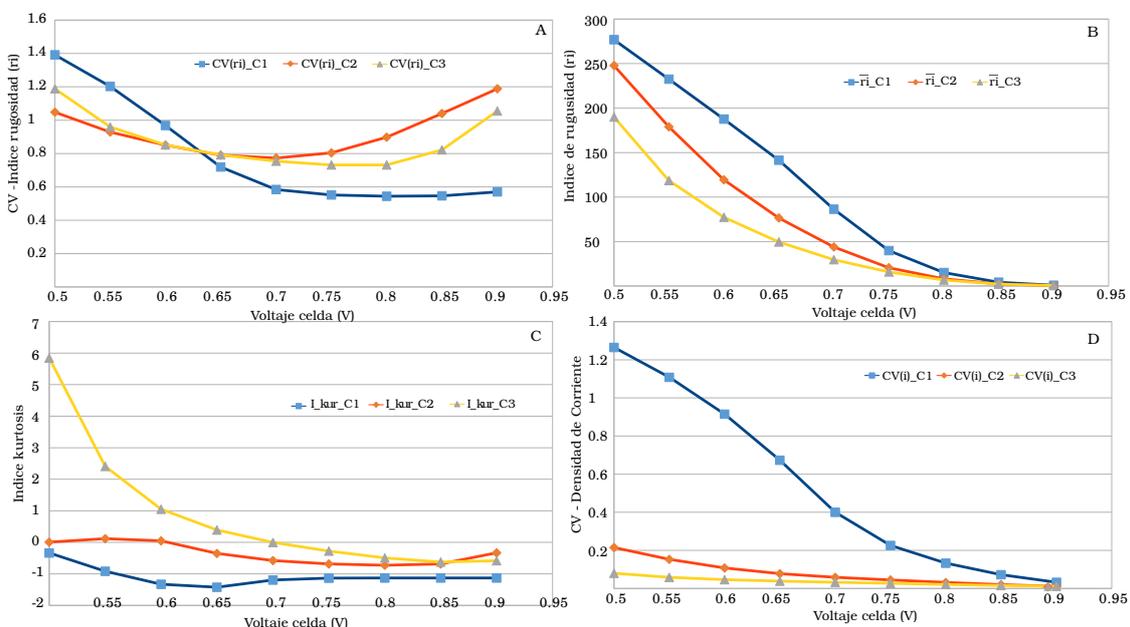


Figura 5.27: Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de velocidad de ingreso de gases. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) Curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.

En la figura 5.27, se puede ver que el menor nivel de velocidad (C1) presenta una distribución de datos mas cercana a la distribución normal, ya que el índice de cur-

tosis se encuentra mas cercano a cero. El nivel mas elevado de velocidad de ingreso de gases (C3) presenta menor distribución de los datos, reflejado en el $CV(i)$, seguido por el nivel de velocidad intermedia (C2). El menor nivel de velocidad presenta mayor dispersión en todo el recorrido, al igual que con los tubos largos, aumentando abruptamente a potenciales de operación por debajo de 0,7 V. El nivel de mayor velocidad (C3), presenta bajos valores \bar{r}_i , seguido por la velocidad media (C2). Para este ordenamiento de canales la mayor velocidad mejora la distribuciones locales de datos. El menor nivel de velocidad (C1), entre 0,9 V y 0,65 V el $CV(ri)$ presenta los valores más bajos, expresando que los valores de ri se encuentran próximos a \bar{r}_i . El nivel de mayor velocidad (C3) presenta un mejor comportamiento de datos que el nivel de velocidad media (C2) entre los 0,9 V y los 0,55 V.

En la figura 5.28, se presenta la potencia media en relación a la fracción de agua en la humidificación. No se presenta una diferencia significativa hasta alcanzar grandes potencias en 0,5 V y 0,55 V, donde un aumento en el nivel de humidificación disminuye la densidad de potencia generada.

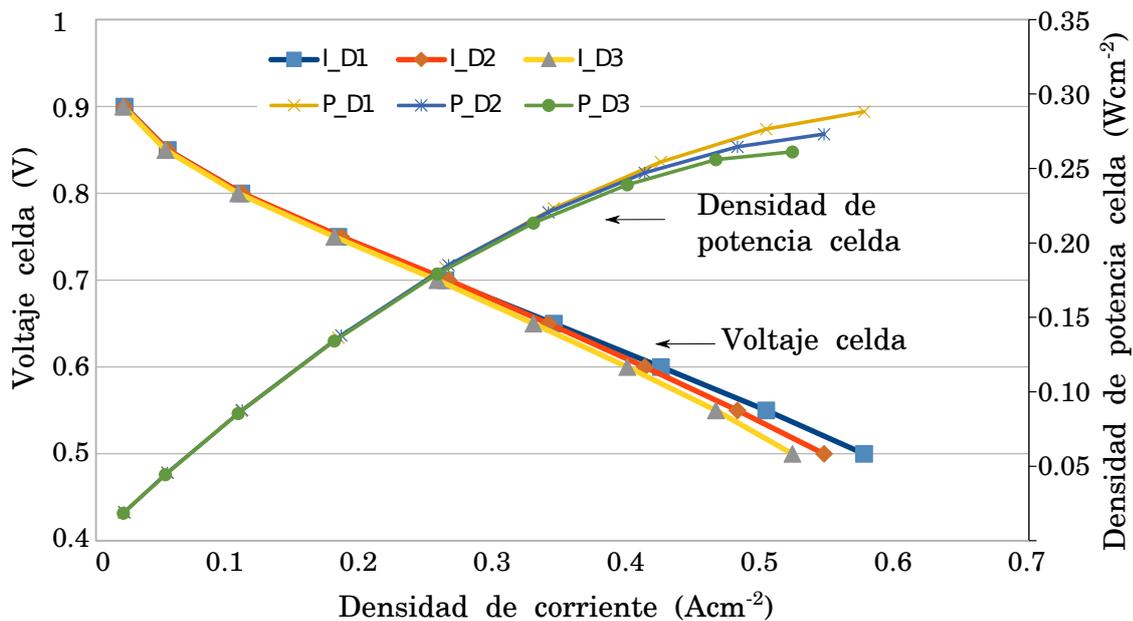


Figura 5.28: curva de polarización y de potencia frente a la corriente para los diferentes niveles de fracción de agua de humidificación.

En la figura 5.29, el menor nivel de humidificación (D1) presenta una distribución mas próxima a la normal, en función del análisis de coeficiente de curtosis. El menor nivel de humidificación (D1) mantiene los valores de $CV(i)$ mas bajos, las fracciones de agua de humidificación media (D2) y mayor (D3) a potenciales por debajo de 0,7 V se separan hacia valores mas elevados de $CV(i)$ presentando un leve aumento en la dispersión de datos. Todos los niveles de fracción de agua de humidificación mantienen valores similares de \bar{r}_i , excepto a potenciales muy bajos 0,55 V

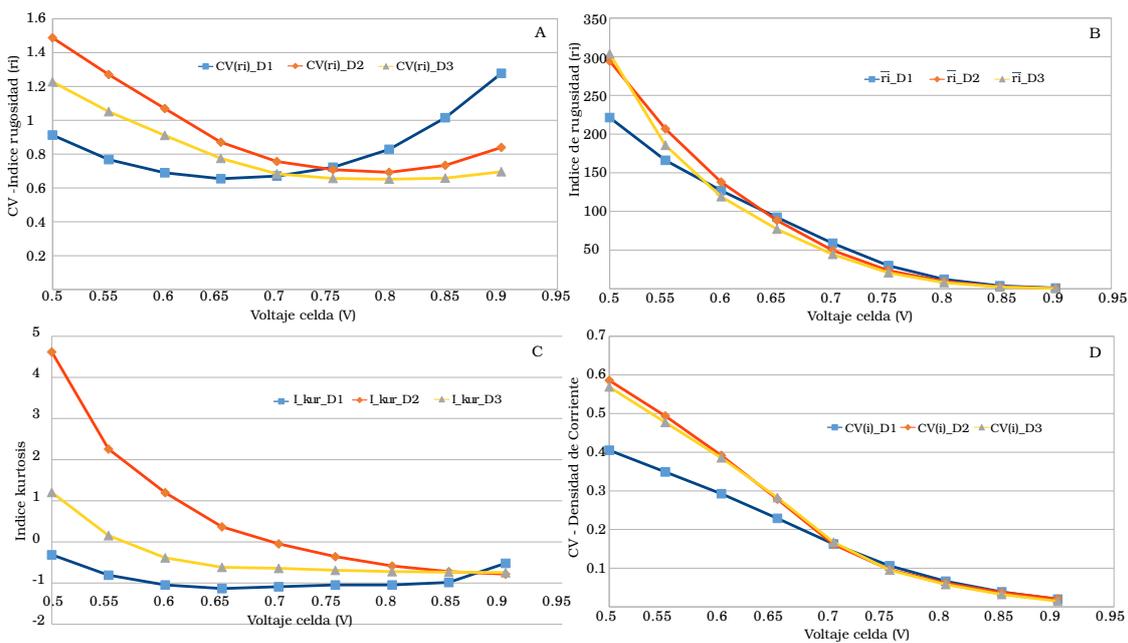


Figura 5.29: Parámetros estadísticos para los diferentes niveles de fracción de agua de humidificación de gases. A) Coeficiente de variación del ri . B) Media del índice de rugosidad. C) curtosis. D) Coeficiente de variación para la densidad de corriente.

y 0,5 V donde la menor fracción de agua presenta menores variaciones locales en promedio. Los niveles medio (D2) y mayor (D3) de fracciones de agua de humidificación tienen valores de $CV(ri)$ que siguen la misma tendencia, siendo preferible el nivel mayor (D3) por presentar menos dispersión respecto a $\bar{r}i$, sin embargo el menor nivel fracción de agua (D1) presenta valores de $CV(ri)$ más altos entre 0,9 V y 0,75 V y los valores más bajos entre 0,7 V y 0,5 V, por lo que sería mejor mantener una menor humidificación a potenciales menores a 0,7 V.

Con el fin de mantener el compromiso de potencia generada y distribución de densidad de corriente, y para comparar con el estudio de tubos largos (ver sección 5.5), se seleccionó el potencial de operación de 0,65 V para el análisis de optimización de Taguchi.

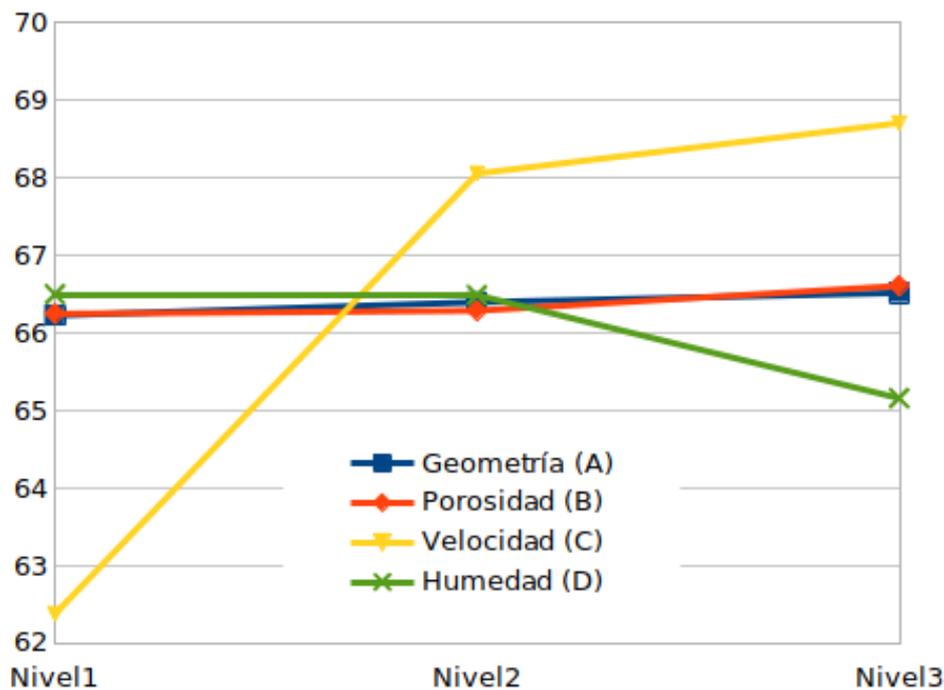
Los índices normalizados se presentan en la tabla 5.9 para la \bar{p} y la $\bar{r}i$. A través de los diagramas S/N (figura 5.30 y figura 5.31), los efectos de cada factor a diferentes niveles pueden apreciarse visualmente.

En la tabla 5.9 se destacan los parámetros que más afecta la potencia, siendo el mayor la velocidad de ingreso de los gases. Los demás parámetros tienen sensibilidades mucho menores a esta, donde el cambio de ordenamiento de los canales afecta en menor medida la variación de potencia, la combinación que arroja este análisis debería ser A3, B3, C3, D1, Arreglo de canales mixto, porosidad 0,5, velocidad de ingreso de 6m/s y baja humidificación de gases de ingreso.

En la parte inferior de la tabla 5.9 se puede apreciar la sensibilidad sobre el $\bar{r}i$.

Exp	\bar{i} (A m ⁻²)	\bar{p} (W m ⁻²)	CV(<i>i</i>)	Kur(<i>i</i>)	\bar{r}_i	CV(<i>r_i</i>)
sim1111	1985,74	1290,73	0,598	-1,28	210,80	0,535
sim1222	3831,66	2490,58	0,112	1,01	88,53	0,916
sim1333	4125,92	2681,85	0,052	0,61	44,65	0,833
sim2123	3740,64	2431,42	0,060	-0,95	81,28	0,836
sim2231	4210,03	2736,52	0,027	-1,00	35,23	0,812
sim2312	2106,46	1369,20	0,686	-1,48	107,95	0,967
sim3132	4284,02	2761,21	0,037	1,57	38,30	0,729
sim3213	1979,21	1286,49	0,735	-1,51	105,39	0,654
sim3321	4110,26	2671,67	0,062	-1,11	32,26	0,617

Tabla 5.7: Estadísticos de las simulaciones de tubos cortos a 0,65 V.

Figura 5.30: Valores S/N_h de \bar{p} para los diferentes parámetros y niveles.

A pesar que la velocidad es el factor que más afecta la distribución de los datos, al igual que la potencia, los otros parámetros también influyen en modo significativo. Siendo la porosidad el segundo parámetro en importancia relativa, la geometría el tercero y por último la fracción de agua de humidificación.

Luego de este análisis la mejor combinación con respecto a la distribución sería A3, B3, C3, D1. Estas condiciones coinciden con el resultado arrojado para la \bar{p} . Resolviendo el modelo para estas condiciones obtenemos que la \bar{p} y el \bar{r}_i son 2853,46 W m⁻² y 35,39 respectivamente.

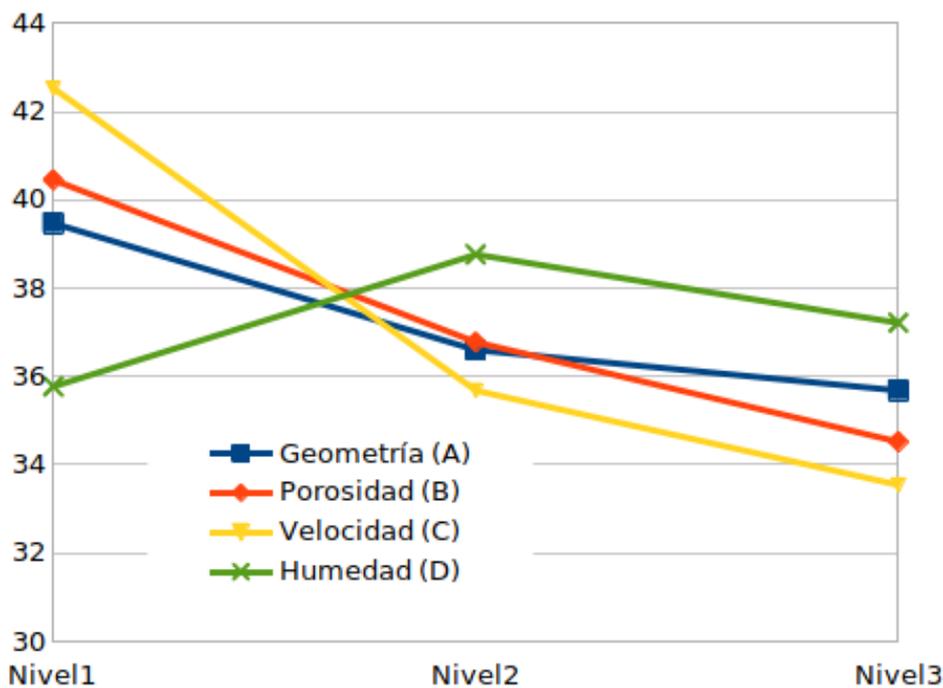


Figura 5.31: Valores S/N_i de \bar{r}_i para los diferentes parámetros y niveles.

Simulación	\bar{p} [W/m^2]	$S/N_h(\bar{p})$	\bar{r}_i	$S/N_i(\bar{r}_i)$
<i>sim1111</i>	1290,73	62,22	210,80	47,48
<i>sim1222</i>	2490,58	67,93	88,53	38,94
<i>sim1333</i>	2681,85	68,57	44,65	33,00
<i>sim2123</i>	2431,42	67,72	81,28	38,20
<i>sim2231</i>	2736,52	68,74	35,22	30,94
<i>sim2312</i>	1369,22	62,73	107,95	40,66
<i>sim3132</i>	2761,21	68,82	68,30	36,69
<i>sim3213</i>	1289,49	62,19	105,39	40,46
<i>sim3321</i>	2761,67	68,54	31,26	29,90

Tabla 5.8: Resultados de la relación S/N para \bar{p} en cada simulación de tubos cortos.

En las gráficas 5.34 y 5.35 se presentan \bar{p} , $CV(i)$, \bar{r}_i y $CV(r_i)$, donde podemos comparar los principales índices de las diferentes simulaciones en 0,65 V. Comparando los resultados de la simulación obtenida de los parámetros ajustados a las mejores condiciones (*sim3331*), con el caso que presentó el peor escenario en potencia y distribución (*sim1111*), que presenta arreglo paralelo, porosidad 0,3, velocidad de 1m/s, fracción de agua al ingreso de 0,01. La densidad de potencia sufre un incremento de 2,21 veces, el $CV(i)$ decrece de 0,598 a 0,025, el \bar{r}_i disminuye de 210,80 a 35,16 y el $CV(r_i)$ de 0,535 a 0,571, este último índice son de orden similar, por lo que al reflejar la variación del r_i sobre la \bar{r}_i , seguiría sosteniendo el buen desempeño de la *sim3331*. Estos índices reflejan una distribución más homogénea y suave de

Parameter	$S/N_h(\bar{p})$			$\Delta S/N_h$
	Nivel1	Nivel2	Nivel3	
Geometría (A)	66,23	66,40	66,52	0,28
Porosidad (B)	66,25	66,29	66,61	0,36
Inlet vel.(C)	62,38	68,06	68,71	6,33
H ₂ O frac.(D)	66,50	66,49	65,16	0,34

	$S/N_l(\bar{r}_i)$			$\Delta S/N_l$
Geometría (A)	39,47	36,60	35,68	3,79
Porosidad (B)	40,46	36,78	34,52	5,93
Inlet vel. (C)	42,53	35,68	33,54	8,99
H ₂ O frac. (D)	35,77	38,75	37,22	2,99

Tabla 5.9: Resultados de la relación Señal/Ruido por nivel y por parámetro, para \bar{p} en la parte superior de la tabla y para \bar{r}_i en la parte inferior de la tabla.

	<i>sim3331</i>	<i>sim1111</i>
Potencia	2853,46 W m ⁻²	1290,73 W m ⁻²
$CV(i)$	0,025	0,598
curtosis	2,45	-1,28
\bar{r}_i	35,39	210,80
$CV(ri)$	0,571	0,535

Tabla 5.10: Resultados de los estadísticos de *sim3331* y *sim1111*.

la densidad de corriente generada sobre la superficie activa del cátodo. Como puede apreciarse en la figura 5.32 y figura 5.33 la densidad de corriente es mayor para *sim3331* y su distribución sobre el área activa más suave.

Comparación entre estudios

Comparando los resultados obtenidos para los canales largos optimizados y los canales cortos optimizados, podemos notar que las densidades de potencia obtenidas, 2744,76 A/m² y 2853,43 A/m², presenta un leve aumento en los canales cortos, del orden del 4 %. En referencia a los índices de rugosidad, 13,16 y 35,39, es menor para la disposición de canales largos, esto implica que la disposición de canales largos presenta una mejor distribución de la densidad de corriente generada a lo largo de la celda.

Siguiendo con el análisis, se puede apreciar que en ambos casos las condiciones seleccionadas como más favorables coinciden en porosidad, velocidad y fracción de agua de humidificación, B3C3D1, por lo que podemos afirmar que bajo las res-

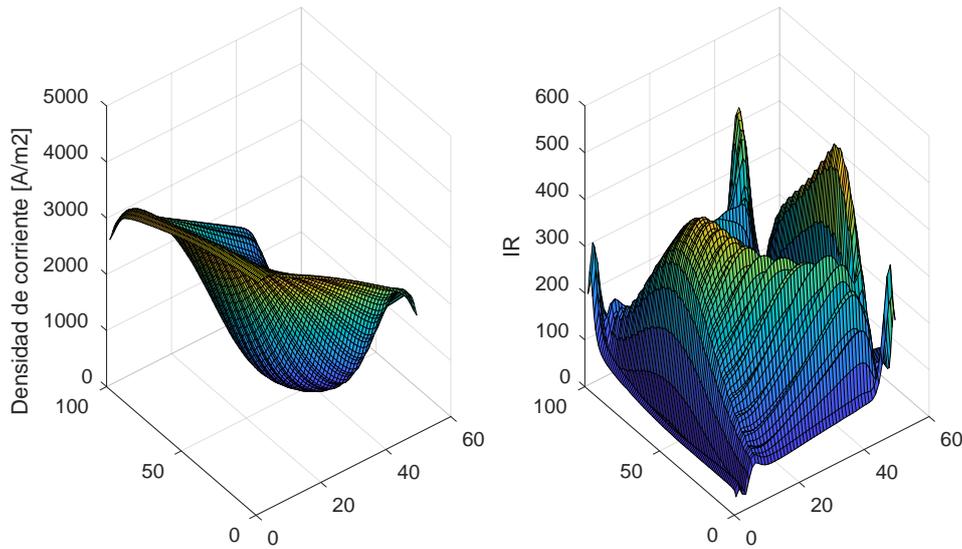


Figura 5.32: *sim1111* de canales cortos, densidad de corriente generada (izquierda) y *ri* (derecha).

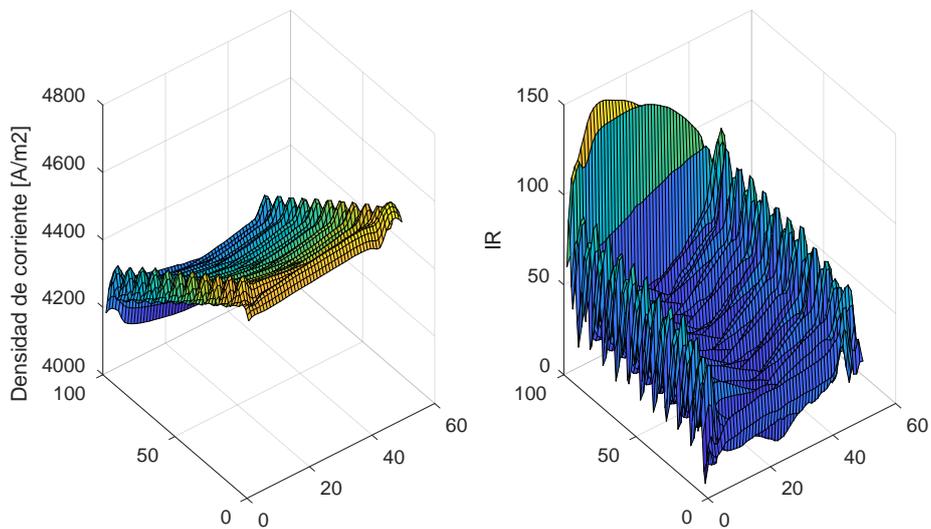


Figura 5.33: *sim3331* densidad de corriente generada (izquierda) y *ri* (derecha).

tricciones de este modelo una porosidad elevada, una alta velocidad de ingreso de reactivos y una baja fracción de humidificación son factores que mejoran la distribución independientemente de la geometría u orientación de los canales. Algo que resulta interesante de este análisis es que en el caso de los canales largos la geometría en paralelo favorece la mejor distribución y en el caso de los tubos cortos resulta

más satisfactoria la disposición de canales en serpentin, donde se aprovechan mejor los gases.

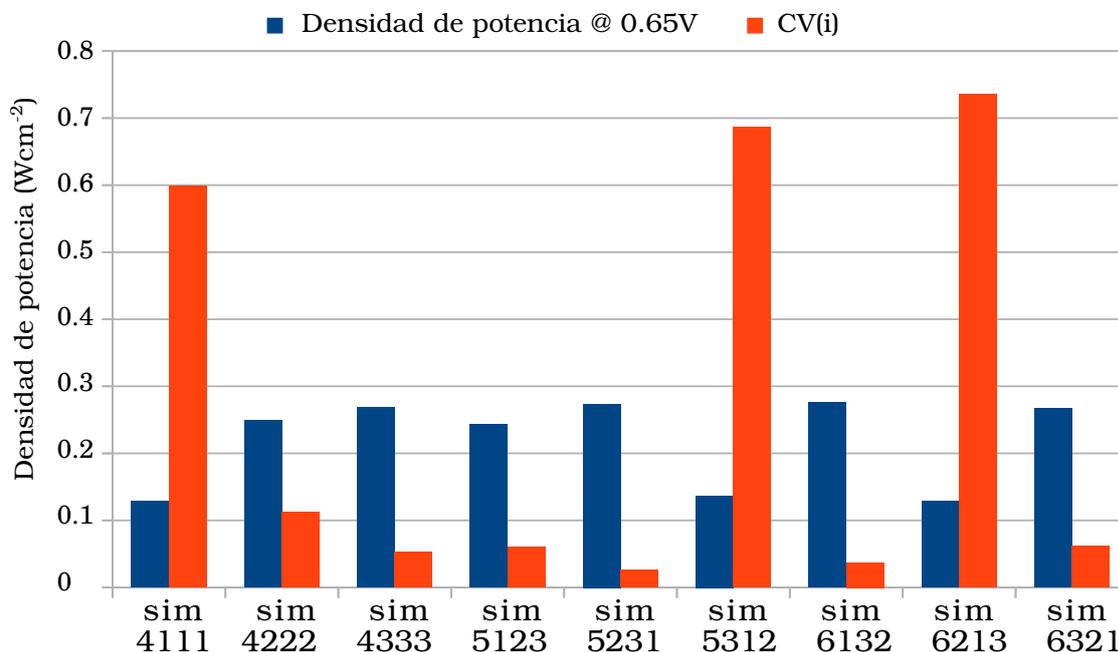


Figura 5.34: \bar{p} y $CV(i)$ para todas las simulaciones.

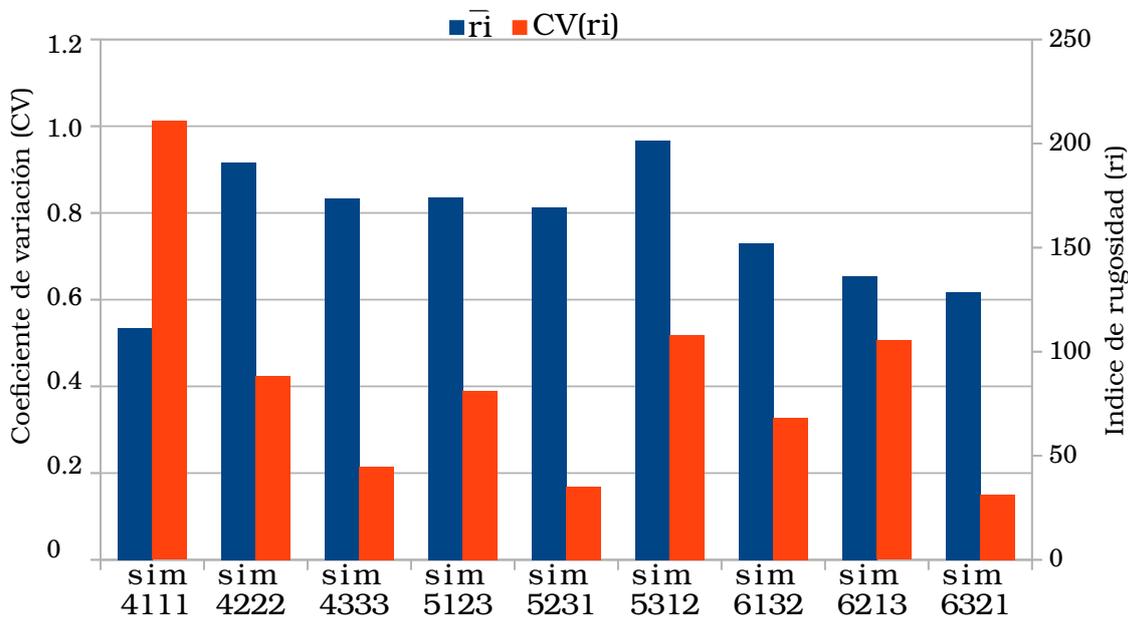


Figura 5.35: $CV(ri)$ y \bar{r}_i para todas las simulaciones.

5.6.2. Conclusiones parciales

Se pudo determinar que a elevadas demandas de corriente, bajo potencial, se genera una gran disparidad en la densidad de corriente generada en el área activa.

Las mejores condiciones bajo las cuales se desarrolla la mayor densidad de potencia para el potencial seleccionado de 0,65 V fueron estimadas, resultando la mayor porosidad 0,5, el mayor flujo de ingreso de aire de 6 m/s, la menor fracción de agua en la corriente de ingreso de aire 0,01. Con un arreglo en paralelo para los tubos largos y un arreglo en serpentín para los tubos cortos. Los canales transversales presentan una mejora en la potencia generada, posiblemente debido al mejor aprovechamiento de los reactivos, además, el índice de rugosidad presenta un aumento considerable reflejando una distribución menos suave que para la distribución longitudinal de canales en paralelos.

5.7. Conclusiones

Un modelo de media celda que provee información del desempeño de una celda de combustible bajo las condiciones adecuadas del ánodo, donde las pérdidas de potencial consideradas son las correspondientes al cátodo, corrió exitosamente.

Se incorporó un método novedoso para interpretar la distribución de densidad de corriente, utilizando el índice de rugosidad.

Los índices $CV(i)$, \bar{r}_i y $CV(ri)$ proveen un factor cuantitativo que puede utilizarse para comparar la distribución de valores de densidad de corriente sobre la superficie activa del cátodo.

Este modelo, junto con el método, provee una herramienta para identificar y comparar heterogeneidades en la densidad de corriente generada a nivel en el área activa de una celda de combustible, mientras el diseño experimental de Taguchi permite optimizar parámetros de diseño utilizando un mínimo de simulaciones.

El modelo presentado en este capítulo no captura el comportamiento del transporte de agua a través de la membrana ni los cambios de fase. A pesar de estas limitaciones, estos resultados representan un primer enfoque para encontrar las condiciones de la celda que garanticen una distribución suave de la densidad de corriente, protegiendo la membrana de altas tasas de degradación.

Capítulo 6

Optimización sección de canales y diseño robusto de celda completa

En el capítulo 5 se desarrolló un análisis que contempla modificaciones en la disposición de canales, condiciones de ingreso de aire, porosidad de la GDL y humidificación para el cátodo de una celda de combustible rectangular. Se incorporó el índice de rugosidad como un elemento novedoso y se analizó la distribución de densidad de corriente, como un factor de interés al momento del diseño.

6.1. Resumen

En el capítulo presente:

- Se implementó un modelo de celda completa, donde se representa el cátodo y el ánodo.
- Se realizó el estudio de los perfiles internos de los canales y su incidencia en la densidad de potencia y la distribución de densidad de corriente generada mediante un método de optimización cuantitativo sobre el monocal de una celda.
- Se extendió el resultado óptimo a una celda completa para evaluar su desempeño global.
- Se llevó adelante el método de Taguchi sobre la celda completa para evaluar la sensibilidad frente a diferentes variables
- Se aplicó la optimización de canales sobre las diferentes simulaciones ensayadas durante el análisis de diseño robusto para evaluar posibles la respuesta de los perfiles a diferentes condiciones.

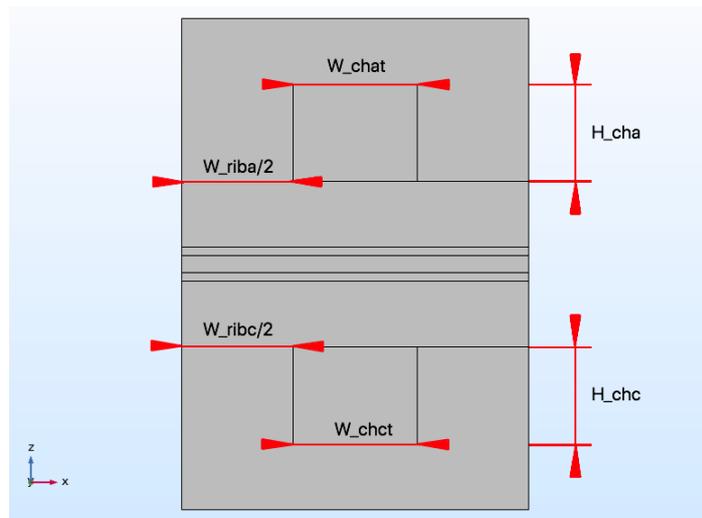


Figura 6.1: Vista plano XZ de monocanal. Se detallan las dimensiones a modificar en el optimizador.

6.2. Optimización geométrica del perfil de canal de una PEMFC

En primera instancia se desarrolló un modelo tridimensional simple de un único canal. El modelo que se detalló en la sección 3.3, contiene los siguientes elementos de una celda de combustible: placa bipolar de ánodo (1) y cátodo (9), canales de distribución de gases del ánodo (2) y cátodo (8), capa difusora de gases de ánodo (3) y cátodo (7), capa catalítica de ánodo (4) y cátodo (6), y la membrana conductora de protones (5). Los parámetros utilizados para el modelado del monocanal se encuentran en el apéndice C.

Una vez realizado el modelo se llevo adelante un proceso de optimización de la geometría del monocanal modificando el ancho de tierra o rib del ánodo (W_{riba}) y del cátodo (W_{ribc}), el ancho superior del canal del ánodo (W_{chat}) y del cátodo (W_{chct}), y la altura de los del ánodo (H_{cha}) y del cátodo (H_{chc}). Para estas seis dimensiones, se impusieron límites superiores de 1,5 mm e inferiores de 0,5 mm por condiciones de diseño. Esto se debe a que, como se menciono en 2.2.1, el ancho de tierra muy angosto puede generar la fractura de la MEA debido a las elevadas presiones de contacto en que se arman las celdas. Otro factor limitante es un ancho de placa bipolar. El detalle de cada parámetro se aprecia en la figura 6.1.

Los parámetros fueron optimizados mediante el algoritmo BOBYQA de forma tal que la función objetivo (ecuación 6.1) sea mínima.

$$f(x) = w_1 \frac{I_{ref}}{\bar{i}} + w_2 \frac{\bar{r}_{catodo}}{\bar{r}_{ref}} + w_3 \frac{\bar{r}_{anodo}}{\bar{r}_{ref}} \quad (6.1)$$

Donde $w_1 = 0,25$, $w_2 = 0,5$, y $w_3 = 0,25$ son los factores de peso de cada término; \bar{i} es la densidad de corriente promedio generada por el modelo, y $I_{ref} = 5000 \text{ A/m}^2$ es la densidad de corriente de referencia, tomando una densidad de corriente levemente mayor a las obtenidas en el análisis de media celda; \bar{r}_{catodo} es el índice de rugosidad promedio de la corriente en la superficie de la MEA en el cátodo, \bar{r}_{anodo} es el índice de rugosidad promedio de la corriente en la superficie de la MEA en el ánodo, y $\bar{r}_{ref} = 100$ es el índice de rugosidad de referencia, considerando un índice de rugosidad medio de acuerdo a los resultados del trabajo previo. Se propuso una tolerancia relativa de 0,001 como criterio de parada del proceso de optimización.

El mínimo de la función objetivo maximiza la corriente generada y minimiza los índices de rugosidad para el ánodo y para el cátodo. Cabe destacar que el factor de peso máximo se lo asigna a la distribución de corriente en el cátodo, ya que en esta región es donde se produce una reacción exotérmica y donde se da lugar a la formación de agua, que en estado líquido inundaría los poros, generando problemas de obstrucción, limitando la difusión de reactivos [103].

Una vez optimizado el canal fueron analizadas la distribución de la densidad de corrientes en el cátodo y ánodo de la celda antes y después de ser optimizada. El análisis se basó en la comparación de la densidad de corriente promedio generada, los estadísticos \bar{r}_i , $CV(r_i)$ y $CV(i)$, tanto en ánodo como en cátodo, curvas de polarización, entre 0,5 y 0,9 V, y los mapas de distribución de densidad de corriente eléctrica generada de ambas configuraciones.

Se realizó la extensión del modelo de monocanal a un modelo de celda completa para analizar la mejora en el desempeño de una celda completa con las modificaciones obtenidas. Se reiteró el análisis de comparación mencionado en el párrafo anterior.

6.3. Algoritmo de optimización

BOBYQA (Bound Optimization BY Quadratic Approximation) es un algoritmo, originalmente escrito como un paquete de subrutinas en Fortran, que minimiza una función objetivo $F(\bar{x})$, con $\bar{x} \in \mathbb{R}^n$, sujeto a los límites

$$a_i \leq x_i \leq b_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.2)$$

donde x_i son las componentes de \bar{x} [104]. No es necesario conocer la derivada de la función objetivo, ya que este método minimiza en cada iteración una función cuadrática que aproxima la función objetivo de manera que:

$$Q_k(y_j) = F(y_j) \quad j = 1, 2, 3, \dots, m \quad (6.3)$$

donde y_j son los puntos de interpolación que se ajustan automáticamente y m es la cantidad de puntos utilizados para la aproximación cuadrática y vale $m = 2n + 1$.

El algoritmo BOBYQA es muy versátil, por lo que es utilizado en optimizaciones en múltiples áreas. Algunos ejemplos de la utilización de este algoritmo son la optimización del sistemas de tuberías de drenaje de gas en las minas de carbón [105], optimización de sistemas altamente no lineales como el amortiguamiento de partículas [106], la optimización de sistemas híbridos de baterías de litio y celdas de combustible PEM [107], entre otros.

La mayor ventaja de este algoritmo, respecto a otros del mismo tipo, es la baja cantidad de evaluaciones de la función objetivo que se necesitan para construir su aproximación en cada etapa ($m = 2n + 1$), reduciendo la complejidad del problema de interpolación desde $\mathcal{O}(n^4)$ a $\mathcal{O}(n^2)$ [104, 108].

El mínimo de la función objetivo fue encontrado utilizando el BOBYQA de la librería NLOPT para Matlab®. NLOPT es una librería de código abierto para optimización no lineal [109], que permite hacer uso de una plétora de algoritmos en varios lenguajes, tales como C, C++, Fortran, Python, Matlab®, entre otros.

El funcionamiento del algoritmo aplicado por el método BOBYQA se representa en el diagrama de bloques de la figura 6.2.

La subrutina de Matlab® para la función objetivo puede verse en el apéndice A. El código empleado puede verse en el apéndice B.

6.3.1. Resultados obtenidos

Se realizó la optimización a un potencial de 0,65 V, ya que en el estudio del capítulo previo este potencial mostraba una buena relación de potencia media versus distribución de densidad de corriente generado. La optimización se detuvo satisfactoriamente luego del paso número 22 con un error entre resultados menor a la tolerancia solicitada (0,001). Para cada parámetro se obtuvieron los valores listados en la tabla 6.1. El cambio de las dimensiones estructurales de los canales de la PEMFC se muestran en la figura 6.3.

A través de la función objetivo 6.1 se buscó una solución de compromiso entre una densidad de corriente elevada y una distribución de la producción de corriente lo más homogénea posible. Entonces, se pretende que la densidad de corriente

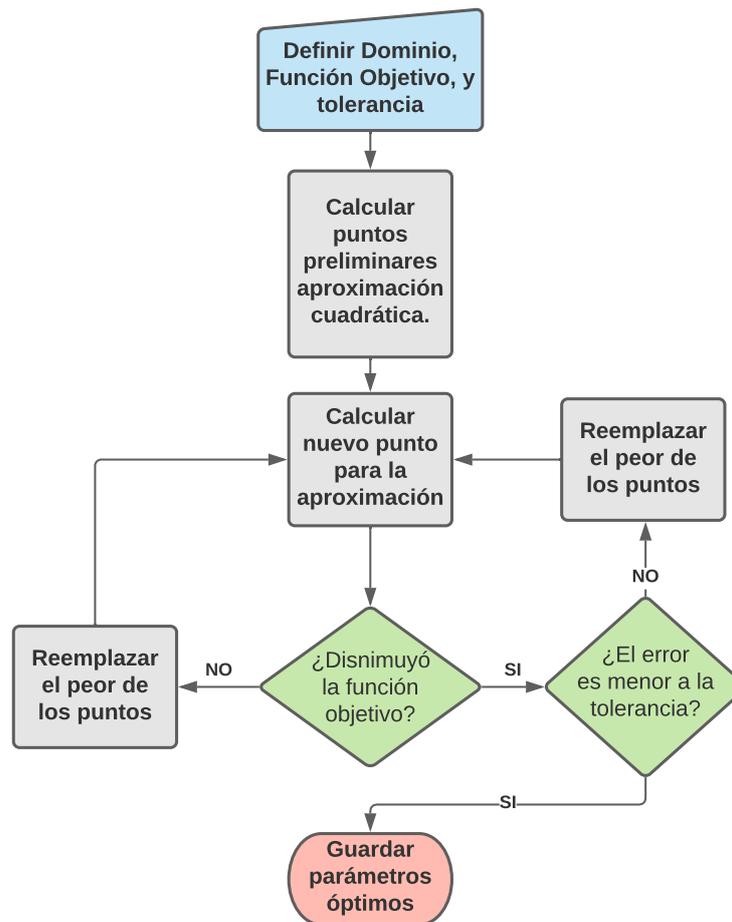


Figura 6.2: Diagrama de bloques del algoritmo BOBYQA.

Parámetros	Celda sin optimizar	Celda optimizada
$H_{canal/anodo}$ [mm]	1,0000	1,3718
$H_{canal/catodo}$ [mm]	1,0000	1,0388
$W_{rib/anodo}$ [mm]	1,0000	1,5000
$W_{rib/catodo}$ [mm]	1,0000	1,5000
$W_{superior/anodo}$ [mm]	1,0000	1,0336
$W_{superior/catodo}$ [mm]	1,0000	1,0041
\bar{i} [A/m ²]	5463,93	5812,20
$CV(i)_{anodo}$	0,958	0,585
$CV(i)_{catodo}$	1,196	0,625
$\bar{r}i_{anodo}$	698,80	191,24
$CV(ri)_{anodo}$	0,6675	0,5537
$\bar{r}i_{catodo}$	777,45	263,43
$CV(ri)_{catodo}$	7,352	6,440

Tabla 6.1: Datos estructurales, estadísticos, y de funcionamiento de la simulación y optimización del monocanal de una PEMFC con un potencial de operación de la celda de 0,65 V.

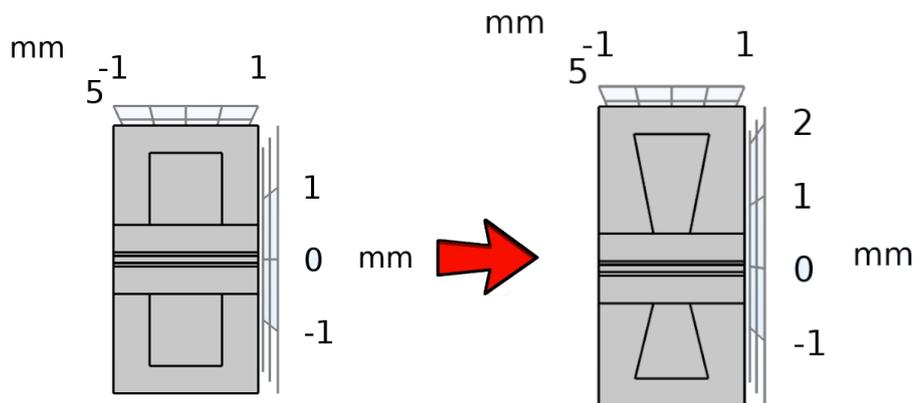


Figura 6.3: Perfiles de canal de celda combustible de tipo PEM sin optimizar (izquierda) y optimizado (derecha).

aumente, el índice de rugosidad disminuya, y el coeficiente de varianza en ambos casos (tanto para \bar{i} , como para \bar{r}_i) disminuya. Este conjunto de datos es un indicador de la mejora en el desempeño de la celda.

A partir de los datos de la tabla 6.1, se observa que la densidad de corriente obtenida aumentó un 6,37 %, el coeficiente de varianza de la densidad de corriente disminuyó un 38,93 % para el ánodo y un 47,70 % para el cátodo, el índice de rugosidad de la corriente en el ánodo disminuyó un 72,64 % y en el cátodo un 66,11 %, y el coeficiente de variación para el índice de rugosidad en el ánodo disminuyó un 17,05 % y en el cátodo un 12,41 %.

Una vez optimizada la geometría para un potencial de trabajo definido, se llevó adelante la simulación de una curva de polarización entre 0,5 y 0,9 V de potencial de trabajo, para evaluar el desempeño a diferentes potenciales. Las curvas de polarización y el \bar{r}_i a diferentes potenciales del monocanal sin optimizar y el optimizado se muestran en las figuras 6.4 y 6.5 respectivamente.

Analizando los resultados para ambas geometrías, se puede ver que la corriente generada es mayor para el caso de los perfiles optimizados, así como que los índices de rugosidad son menores tanto para el cátodo como para el ánodo. Esto demuestra que la nueva geometría del canal optimiza el desempeño.

Mediante Comsol Multiphysics® se generaron mapas de densidad de corriente en una superficie de corte paralela a las superficies colectoras de corriente eléctrica y muy próxima a la capa catalítica, donde se observa la distribución de toda la corriente generada por la celda de combustible, ya que no existen reacciones electroquímicas en esta región. Los mapas de densidad de corriente del monocanal con perfil optimizado y sin optimizar, tanto del ánodo como el cátodo para 0,65 V se muestran en la figura 6.6.

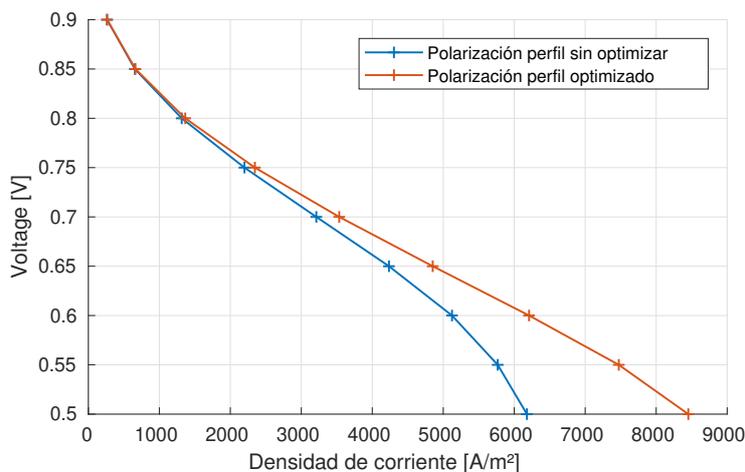


Figura 6.4: Curva de polarización del único canal optimizado y sin optimizar.

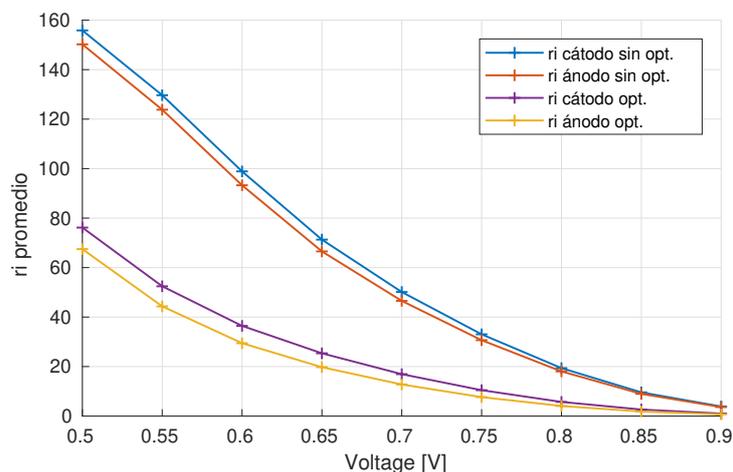


Figura 6.5: Curva de \bar{r}_i vs V_{cell} del único canal optimizado y sin optimizar.

La figura 6.6 muestra como la distribución de corriente del cátodo y el ánodo disminuye su rango, es decir los máximos y mínimos se encuentran más próximos. También se observa como la distribución de corriente eléctrica tiene cambios de color más suaves. El nuevo perfil de canal atenúa la zona longitudinal de baja producción eléctrica en el centro del canal sin optimizar (región en color azul a lo largo del centro del canal), reduciendo el efecto de borde de electrodo, dando como resultado corrientes más homogéneas.

El perfil optimizado para un monocanal se trasladó a una celda completa de $2,4\text{ cm} \times 2,4\text{ cm}$, tanto para el ánodo como para el cátodo, con el fin de evaluar el impacto de la optimización realizada en el perfil de un canal sobre el desempeño de la celda completa. La geometría de la celda de combustible completa, sobre la

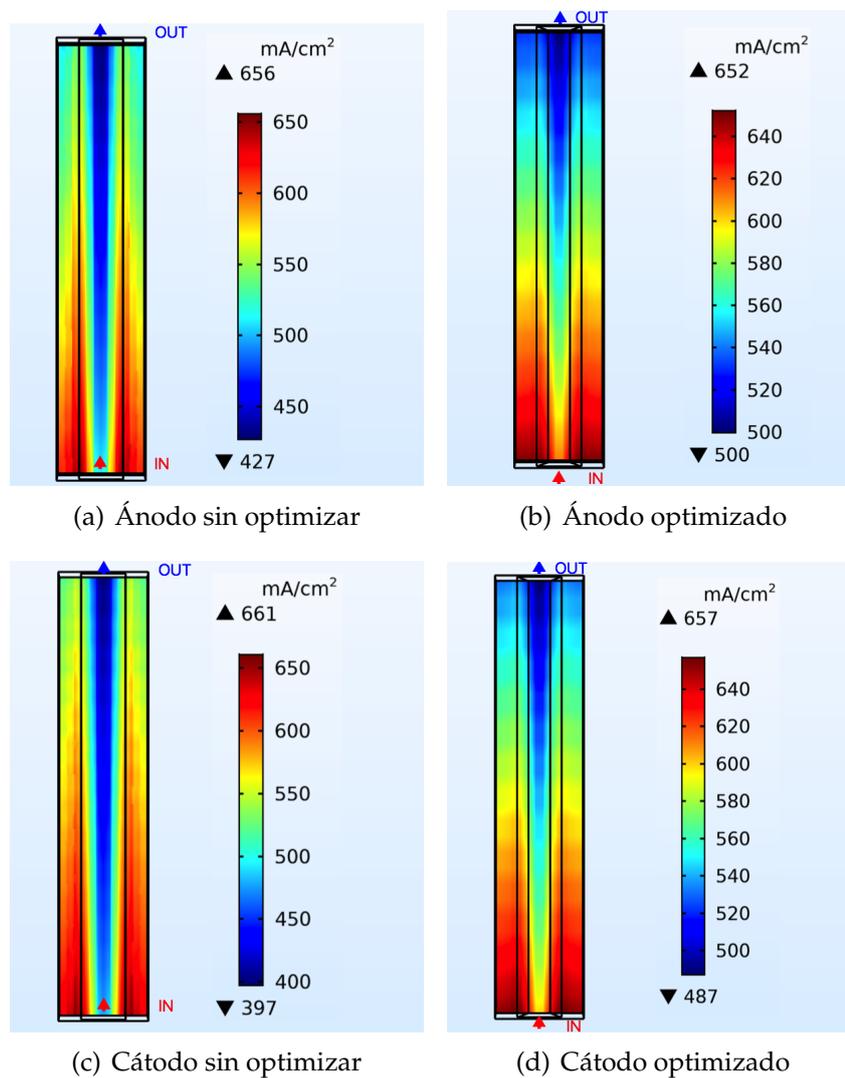


Figura 6.6: Mapas de distribución de densidad de corriente eléctrica de una sección de corte paralela a las placas colectoras sobre la GDL próximas a la CL para $V_{cell} = 0,65$ V.

cual se aplicó el modelo con ambos perfiles de canal se ve en la figura 6.7. Donde, las placas colectoras de corriente eléctrica del ánodo están ocultas para que los canales sean visibles. Los modelos se corrieron con canales paralelos, el ingreso de los gases se consideró contra-corriente, el caudal de ingreso de gases de 5,01/h para el ánodo y 4,51/h para el cátodo. Los resultados de la celda completa para los canales optimizados y sin optimizar se ven en la tabla 6.2.

A partir de los datos de la tabla 6.2, se observa que la densidad de corriente obtenida por el canal mejoró un 4,97%, el coeficiente de varianza de la densidad de corriente disminuyó un 23,47% para el ánodo y un 23,90% para el cátodo, el índice de rugosidad de la corriente en el ánodo disminuyó un 23,48% y en el cátodo un 29,91%, y el coeficiente de variación para el índice de rugosidad en el ánodo

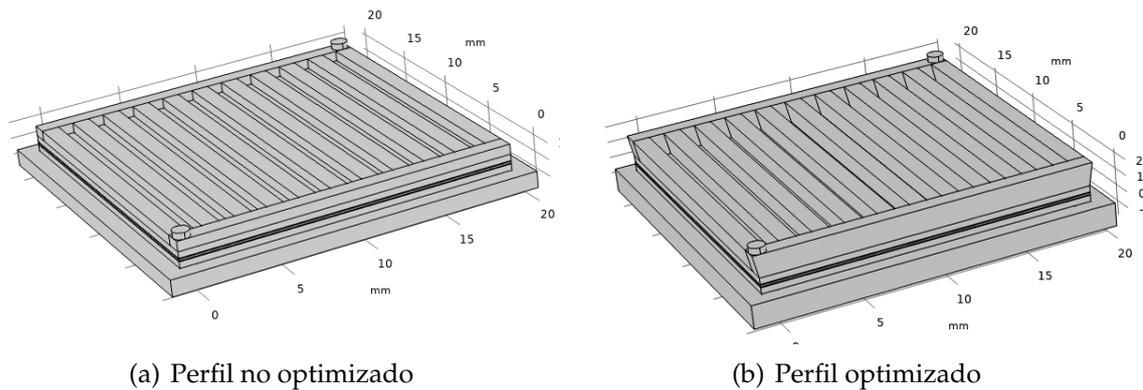


Figura 6.7: Modelos de celdas de combustible completas.

Parámetros	PEMFC completa sin optimizar	PEMFC completa optimizada
\bar{i} [A/m ²]	3344,548	3510,922
$CV(i)_{anodo}$	0,272	0,208
$CV(i)_{catodo}$	0,292	0,224
$\bar{r}i_{anodo}$ [A/m ²]	235,130	179,929
$CV(ri)_{anodo}$	0,612	0,499
$\bar{r}i_{catodo}$ [A/m ²]	245,202	186,582
$CV(ri)_{catodo}$	0,580	0,460

Tabla 6.2: Datos estadísticos, y de funcionamiento de la simulación y optimización una PEMFC completa con una diferencia de potencial en la celda de 0,65 V.

disminuyó un 18,46 % y en el cátodo un 20,69 %.

Una vez evaluada la celda completa con los perfiles de canales optimizados y corroborando que mejora su desempeño general para un potencial fijo de 0,65 V, se realizó las respectivas simulaciones para obtener la curva de polarización a fin de evaluar el desempeño a diferentes potenciales. Las curvas de polarización y el $\bar{r}i$ a diferentes potenciales de la celda completa con los perfiles de canales optimizados y sin optimizar se ven en las figuras 6.8 y 6.9 respectivamente.

A lo largo de todas las corridas de potenciales la celda con perfiles de canales optimizados presenta un mejor desempeño, evidenciándose claramente en las zonas de potenciales por debajo de 0,7 V, donde la densidad de corriente generada es mayor. La corriente generada es mayor para el caso de perfiles optimizados que para el caso de perfiles sin optimizar, mientras que los coeficientes de rugosidad son menores tanto para el cátodo como para el ánodo. Es decir, la modificación propuesta en la geometría mejora su desempeño general.

Mediante Comsol Multiphysics[®] se generaron mapas de densidad de corriente sobre una superficie de corte paralela a las superficies colectoras de corriente eléctrica y muy próxima a la capa catalítica, donde se observa la distribución de toda la

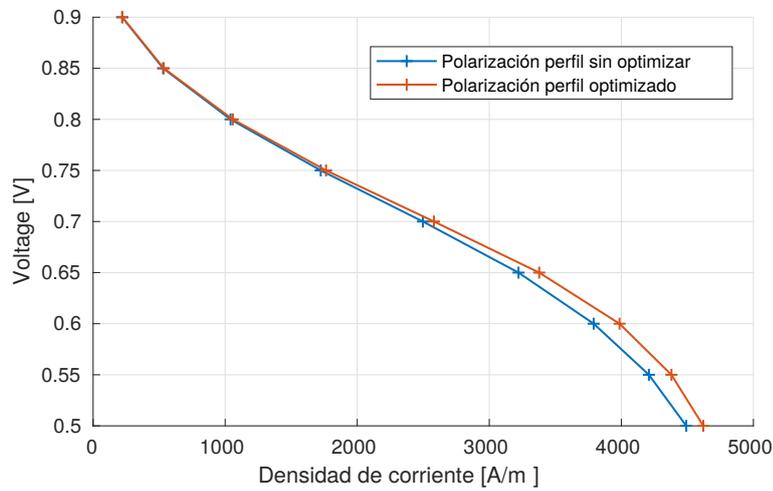


Figura 6.8: Curva de polarización para una PEMFC completa, perfiles de canales optimizados y perfiles de canales sin optimizar.

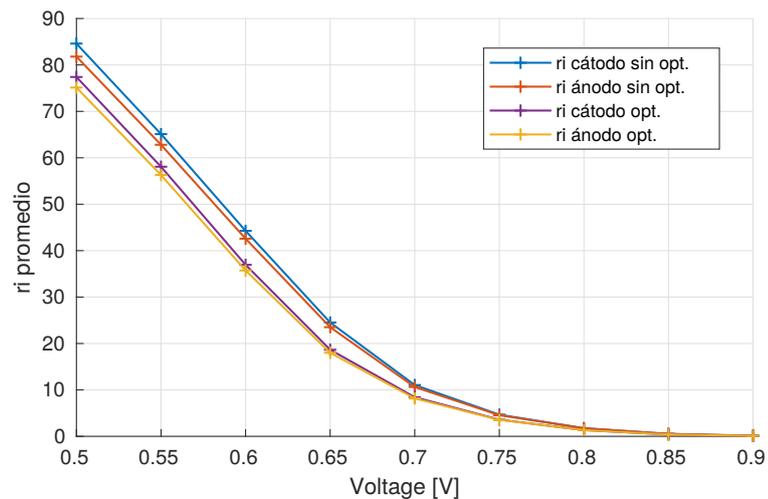


Figura 6.9: Curva de \bar{r}_i vs V para una PEMFC completa, perfiles de canales optimizados y perfiles de canales sin optimizar.

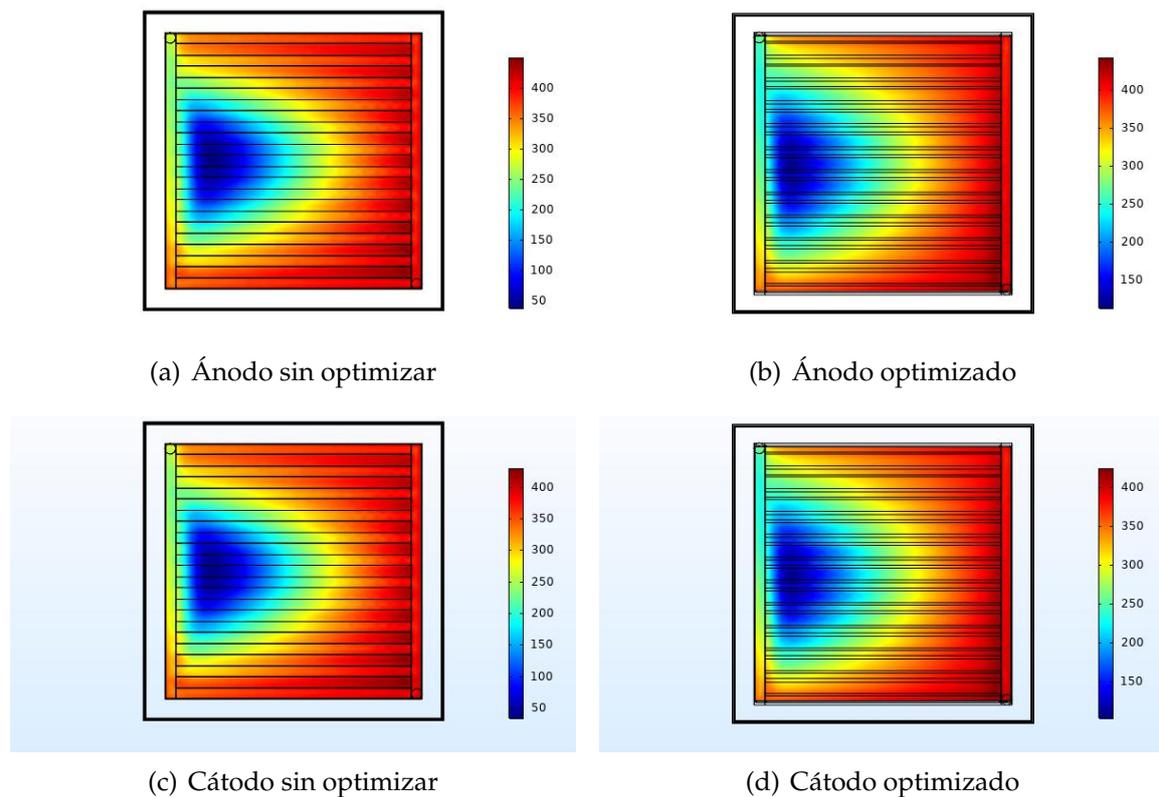


Figura 6.10: Mapas de distribución de densidad de corriente eléctrica (mA/cm^2) de una sección de corte paralela a las placas colectoras sobre la GDL próximas a la CL para $V_{cell} = 0,65 \text{ V}$.

corriente generada por la celda de combustible, ya que no existen reacciones electroquímicas en esta región. En la figura 6.10 se pueden apreciar los mapas de densidad de corriente eléctrica sobre el cátodo y el ánodo.

Observando los mapas de colores de la figura 6.10 se ve como la distribución de corriente del cátodo y el ánodo disminuyen su rango, es decir los máximos y mínimos se encuentran más próximos, comenzando en $50 \text{ mA}/\text{m}^2$ para la celda con perfiles sin optimizar y en $150 \text{ mA}/\text{m}^2$ para la celda con perfiles de canales optimizados. Sin embargo se presenta una zona de baja densidad de corriente generada (zona azul).

Hasta aquí, se optimizó el perfil de los canales en función de la distribución de la densidad de corriente generada, así como su promedio en el monocanal y se mejoró el desempeño de la celda completa.

6.4. Optimización de parámetros de funcionamiento de una PEMFC

De manera similar al capítulo anterior, se llevó adelante un análisis robusto de Taguchi, a fin de analizar la influencia de ciertos parámetros de funcionamiento en la celda optimizada. Los parámetros ensayados, con los diferentes niveles, fueron:

- A) **Configuración de la celda:** Canales en Paralelo(A1), Serpentín(A2) o Mixto(A3) (grupos de a tres en paralelo para realizar un serpentín de 4 quiebres).
- B) **Configuración de flujo:** Co-corriente(B1) ángulo de giro 0° entre las placas colectoras, transversal(B2) ángulo de giro 90° entre las placas colectoras, o contra corriente(B3) ángulo de giro 180° entre las placas colectoras.
- C) **Porosidad de la GDL:** sus valores variaban entre 0,4(C2), 0,6(C2), y 0,8(C3).
- D) **Razón estequiométrica de mezcla de gases en el ánodo:** 1) 1,2(D1) veces el caudal teórico, 2) 1,6 veces el caudal teórico(D2), 3) 2,0 veces el caudal teórico(D3).
- E) **Razón estequiométrica de mezcla de gases en el cátodo:** 1) 1,2 veces el caudal teórico(E1), 2) 1,6 veces el caudal teórico(E2), 3) 2,0 veces el caudal teórico(E3).

El arreglo ortogonal más económico para estas 5 variables con 3 niveles cada una es el L_{18} , de acuerdo con la metodología de Taguchi. El arreglo ortogonal de muestra en la tabla 6.3.

Al igual que el capítulo anterior la nomenclatura utilizada para cada experimento representa el nivel de cada una de las variables en el orden A, B, C, D, y E. Es decir, la simulación *sim12312* es la simulación con la variable A en su nivel 1, la variable B en su nivel 2, la variable C en su nivel 3, la variable D en su nivel 1, y la variable E en su nivel 2.

Para cada corrida experimental se obtuvo la densidad de corriente promedio, el índice de rugosidad de la densidad de corriente en el ánodo, y el índice de rugosidad de la densidad de corriente en el cátodo. A estas magnitudes se le realizó un análisis de señal ruido para obtener la mejor combinación de variables para cada una.

Seguidamente, las mejores combinaciones fueron comparadas con la peor y la mejor combinación de los experimentos ortogonales de Taguchi. La comparación se realizó teniendo en cuenta la densidad de corriente promedio generada, los índices de rugosidad de la densidad de corriente eléctrica generada en el ánodo y en el cátodo, y las curvas de polarización entre 0,5 V a 0,9 V de cada configuración.

Corrida Experimental	Variable					Experimento
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	sim11111
2	1	2	2	2	2	sim12222
3	1	3	3	3	3	sim13333
4	2	1	1	2	2	sim21122
5	2	2	2	3	3	sim22233
6	2	3	3	1	1	sim23311
7	3	1	2	1	3	sim31213
8	3	2	3	2	1	sim32321
9	3	3	1	3	2	sim33132
10	1	1	3	3	2	sim11332
11	1	2	1	1	3	sim12113
12	1	3	2	2	1	sim13221
13	2	1	2	3	1	sim21231
14	2	2	3	1	2	sim22312
15	2	3	1	2	3	sim23123
16	3	1	3	2	3	sim31323
17	3	2	1	3	1	sim32131
18	3	3	2	1	2	sim33212

Tabla 6.3: Arreglo ortogonal L_{18} utilizado para el análisis de sensibilidad del sistema para las variables A, B, C, D, y E con tres niveles cada una.

6.4.1. Resultados de metodología Taguchi

Se llevó adelante un estudio de diseño robusto, para evaluar 5 parámetros que influyen en el desempeño de la celda completa, mediante la metodología Taguchi. Los resultados de cada simulación se presentan en la tabla 6.4.

Luego de procesar estos datos para obtener las razones señal ruido respectivas (ver sección 5.5.1), se confeccionaron las tablas de los perfiles de señal ruido para la densidad de corriente eléctrica (tabla 6.5), para el índice de rugosidad de la densidad de corriente eléctrica en el ánodo (tabla 6.6), y para el índice de rugosidad de la densidad de corriente eléctrica en el cátodo (tabla 6.7). Estos perfiles se observan en la figura 6.11.

Para cada perfil de señal ruido se buscan las mejores combinaciones de parámetros operacionales que maximizan la densidad de corriente promedio generada y minimizan la distribución de corriente (analizando mediante el \bar{r}_i) tanto en el ánodo como en el cátodo. Estas combinaciones se detallan a continuación:

- Las mejores condiciones para obtener la mayor densidad de corriente promedio generada son **A3B2C3D2E3** (Configuración de celda geometría mixta, configuración de flujo transversal de 90° , porosidad de 0,8, razón estequiométrica

Experimento	I [A/m ²]	S/N(I)	$\bar{r}i_{anodo}$ [A/m ²]	S/N($\bar{r}i_{anodo}$)	$\bar{r}i_{catodo}$ [A/m ²]	S/N ($\bar{r}i_{catodo}$)
sim11111	3264,628	70,277	110,534	40,870	125,595	41,979
sim12222	3847,392	71,703	117,429	41,396	122,690	41,776
sim13333	4253,868	72,576	93,508	39,417	133,720	42,524
sim21122	2333,923	67,362	211,603	46,510	205,835	46,270
sim22233	2740,534	68,757	225,901	47,078	214,839	46,642
sim23311	1700,740	64,613	247,714	47,879	237,379	47,509
sim31213	4247,875	72,563	49,824	33,949	53,676	34,596
sim32321	4299,861	72,669	82,372	38,316	88,038	38,893
sim33132	3601,363	71,129	40,212	32,087	42,809	32,631
sim11332	4203,629	72,472	100,186	40,016	137,812	42,786
sim12113	3353,531	70,510	116,930	41,359	119,275	41,531
sim13221	3774,302	71,537	107,024	40,590	132,662	42,455
sim21231	1764,327	64,932	241,704	47,666	233,134	47,352
sim22312	2208,322	66,881	263,076	48,402	248,646	47,912
sim23123	2679,828	68,562	168,959	44,556	162,900	44,238
sim31323	4614,737	73,283	60,904	35,693	64,816	36,234
sim32131	3493,819	70,866	46,248	33,302	50,441	34,056
sim33212	4153,876	72,369	54,978	34,804	58,057	35,277

Tabla 6.4: Experimentos ortogonales de diseño robusto de Taguchi.

	A	B	C	D	E
1	71,512	70,148	69,784	69,536	69,149
2	66,851	70,231	70,310	70,853	70,320
3	72,147	70,131	70,416	70,122	71,042
rango	5,296	0,100	0,631	1,317	1,893

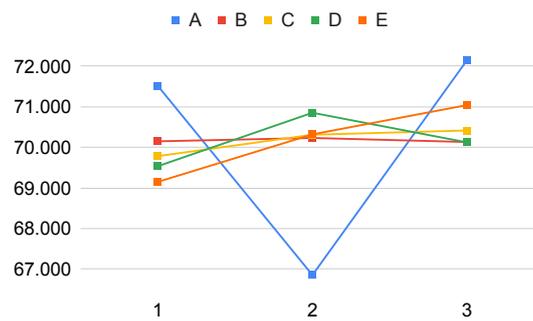
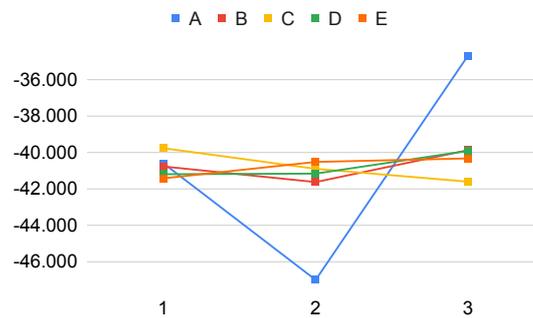
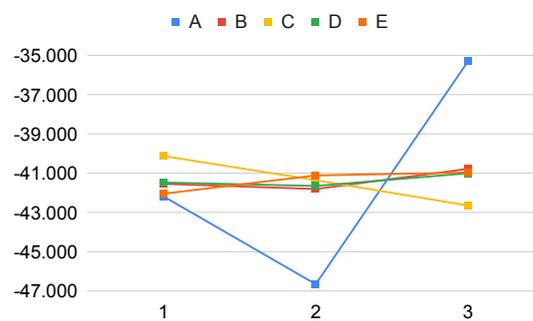
Tabla 6.5: Perfiles de señal ruido para la densidad de corriente eléctrica.

	A	B	C	D	E
1	40,608	40,784	39,781	41,210	41,437
2	47,015	41,642	40,914	41,177	40,536
3	34,692	39,889	41,620	39,928	40,342
rango	12,323	1,753	1,840	1,283	1,095

Tabla 6.6: Perfiles de señal ruido para el $\bar{r}i$ de densidad de corriente eléctrica en el ánodo.

del ánodo 1,6 y razón estequeométrica del cátodo 2,0), siendo la configuración de la celda (A) el factor frente al que mayor sensibilidad presenta, seguida por la razón estequeométrica en el cátodo(E), la razón estequeométrica en el ánodo(D), porosidad de la GDL (C), y el que menor influencia presenta es la

	A	B	C	D	E
1	42,175	41,536	40,118	41,467	42,041
2	46,654	41,802	41,350	41,645	41,109
3	35,281	40,772	42,643	40,998	40,961
rango	11,373	1,029	2,525	0,646	1,080

Tabla 6.7: Perfiles de señal ruido para el \bar{r}_i de densidad de corriente en el cátodo.(a) S/N_I de densidad de corriente.(b) S/N_{ir} ánodo.(c) S/N_{ir} cátodoFigura 6.11: Gráficos de perfiles de señal ruido de diseño robusto de Taguchi para una PEMFC a $V_{cell} = 0,65$ V.

configuración de flujo (B).

- Las mejores condiciones para la mejor distribución de densidad de corriente generada en el ánodo son **A3B3C1D3E3** (Geometría mixta, configuración contracorriente de 180°, porosidad de 0,4, razón estequiométrica del ánodo 2,0 y razón estequiométrica del cátodo 2,0), donde el parámetro que mayor sensibilidad presenta es (A), seguido por (C), luego por (B), (D), y el que menor influencia presenta es (E).
- Las mejores condiciones para la mejor distribución de densidad de corriente generada en el cátodo son **A3B3C1D3E3** (condiciones coincidentes con el ánodo), donde el parámetro que mayor sensibilidad presenta es (A), seguido por (C), luego por (E), (B), y el que menor influencia presenta es (D).

El análisis presenta las mismas condiciones al momento de buscar una combinación que presente la mejor distribución de densidad de corriente sobre el ánodo o sobre el cátodo **A3B3C1D3E3**. El grado de sensibilidad varía frente a cada factor, sin embargo el orden de los principales factores se corresponde. El factor más preponderante es el arreglo de canales ya que es la forma en que los gases ingresan y se distribuyen desde el canal principal sobre la MEA. La combinación mixta resulta en una mejor distribución. El segundo factor que presenta mayor sensibilidad es la porosidad, esta facilita el acceso y evacuación de los gases tanto reactivos (H_2 u O_2) como productos de la reacción (H_2O). La menor porosidad mejora la distribución de la densidad de corriente generada, ya que se busca que los gases lleguen a toda la placa antes de reaccionar. Un poco menos sensible es la organización entre placas, pero queda claro que la combinación a contracorriente mejora la distribución. Las variables menos significativas fueron las relaciones estequiométricas opuestas, la relación estequiométrica del cátodo sobre la distribución de corriente en el ánodo, y la relación estequiométrica del ánodo sobre la distribución de corriente en el cátodo.

La densidad de corriente media presenta mayor sensibilidad frente a la modificación en las configuraciones de los canales (A), seguida por las relaciones estequiométricas de reactivos (E) y (D), con menor influencia la porosidad (C) y la configuración de flujo (B). Esto refleja la importancia de la configuración de los canales. La cantidad de gas suministrado también es crucial para el aumento de la densidad de corriente generada. Por otro lado el ángulo de enfrentamiento entre las placas no afecta demasiado a la cantidad de corriente eléctrica generada.

Estos resultados dejan entrever que el factor que más incide en la corriente generada y su distribución es el arreglo geométrico de los canales, siendo la geometría mixta, combinación entre paralelo y serpentin, la que presenta una mejor generación y distribución de la densidad de corriente eléctrica. Otro resultado llamativo es que la mejor distribución de densidad de corriente se da frente al aumento de los

reactivos al máximo, sin embargo para alcanzar la máxima densidad de corriente se necesita aumentar el caudal del cátodo por encima del ánodo.

Para realizar una comparación entre los resultados de la optimización de parámetros operacionales por medio de análisis de Taguchi, se comparan la densidad de corriente y la distribución de corriente en el ánodo y en el cátodo. Para ello se toma como base de referencia el resultado de la celda ensayada luego de la optimización de perfiles y se consideran las simulaciones siguientes:

- La mejor combinación para la densidad de corriente generada, *sim32323*.
- La mejor combinación para la distribución de corriente eléctrica generada en el ánodo y en el cátodo, *sim33133*.
- La simulación que arrojó la mayor densidad de corriente entre los experimentos de Taguchi, *sim31323*.
- La simulación que arrojó la menor densidad de corriente entre los experimentos de Taguchi, *sim23311*.

La densidad de corriente promedio generada, y los índices de rugosidad para el ánodo y el cátodo de cada experimento se ven el cuadro comparativo 6.8.

	Referencia	<i>exp32323</i>	%	<i>exp33133</i>	%	<i>exp31323</i>	%	<i>exp23311</i>	%
<i>I</i>									
[A/m ²]	3378.018	4613.749	+36.58	3668.445	+8.60	4614.737	+36.61	1700.740	-49.65
IR <i>I</i> _{ánodo}									
[A/m ²]	179.929	59.868	-66.73	36.632	-79.64	60.904	-66.15	247.714	+37.67
IR <i>I</i> _{cátodo}									
[A/m ²]	186.582	64.202	-65.59	38.702	-79.26	64.816	-65.26	237.379	+27.23

Tabla 6.8: Comparación entre experimentos destacados.

La densidad de corriente promedio generada en *sim32323*, el mejor experimento para la generación de corriente eléctrica, es un 36,58 % mayor que la simulación de referencia obtenida en la optimización inicial. El índice de rugosidad para el ánodo en *sim32323* mejoró en un 66,73 % respecto al experimento de referencia. El índice de rugosidad para el cátodo en *sim32323* mejoró en un 65,59 % respecto al experimento de referencia.

La densidad de corriente promedio generada en *sim33133*, el mejor experimento para la distribución de corriente eléctrica, es solo un 8,60 % mayor que la de referencia. Sin embargo el índice de rugosidad para el ánodo en *sim33133* mejoró en un 79,64 % respecto al experimento de referencia. El índice de rugosidad para el cátodo en *sim33133* mejoró en un 79,26 % respecto al experimento de referencia.

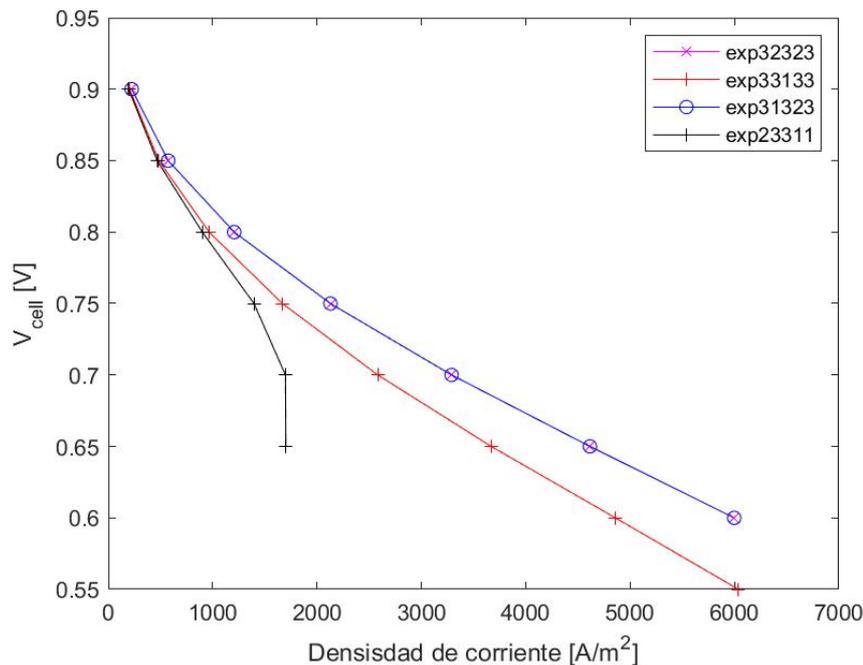


Figura 6.12: Curva de polarización para las combinaciones seleccionadas.

La densidad de corriente promedio generada en *sim23311*, el peor experimento de la combinación de experimentos ortogonales de Taguchi, es un 49,65 % menor que la de referencia. El índice de rugosidad para el ánodo en *sim23311* empeoró en un 37,67 % respecto al experimento de referencia. El índice de rugosidad para el cátodo en *sim23311* empeoró en un 27,23 % respecto al experimento de referencia.

En el caso de la simulación arrojada por el diseño experimental de Taguchi que presentó la mayor densidad de corriente, *sim31323*, y prácticamente los mismos índices que la simulación obtenida para la mayor densidad de corriente *sim32323*. Esto se con dice con que la densidad de potencia presenta la menor sensibilidad frente al parámetro configuración del flujo (B), único factor en que difieren las simulaciones mencionadas.

Una vez evaluado el funcionamiento de la celda para cada combinaciones escogidas a un valor de potencial de 0,65 V, se construyeron las curvas de polarización y de $\bar{r}i$ contra el potencial de celda. Se evaluó el desempeño de las combinaciones seleccionadas a diferentes potenciales, los resultados se aprecian en las figuras 6.12 y 6.13.

En la figura 6.12, se presentan las curvas de polarización de combinaciones seleccionadas. La simulación *sim23311* agota el suministro de reactivos por lo que la corriente se mantiene constante en 1800 A/m² a pesar de disminuir el potencial. La simulación *sim32323* presenta la mayor densidad de corriente a lo largo de toda la curva. La simulación *sim33133* presenta una densidad de corriente intermedia.

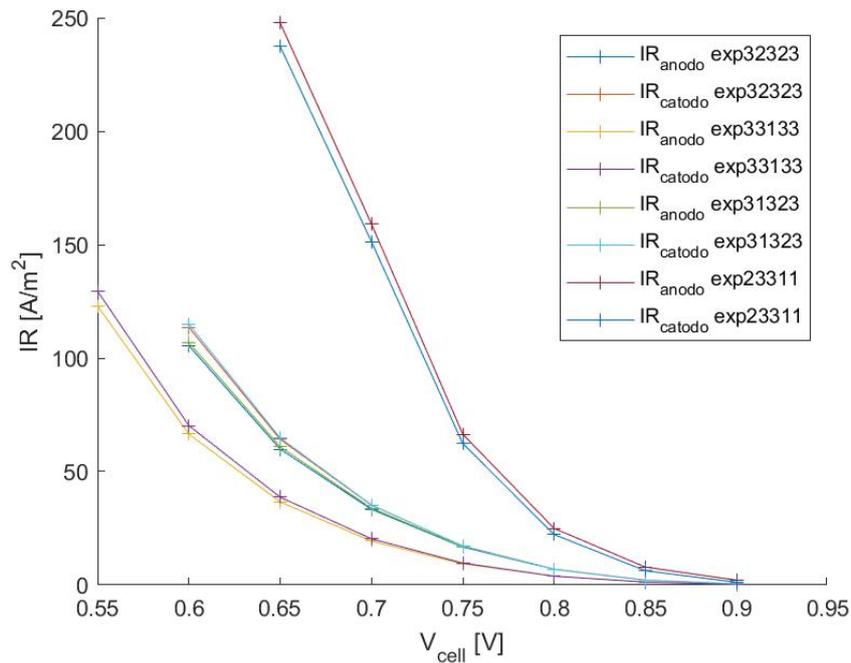


Figura 6.13: Curva de \bar{r}_i vs V_{celda} , de cátodo y ánodo, para las combinaciones seleccionadas.

En la figura 6.13 se presenta la evolución del índice de rugosidad en función del potencial de operación. La simulación *sim33133* presenta el \bar{r}_i más bajo, seguido por la *sim32323*. La simulación *sim23311*, a pesar de ser seleccionada por presentar la de menor \bar{i} , tiene la peor distribución de densidad de corriente eléctrica.

6.5. Optimización geométrica de perfiles de los canales sobre los resultados del experimentos de Taguchi

Se aplicó el optimizador BOBYQA a los experimentos de celdas completas del arreglo ortogonal de Taguchi, para poder analizar la variación de los perfiles frente a los diferentes parámetros. Se utilizó la misma función objetivo presentada previamente, ecuación 6.1, y se repitieron las restricciones impuestas inicialmente, valores de extensión entre 0,5 mm y 1,5 mm y potencial de 0,65 V. Se analizó el cambio en la densidad de corriente promedio y en los índices de rugosidad de densidad de corriente eléctrica en el ánodo y en el cátodo, teniendo como referencia el mismo experimento con los resultados previos a la optimización, para verificar que las optimizaciones hayan sido satisfactorias. Se generaron las gráficas de los perfiles de cada uno de los resultados y se compararon entre sí.

6.5.1. Resultados de la segunda optimización

Retomando la optimización por medio del algoritmo BOBYQA, sujeta a la función objetivo 6.1, de los perfiles de canales planteada para un monocanal se trasladó la misma a la celda completa, trabajando sobre las dimensiones de perfil de los canales altura de canal, ancho de costillas y ancho de la sección superior del canal, tanto para el ánodo y para el cátodo. Todas las simulaciones presentadas en el diseño de Taguchi al ser optimizadas sufrieron modificaciones en el perfil de canal, en algunos casos modificaciones leves y en otros más importantes. Las nuevas dimensiones optimizadas y perfiles optimizados para cada una de las combinaciones experimentales se encuentran en la tabla 6.9 y pueden verse en la figura 6.14.

Los valores de densidad de corriente promedio generada, y los índices de rugosidad de la densidad de corriente en el ánodo y en el cátodo, antes y después de la optimización de perfiles se ven en la tabla comparativa 6.10.

Se puede apreciar que en todos los casos se ha logrado una mejoría en el rendimiento, incluyendo aumento de densidad de corriente generada y disminución de los índices de distribución. El único caso que mantuvo estos valores prácticamente inalterados fue la *sim21231*, que ajustó levemente el ancho de tierra y la distribución de corriente en el cátodo aumentó, en detrimento de los otros índices, sin embargo estas variaciones no son significativas.

Se encuentran algunas tendencias para los diferentes arreglos geométricos de los canales de flujo. En el caso de los canales paralelos propenden a minimizar el ancho del perfil de los cátodos (mínimo W_{chct} y máximo W_{ribc}) manteniendo una altura intermedia (H_{chc}) entre 0,9 y 1,2 mm. Para la configuración de canales en serpentin se obtiene un estado intermedio donde la parte superior del perfil de los canales del cátodo (W_{chct}) mantienen su valor cercano a 1,0 mm, la altura del cátodo (H_{chc}) es menor que para otras configuraciones y presenta el menor ancho de costillas (W_{ribc}). La configuración de canales mixta presenta el mayor ancho superior del canal del cátodo W_{chct} , aproximadamente 1,3 mm, el mayor ancho de costilla (W_{ribc}), al igual que el paralelo, y la mayor altura de canales (H_{chc}). Evaluando el perfil de canal del ánodo, salvo algunos casos aislados, se presenta en general una configuración similar de alrededor de 1,35 mm de altura de canal (H_{cha}), entre 1,4 y 1,5 mm de ancho de costilla W_{riba} y alrededor de 1 mm de ancho en la parte superior del canal (W_{chat}) que se encuentra al interior de la placa bipolar. Mediante el análisis de estos datos podemos confirmar que la mayor sensibilidad se encuentra en el cátodo.

Analizando las variables utilizadas en la función objetivo, vemos que la geometría serpentin no alcanza los desempeños que se logran en las configuraciones mixta y paralela, ya que presenta menores densidades de corriente promedio, hasta la mitad que los otros casos, y mayores índices de rugosidad, de un orden de magnitud

Número de corrida	Simulación	Parámetros optimizados					
		$H_{canal\ anodo}$ [mm]	$H_{canal\ catodo}$ [mm]	$W_{rib\ anodo}$ [mm]	$W_{rib\ catodo}$ [mm]	$W_{superior\ anodo}$ [mm]	$W_{superior\ catodo}$ [mm]
0	<i>original</i>	1,3718	1,0388	1,4998	1,5000	1,0366	1,0041
1	<i>sim11111</i>	1,5551	1,1152	1,3736	1,4144	0,9992	0,5200
2	<i>sim12222</i>	1,2359	1,1110	1,5000	1,5000	1,0896	0,5000
3	<i>sim13333</i>	1,2778	1,1214	1,5000	1,5000	0,9759	0,5000
4	<i>sim21122</i>	1,3237	0,9846	1,4571	1,3132	1,0549	1,0773
5	<i>sim22233</i>	1,3277	0,9702	1,4566	1,3146	1,0481	1,0706
6	<i>sim23311</i>	1,3622	0,9643	1,4516	1,2916	1,0450	1,0795
7	<i>sim31213</i>	1,3686	1,3191	1,4857	1,5000	1,0125	1,3078
8	<i>sim32321</i>	1,3587	1,2800	1,4963	1,4651	1,0333	1,3281
9	<i>sim33132</i>	1,3583	1,2973	1,4946	1,5000	1,0327	1,2953
10	<i>sim11332</i>	1,2785	1,0499	1,5000	1,5000	1,0172	0,5000
11	<i>sim12113</i>	1,3570	0,9513	1,5000	1,5000	1,0250	0,5000
12	<i>sim13221</i>	1,3914	1,0200	1,3236	1,5000	1,0330	0,5000
13	<i>sim21231</i>	1,3718	1,0388	1,5000	1,5000	1,0336	1,0041
14	<i>sim22312</i>	1,3285	0,7985	1,5000	0,9085	1,0339	1,0039
15	<i>sim23123</i>	1,3539	0,6394	1,3907	1,4848	1,0345	1,0033
16	<i>sim31323</i>	1,3666	1,3206	1,3907	1,5000	1,0205	1,3198
17	<i>sim32131</i>	1,3540	1,2754	1,4998	1,4651	1,0350	1,3321
18	<i>sim33212</i>	1,3593	1,2694	1,5000	1,5000	1,0046	1,3204

Tabla 6.9: Dimensiones de los perfiles de canales optimizados y previos a la optimización para cada una de las simulaciones.

Simulación	$I_{sin\ optimizar}$ [A/m ²]	$I_{optimizado}$ [A/m ²]	$\bar{r}_{i\ anodo\ sin\ optimizar}$	$\bar{r}_{i\ anodo\ optimizado}$	$\bar{r}_{i\ catodo\ sin\ optimizar}$	$\bar{r}_{i\ catodo\ optimizado}$
<i>sim11111</i>	3264,6	3737,4	110,5	30,3	125,6	32,1
<i>sim12222</i>	3847,4	4430,1	117,4	32,9	122,7	35,1
<i>sim13333</i>	4253,9	4924,5	93,5	37,6	133,7	37,6
<i>sim21122</i>	2333,9	2994,2	211,6	129,8	205,8	124,3
<i>sim22233</i>	2740,5	3521,2	225,9	128,9	214,8	116,7
<i>sim23311</i>	1700,7	2928,7	247,7	224,7	237,4	216,5
<i>sim31213</i>	4247,9	4413,4	49,8	29,8	53,7	32,0
<i>sim32321</i>	4299,9	4610,0	82,4	47,2	88,0	51,7
<i>sim33132</i>	3601,4	3684,6	40,2	27,6	42,8	29,3
<i>sim11332</i>	4203,6	4884,6	100,26	42,2	137,8	42,5
<i>sim12113</i>	3353,5	3805,6	116,9	25,2	119,3	26,8
<i>sim13221</i>	3774,3	4351,3	107,0	40,8	132,7	42,6
<i>sim21231</i>	1764,3	1763,4	241,7	242,1	233,1	233,5
<i>sim22312</i>	2208,3	3752,1	263,1	140,4	248,7	126,4
<i>sim23123</i>	2679,8	3426,5	169,0	118,4	162,9	81,5
<i>sim31323</i>	4614,7	4849,7	60,9	35,0	64,8	36,5
<i>sim32131</i>	3493,8	3638,4	46,2	29,8	50,4	32,3
<i>sim33212</i>	4153,9	4322,6	55,0	33,8	58,1	35,1

Tabla 6.10: Resultados de optimizador BOBYQA y valores previos a la optimización para cada experimento ortogonal de Taguchi.

superiores. Para las configuraciones de canales paralelos y serpentin optimizadas se alcanza densidades de corriente promedio por encima de 3500 mA/m^2 llegando hasta 4900 mA/m^2 , y los \bar{r}_i disminuyen a rangos que van en general entre 30 a 42.

6.6. Conclusiones

6.6.1. Optimización geométrica de una PEMFC

Del análisis de la optimización geométrica de una PEMFC se concluye que:

- Es posible encontrar un perfil que optimice el funcionamiento, aumentando un 6,37% la densidad de corriente generada promedio y disminuyendo un 72,64% el índice de rugosidad de la densidad de corriente generada en el ánodo y un 66,11% en cátodo, de un monocanal de una PEMFC mediante el algoritmo BOBYQA.
- Las curvas de polarización y de \bar{r}_i vs V_{cell} del perfil optimizado del monocanal tienen un mejor desempeño para todos los valores de V_{cell} entre 0,5 y 0,9 V.
- Los perfiles optimizados para un monocanal optimizan el funcionamiento, aumentando un 4,97% la densidad de corriente generada promedio y disminuyendo un 23,48% el índice de rugosidad de la densidad de corriente generada en el ánodo y un 29,91% en cátodo, de una celda de combustible de canales paralelos de $2,4 \text{ cm} \times 2,4 \text{ cm}$.
- Las curvas de polarización y de \bar{r}_i vs V_{cell} de la celda de combustible de tipo PEM de canales en paralelo y perfiles optimizados por medio de algoritmo BOBYQA tienen un mejor desempeño para todos los valores de V_{cell} entre 0,5 y 0,9 V.

6.6.2. Optimización de parámetros de funcionamiento de una PEMFC

Del análisis del experimento robusto de Taguchi concluimos que:

- El factor frente al cual tiene mayor sensibilidad la corriente generada y su distribución es el arreglo geométrico de los canales, siendo la geometría mixta, combinación entre paralelo y serpentin, la que presenta una mejor generación y distribución de la densidad de corriente eléctrica.
- El factor que menos influencia tiene en la densidad de energía de corriente eléctrica promedio es la orientación de los flujos (co-corriente, transversal, contra corriente).

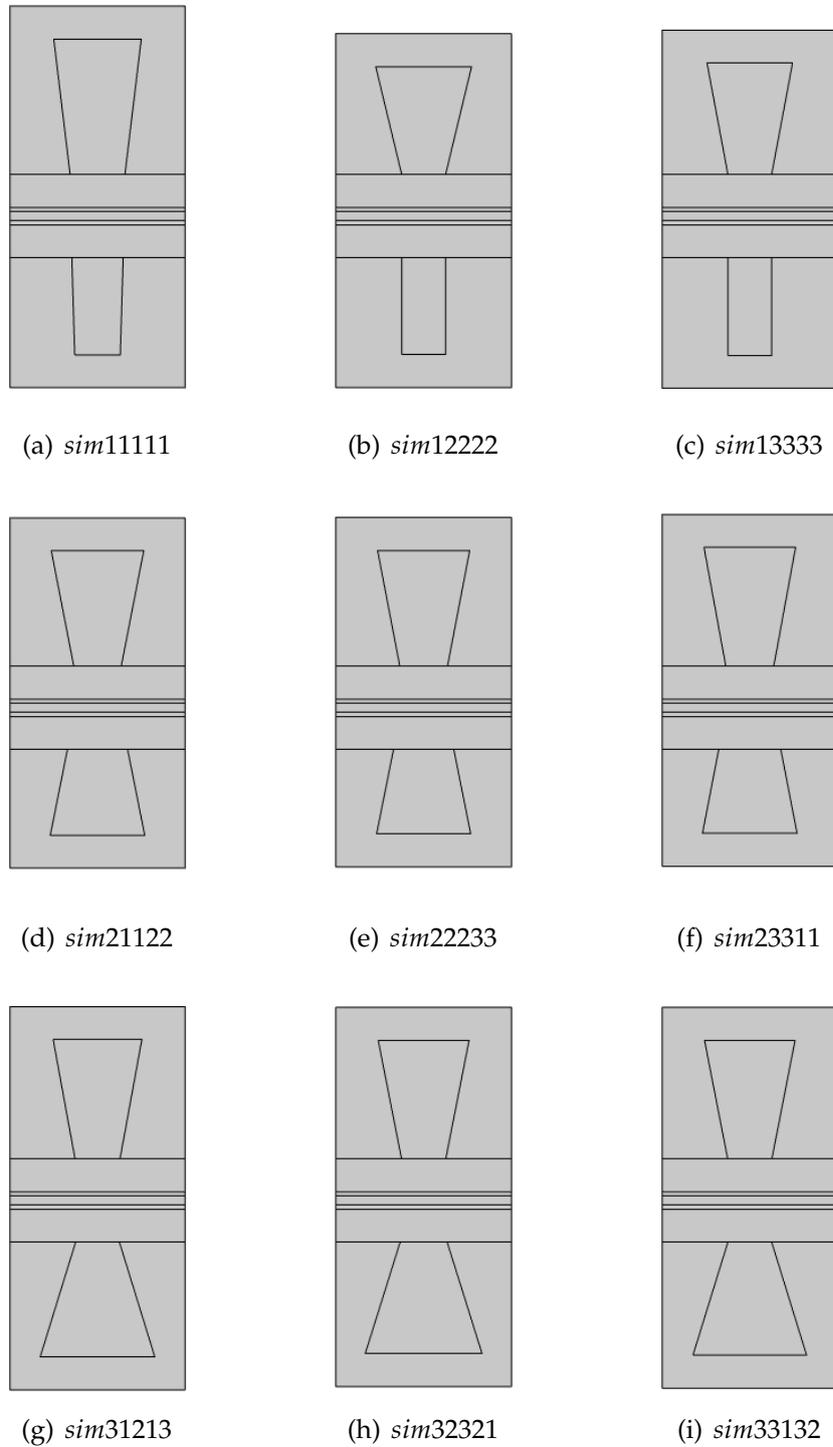


Figura 6.14: Perfiles optimizados para cada uno de los experimentos ortogonales.

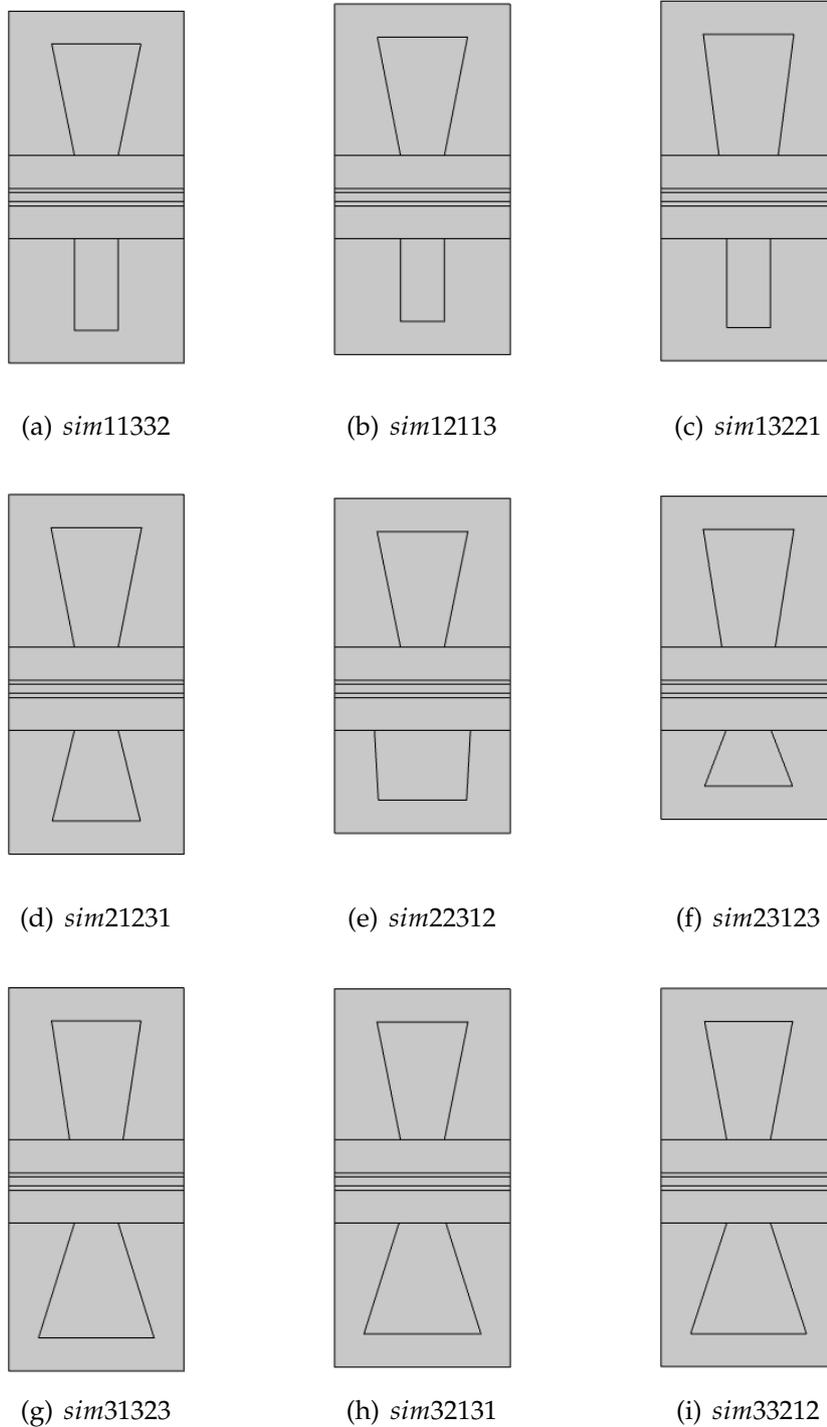


Figura 6.14: Perfiles optimizados para cada uno de los experimentos ortogonales. continúa 6.14

- La relación estequiométrica del cátodo no afecta significativamente la distribución de corriente en el ánodo, y la relación estequiométrica del ánodo no afecta significativamente la distribución de corriente en el cátodo.
- La mejor combinación de factores para la densidad de corriente eléctrica promedio generada es la de la simulación *sim32323*.
- La mejor combinación de factores para la distribución de densidad de corriente eléctrica generada es la de la simulación *sim33133*.
- La simulación *sim32323* tiene un mejor desempeño a lo largo de toda la curva de polarización respecto de los demás experimentos entre 0,5 y 0,9 V.
- La simulación *sim33133* tiene un mejor desempeño a lo largo de la curva \bar{r}_i vs V_{cell} respecto a los demás experimentos entre 0,5 y 0,9 V.

6.6.3. Optimización geométrica de los experimentos de Taguchi

Al aplicar el algoritmo BOBYQA cambiando los perfiles de los canales se concluye que:

- Los perfiles de canales para el ánodo de la PEMFC tienen formas similares.
- Los perfiles de canales para el cátodo de la PEMFC dependen de la distribución de canales elegida.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1. Conclusiones generales

Del trabajo desarrollado podemos extraer las siguientes conclusiones generales.

- Se desarrollaron y pusieron a punto satisfactoriamente 3 modelos en orden progresivo de complejidad, mediante los cuales se consiguió mejorar el detalle de los fenómenos que transcurren al interno de las celdas de combustible tipo PEM. Estos modelos capturan las principales variables físicas que emulan el comportamiento de las celdas PEM. Por lo que serán útiles para reproducir ensayos, bajo las condiciones de trabajo considerado, principalmente un potencial de trabajo no menor a 5V y temperatura por debajo de los 100°C.
- Se desarrollaron y aplicaron metodologías de análisis para evaluar el desempeño de las celdas de combustible, mediante modelos, considerando la generación de corriente eléctrica y el efecto que produce sobre la superficie catalítica.
- Se lograron vislumbrar diferentes geometrías que mejoran significativamente la homogeneidad de la densidad de corriente generada por las reacciones sobre la capa catalítica. Garantizar la distribución de la corriente generada, evita los efectos de calentamientos puntuales, ya que estos son el resultados de las grandes asimetrías en la reacción nivel local. Los puntos de alta densidad de corriente eléctrica serían los más propensos a sobrecalentarse, debido al calor liberado por la reacción [110].
- El modelo desarrollado tiene la versatilidad de modificar algunos parámetros o ecuaciones para responder al surgimiento de nuevos materiales. Una modificación en la estructura química o nanométrica de los catalizadores repercute en el comportamiento de la cinética electroquímica, que podrían ajustarse mediante los datos obtenidos experimentalmente.

- Desde el punto de vista del autor las implicancias del hidrógeno y las celdas de combustible en la transición energética Argentina, son realidades inherentes al sistema globalizado. Donde Argentina tiene mucho potencial energético para cumplir con creces la transición hacia sistemas energéticos mucho menos contaminantes. Sin embargo es necesario desarrollar el know-how y la industrialización de los procesos que acompañan la transición hacia el hidrógeno, para tener soberanía tanto sobre los recursos, como sobre las tecnologías de aprovechamiento.

7.1.1. Conclusiones particulares

De las conclusiones generales presentadas anteriormente podemos desglosar las conclusiones particulares, referidas a las diferentes etapas del estudio.

En función del estudio de validación llevado adelante se concluye:

- Se contrastó de manera satisfactoria el modelo estacionario de cátodo frente a trabajos publicados de otros autores.
- Se validó con un grado de ajuste satisfactorio el modelo estacionario de celda completa con incorporación del efecto de obstrucción de poros por agua líquida.
- El modelo representa adecuadamente el comportamiento de la celda completa, considerando el efecto del agua al interior de la celda en las zonas porosas de la GDL y CL y en las propiedades del polímero de la CL.

En función del estudio de sensibilidad sobre propiedades específicas de una PEMFC podemos concluir que:

- Se desarrolló satisfactoriamente un modelo de media celda que provee información del desempeño de una celda de combustible bajo las condiciones adecuadas del ánodo.
- Se incorporó un método para interpretar la distribución de densidad de corriente, utilizando el índice de rugosidad. Los índices $CV(i)$, \bar{r}_i y $CV(ri)$ proveen un factor cuantitativo que puede utilizarse para comparar la distribución de valores de densidad de corriente sobre la superficie activa del cátodo.
- Se obtuvo un potencial de trabajo que ofrece una buena relación de compromiso entre distribución homogénea de la densidad de corriente y una elevada densidad de potencia.

- Se estimaron las mejores condiciones bajo las cuales se desarrolla la mayor densidad de potencia para el potencial con un arreglo en paralelo para los tubos largos y un arreglo en serpentín para los tubos cortos.
- A pesar que los resultados dentro de los parámetros de diseño óptimos seleccionado, los canales transversales presenten una mejora en la potencia generada, posiblemente debido al mejor aprovechamiento de los reactivos, el índice de rugosidad presenta un aumento considerable reflejando una distribución mas irregular, que para la distribución longitudinal de canales en paralelos.
- Este modelo, junto con el método, provee una herramienta para identificar y comparar heterogeneidades en la densidad de corriente generada a nivel en el área activa de una celda de combustible, mientras el diseño experimental de Taguchi permite optimizar parámetros de diseño utilizando un mínimo de simulaciones.

Considerando el estudio de optimización geométrica de una PEMFC se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se optimizó de forma analítica el perfil de canal para un monocanal de celda PEM mediante el uso del algoritmo BOBYQA, considerando el índice $\bar{i}r$ y la densidad de corriente media. Bajo las condiciones presentadas aumentó un 6,37% la densidad de corriente generada promedio y disminuyó un 72,64% y 66,11% el índice de rugosidad de la densidad de corriente generada en el ánodo y en el cátodo respectivamente.
- Se mejoró la prestación de una celda completa al trasladar las dimensiones del canal optimizado en un monocanal a una celda completa de configuración de canales paralelos. Aumentó un 4,97% la densidad de corriente generada promedio y disminuyó un 23,48% el índice de rugosidad de la densidad de corriente generada en el ánodo y un 29,91% en cátodo.

Del estudio de optimización de parámetros de funcionamiento de una PEMFC podemos concluir:

- El factor frente al cual tiene mayor sensibilidad la corriente generada y su distribución es el arreglo geométrico de los canales, siendo la geometría mixta, combinación entre paralelo y serpentín, la que presenta una mejor generación y distribución de la densidad de corriente eléctrica.
- El factor que menos influencia tiene en la densidad de energía de corriente eléctrica promedio es la orientación de los flujos (co-corriente, transversal, contra corriente).

- Se encontró que la relación estequiométrica del cátodo no afecta significativamente la distribución de corriente en el ánodo, y la relación estequiométrica del ánodo no afecta significativamente la distribución de corriente en el cátodo.
- Se determinaron la mejor combinación de factores para la densidad de corriente eléctrica promedio y la mejor combinación de factores para la distribución de densidad de corriente eléctrica generada e la CL.
- Los perfiles de canales para el cátodo de la PEMFC tienen una mayor sensibilidad frente a de la distribución de canales elegida, a diferencia de los perfiles de ánodo que no cambian significativamente.

7.2. Trabajos futuros

En base al presente trabajo y en vista del potencial a desarrollar es que se plantean las siguientes líneas de trabajos futuros:

- Aumentar el estudio con diferentes configuraciones de canales, para así, poder definir los más eficientes en la construcción de futuros prototipos. Considerando factores constructivos.
- Modificar los parámetros del modelo en función de nuevos materiales que mejoren las propiedades de interés para el desarrollo de prototipos.
- Aumentar el grado de detalle del modelo incorporando el fenómeno térmico y la generación de fase líquida.
- Orientar el modelo para su funcionamiento como electrolizadores tipo PEM, incorporando los fenómenos necesarios.
- Incorporar fenómenos que afectan de manera crucial el funcionamiento de las celdas PEM, como el envenenamiento con CO, para su estudio y minimización de impacto.

7.3. Trabajos científicos y congresos

Durante el desarrollo de la tesis doctoral se publicaron los siguientes trabajos científicos en revista de alto impacto:

- Falagüerra, T., Muñoz, P., Correa, G.. Analysis of the cathode side of a PEMFC varying design parameters to optimize current distribution and power density. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY - (Print) ISSN 1572-6657 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114820>
- G. Correa, P. Muñoz, T. Falagüerra, Y C.R. Rodriguez. Performance comparison of conventional, hybrid, hydrogen and electric urban buses using well to wheel analysis. *Energy*, 141:537–549, 12 2017.
- P.M. Muñoz, R.M. Humana, T. Falagüerra, Y G. Correa. Parameter optimization of an electrochemical and thermal model for a lithium-ion commercial battery. *Journal of Energy Storage*, 32:101803, 12 2020.

Además, se presentaron los siguientes trabajos en eventos científicos nacionales e internacionales:

- Tomás Falagüerra, David Levitán, Gabriel Correa Perelmuter, Miguel Ángel Laborde. Estudio Dinámico Del Acoplamiento Entre Un Modelo De Transporte Y Un Modelo Anódico De Celda De Combustible De Hidrógeno Bajo Contaminación Con CO. En XXIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBERO-AMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, Montevideo, Uruguay 2020.
- Robledo Flores, Daniel Fernando Federico; Falagüerra, Tomas; Correa Perelmuter, Gabriel. Parámetros estructurales optimizados de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico. 104a Reunión De La Asociación Física Argentina, Santa Fé, 2020.
- Pedro Muñoz; David Levitán; Tomás Falagüerra; Rita Humana; Gabriel Correa Perelmuter. Study of the trade-off in coupling multiple electrochemical models with a 3D thermal battery model. 7th International Workshop on Lithium, Industrial Minerals and Energy, Antofagasta, 2020.
- Tomas Falagüerra, David Levitan, Gabriel Correa, y Pablo Giunta. Multiscale coupling of PEM Fuel Cell models under self-sustained oscillations in the anodic potential induced by CO poisoning. En 22nd World Hydrogen Energy Conference, Rio de Janeiro, Brasil 2018.
- Robledo Flores, Daniel Fernando Federico; Falagüerra, Tomas; Correa Perelmuter, Gabriel. Relación entre los parámetros estructurales y la potencia de un canal de una celda de combustible de intercambio protónico. 103a Reunión De La Asociación Física Argentina, Ciudad autónoma de Buenos Aires, 2018.

- Tomas Falagüerra, Gabriel Correa, y Héctor Fasoli. Sensitivity analysis of water management in cathode side PEMFC varying structural and operational parameters by computational simulation. En International Society of Electrochemistry, 20th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Ciudad autónoma de Buenos Aires, 2017.
- Gabriel Correa Perelmuter; Santiago Nolasco; Griselda Jeandrevin; Tomás Falagüerra. Modelo dinámico y simulación de un sistema aislado de generación de hidrógeno mediante fuentes renovables. 4to Congreso Argentino de Ingeniería Aeronáutica, Cordoba, 2016.

Bibliografía

- [1] Hydrogen Council, Path to hydrogen competitiveness A cost perspective (2020).
- [2] S. G. Ramos, Electrodo de tecnología avanzada para sistemas de conversión de energía (2013) 1–292.
- [3] K. Jiao, X. Li, Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, Progress in Energy and Combustion Science 37 (2011) 221–291. doi:10.1016/j.pecs.2010.06.002.
- [4] F. Bacon, Fuel cells, past, present and future, Electrochimica Acta 14 (1969) 569–585. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468669870428>. doi:10.1016/0013-4686(69)87042-8.
- [5] IEA, The Future of Hydrogen for G20. Seizing today's opportunities, Report prepared by the IEA for the G20, Japan (2019).
- [6] Y. Wang, D. F. Ruiz Diaz, K. S. Chen, Z. Wang, X. C. Adroher, Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review, 2020. doi:10.1016/j.matmod.2019.06.005.
- [7] United Nations, Emissions Gap Emissions Gap Report 2020, 2020. URL: <https://www.unenvironment.org/interactive/emissions-gap-report/2019/>.
- [8] AR5 Synthesis Report: Climate Change 2014 — IPCC, ??? URL: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>.
- [9] HIDRÓGENO Tecnologías del y perspectivas para Chile, Inf. Téc., 2018. URL: www.minenergia.cl.
- [10] IEA, Global Trends and Outlook for Hydrogen, IEA Hydrogen Technology Collaboration Program (TCP) (2017).

- [11] International Renewable Energy Agency (IRENA), Renewable Power-to-Hydrogen, Inf. Téc., 2019. URL: www.irena.org.
- [12] T. International Renewable Energy Agency, GREEN HYDROGEN COST REDUCTION SCALING UP ELECTROLYSERS TO MEET THE 1.5°C CLIMATE GOAL H 2 O 2, 2020. URL: www.irena.org/publications.
- [13] M. I. Aydin, A. E. Karaca, A. M. Qureshy, I. Dincer, A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters, 2021. doi:10.1016/j.jenvman.2020.111793.
- [14] C. Acar, I. Dincer, Review and evaluation of hydrogen production options for better environment, Journal of Cleaner Production 218 (2019) 835–849. doi:10.1016/j.jclepro.2019.02.046.
- [15] J. Mateo, D. D. T. N, Hacia la economía del hidrógeno y las oportunidades locales (2021).
- [16] Ley 27191. InfoLEG - Ministerio de Economía y Finanzas Públicas - Argentina, ??? URL: <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/250000-254999/253626/norma.htm>.
- [17] Ministerio de Energía y Minería - Presidencia de la Nación, Precios Adjudicados al Programa RenovAr, 2020. URL: <https://www.minem.gob.ar/www/833/25871/precios-adjudicados-del-programa-renovar>.
- [18] I. Energy Agency, Global Energy Review 2020, Inf. Téc., 2020. URL: www.iea.org/corrigendahttps://www.oecd-ilibrary.org/energy/global-energy-review-2020_a60abbf2-en. doi:10.1787/a60abbf2-en.
- [19] Kawasaki, World's First Liquefied Hydrogen Carrier SUIISO FRONTIER Launches Building an International Hydrogen Energy Supply Chain Aimed at Carbon-free Society | Kawasaki Heavy Industries, Ltd., 2019. URL: https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211_3487.
- [20] M. Niermann, S. Timmerberg, S. Drünert, M. Kaltschmitt, Liquid Organic Hydrogen Carriers and alternatives for international transport of renewable hydrogen, Renewable and Sustainable Energy Reviews 135 (2021) 110171. doi:10.1016/J.RSER.2020.110171.
- [21] Hydrogen Council, A sustainable pathway for the global energy transition, Inf. Téc., 2017. URL: www.hydrogencouncil.com.

- [22] I. Energy Agency, Energy Technology Perspectives 2017 Catalysing Energy Technology Transformations INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, Inf. Téc., ??? URL: www.iea.org/t&c/.
- [23] P. M. Heuser, D. S. Ryberg, T. Grube, M. Robinius, D. Stolten, Techno-economic analysis of a potential energy trading link between Patagonia and Japan based on CO₂ free hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 12733–12747. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.156.
- [24] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. H. A. Gasteiger, H. Yokokawa, *Handbook of fuel cells : fundamentals, technology, and applications* (2003).
- [25] G. Kleen, E. Padgett, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record: Durability-Adjusted Fuel Cell System Cost (2021) 1–6. URL: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/9014_hydrogen_storage_materials.pdf.
- [26] T. V. B. Ferreira, G. V. Machado, J. B. Soares, C. Achão, E. M. d. Almeida, G. M. L. Botelho, G. N. d. Andrade, G. P. d. Ponte, L. B. Oliveira, M. C. Almeida, M. L. Barroso, R. V. Guimarães, Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio, *Nota Técnica* (2021) 34. URL: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge\protect\begin\group\immediate\write\@unused\def\MessageBreak`\let\protect\edefYoumayprovideadefinitionwith\MessageBreak\DeclareUnicodeCharacter\errhelp\let\def\MessageBreak`\(inputenc\)\def\errmessagePackageinputencError:UnicodecharacterË\(U+0302\)\MessageBreaknotsetupforusewithLaTeX.`Seetheinputencpackagedocumentationforexplanation.`TypeH<return>forimmediatehelp\endgroupnio_23Fev2021NT\(2\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge\protect\begin\group\immediate\write\@unused\def\MessageBreak`\let\protect\edefYoumayprovideadefinitionwith\MessageBreak\DeclareUnicodeCharacter\errhelp\let\def\MessageBreak`(inputenc)\def\errmessagePackageinputencError:UnicodecharacterË(U+0302)\MessageBreaknotsetupforusewithLaTeX.`Seetheinputencpackagedocumentationforexplanation.`TypeH<return>forimmediatehelp\endgroupnio_23Fev2021NT(2).pdf).
- [27] R. Schröer, J. Bard, M. Plaisir, ESTUDIO SOBRE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE EN LA PROVINCIA DE RÍO NEGRO. Informe, Inf. Téc., Instituto Fraunhofer de economía de la energía y tecnología de sistemas energéticos (IEE), Kassel, 2021.
- [28] Hychico, ??? URL: <http://www.hychico.com.ar/eng/index.html>.
- [29] Deloitte, Fueling the Future of Mobility Hydrogen and fuel cell solutions for transportation Volume 1 Deloitte China, Inf. Téc., 2020.
- [30] X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359–371. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.09.019.

- [31] P. J. Hamilton, B. G. Pollet, Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) flow field plate: Design, materials and characterisation, *Fuel Cells* 10 (2010) 489–509. doi:10.1002/face.201000033.
- [32] B. Lim, E. Majlan, W. Daud, M. Rosli, T. Husaini, Numerical analysis of modified parallel flow field designs for fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2016) 1–9. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915311630>. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.189.
- [33] T. Wilberforce, Z. El Hassan, E. Ogungbemi, O. Ijaodola, F. N. Khatib, A. Durrant, J. Thompson, A. Baroutaji, A. G. Olabi, A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 111 (2019) 236–260. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.081>. doi:10.1016/j.rser.2019.04.081.
- [34] H. Kahraman, M. F. Orhan, Flow field bipolar plates in a proton exchange membrane fuel cell: Analysis & modeling, *Energy Conversion and Management* 133 (2016) 363–384. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689041630961X><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S019689041630961X>. doi:10.1016/j.enconman.2016.10.053.
- [35] J. Wang, Theory and practice of flow field designs for fuel cell scaling-up: A critical review, 2015. doi:10.1016/j.apenergy.2015.01.032.
- [36] N. J. Cooper, A. D. Santamaria, M. K. Becton, J. W. Park, Investigation of the performance improvement in decreasing aspect ratio interdigitated flow field PEMFCs, *Energy Conversion and Management* 136 (2017) 307–317. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.005>. doi:10.1016/j.enconman.2017.01.005.
- [37] N. J. Cooper, T. Smith, A. D. Santamaria, J. W. Park, Experimental optimization of parallel and interdigitated PEMFC flow-field channel geometry, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 1213–1223. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.153>. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.153.
- [38] W. Li, Q. Zhang, C. Wang, X. Yan, S. Shen, G. Xia, F. Zhu, J. Zhang, Experimental and numerical analysis of a three-dimensional flow field for PEMFCs, *Applied Energy* 195 (2017) 278–288. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.008>. doi:10.1016/j.apenergy.2017.03.008.

- [39] N. Ahmadi, S. Rezazadeh, A. Dadvand, I. Mirzaee, Study of the Effect of Gas Channels Geometry on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 62 (2018) 97–105. URL: <https://pp.bme.hu/ch/article/view/9369>. doi:10.3311/PPch.9369.
- [40] R. Behrou, A. Pizzolato, A. Forner-Cuenca, Topology optimization as a powerful tool to design advanced PEMFCs flow fields, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 135 (2019) 72–92. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.050>. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.050.
- [41] P. C. Okonkwo, C. Otor, A review of gas diffusion layer properties and water management in proton exchange membrane fuel cell system, 2021. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/er.6227><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.6227><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.6227>. doi:10.1002/er.6227.
- [42] D. Qiu, H. Janßen, L. Peng, P. Irmischer, X. Lai, W. Lehnert, Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression, *Applied Energy* 231 (2018) 127–137. doi:10.1016/j.apenergy.2018.09.117.
- [43] O. S. Ijaodola, Z. El-Hassan, E. Ogungbemi, F. N. Khatib, T. Wilberforce, J. Thompson, A. G. Olabi, Energy efficiency improvements by investigating the water flooding management on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), *Energy* 179 (2019) 246–267. URL: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.074>. doi:10.1016/j.energy.2019.04.074.
- [44] L. Karpenko-Jereb, C. Sternig, C. Fink, V. Hacker, A. Theiler, R. Tatschl, Theoretical study of the influence of material parameters on the performance of a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources* 297 (2015) 329–343. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.011>. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.011.
- [45] Z. Zhang, P. He, Y. J. Dai, P. H. Jin, W. Q. Tao, Study of the mechanical behavior of paper-type GDL in PEMFC based on microstructure morphology, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 29379–29394. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.240.
- [46] Y. Wang, S. Wang, Evaluation and modeling of PEM fuel cells with the Bruggeman correlation under various tortuosity factors, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 105 (2017) 18–23. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/>

- j.ijheatmasstransfer.2016.09.030. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.09.030.
- [47] J. M. Ruiz, Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones (PEMFC), 2008.
- [48] E. A. Franceschini, Fisicoquímica de materiales para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol (2012).
- [49] Fuel Cell Store, Cation Exchange Membranes, 2021. URL: <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membranes/cation-exchange-membrane>.
- [50] T. E. Springer, T. a. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 2334–2342. URL: <http://jes.ecsdl.org/content/138/8/2334.short%5Cnhttp://jes.ecsdl.org/content/138/8/2334.abstract>. doi:10.1149/1.2085971.
- [51] R. L. Borup, A. Kusoglu, K. C. Neyerlin, R. Mukundan, R. K. Ahluwalia, D. A. Cullen, K. L. More, A. Z. Weber, D. J. Myers, Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability, *Current Opinion in Electrochemistry* 21 (2020) 192–200. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910320300326>. doi:10.1016/j.coelec.2020.02.007.
- [52] C. Ziegler, Modeling and Simulation of the Dynamic Behavior of Portable Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Modeling* (2005).
- [53] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal* 37 (1991) 1151–1163. URL: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aic.690370805><https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690370805><https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690370805>. doi:10.1002/aic.690370805.
- [54] S. Shimpalee, S. Dutta, NUMERICAL PREDICTION OF TEMPERATURE Distribution In PEM Fuel Cells, *Numerical Heat Transfer* 38 (2000) 111–128.
- [55] A. D’Adamo, M. Haslinger, G. Corda, J. Höflinger, S. Fontanesi, T. Lauer, Modelling methods and validation techniques for CFD simulations of PEM fuel cells, *Processes* 9 (2021) 1–48. doi:10.3390/pr9040688.
- [56] V. Liso, S. Simon Araya, A. C. Olesen, M. P. Nielsen, S. K. Kær, Modeling and experimental validation of water mass balance in a PEM fuel cell stack,

- International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 3079–3092. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.095.
- [57] U. Pasaogullari, C. Y. Wang, Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) A399. URL: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2004JE1S..151A.399P/abstract>. doi:10.1149/1.1646148.
- [58] P. Costamagna, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 323–332. doi:10.1016/S0009-2509(00)00232-3.
- [59] J. Benziger, A. Bocarsly, M. J. Cheah, P. Majsztrik, B. Satterfield, Q. Zhao, Mechanical and transport properties of nafion: Effects of temperature and water activity, *Structure and Bonding* 141 (2011) 85–113. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/430_2011_41. doi:10.1007/430{_}2011{_}41.
- [60] T. Jahnke, G. Futter, A. Latz, T. Malkow, G. Papakonstantinou, G. Tsotridis, P. Schott, M. Gérard, M. Quinaud, M. Quiroga, A. A. Franco, K. Malek, R. F. D. Morais, T. Kerber, P. Sautet, D. Loffreda, S. Strahl, M. Serra, P. Polverino, C. Pianese, M. Mayur, W. G. Bessler, C. Kompis, F. Calle-Vallejo, R. Ferreira De Morais, T. Kerber, P. Sautet, D. Loffreda, S. Strahl, M. Serra, P. Polverino, C. Pianese, M. Mayur, W. G. Bessler, C. Kompis, Performance and degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: State of the art in modeling from atomistic to system scale, *Journal of Power Sources* 304 (2016) 207–233. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.041>. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.11.041.
- [61] P. Karthikeyan, M. Muthukumar, S. V. Shanmugam, P. P. Kumar, S. Murali, A. P. S. Kumar, Optimization of operating and design parameters on proton exchange membrane fuel cell by using Taguchi method, *Procedia Engineering* 64 (2013) 409–418. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.09.114>. doi:10.1016/j.proeng.2013.09.114.
- [62] B. Randrianarizafy, P. Schott, M. Chandesris, M. Gerard, Y. Bultel, Design optimization of rib/channel patterns in a PEMFC through performance heterogeneities modelling, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 8907–8926. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.036>. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.036.

- [63] H. Liu, P. Li, K. Wang, Optimization of PEM fuel cell flow channel dimensions—Mathematic modeling analysis and experimental verification, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 9835–9846. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913013918>. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.159.
- [64] S. O. Obayopo, T. Bello-Ochende, J. P. Meyer, Modelling and optimization of reactant gas transport in a PEM fuel cell with a transverse pin fin insert in channel flow, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 10286–10298. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.150.
- [65] E. Testa, P. Maggiore, L. Pace, M. D. L. Dalla Vedova, Sensitivity Analysis for a PEM Fuel Cell Model aimed to Optimization, *WSEAS Transactions on Power Systems* 10 (2015) 171–179. URL: <https://www.wseas.org/multimedia/journals/power/2015/a365816-098.pdf>.
- [66] M. Z. Chowdhury, O. Genc, S. Toros, Numerical optimization of channel to land width ratio for PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 10798–10809. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.149>. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.149.
- [67] S. Shimpalee, J. W. Van Zee, Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 842–856. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.032.
- [68] S. Lee, H. Jeong, B. Ahn, T. Lim, Y. Son, Parametric study of the channel design at the bipolar plate in PEMFC performances, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5691–5696. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.038.
- [69] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Pinar, E. Mena, D. Úbeda, Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5510–5520. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.089.
- [70] G. M. Imbrioscia, H. J. Fasoli, Simulation and study of proposed modifications over straight-parallel flow field design, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8861–8867. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913028048>. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.079.
- [71] M. Z. Chowdhury, O. Genc, S. Toros, Numerical optimization of channel to land width ratio for PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen*

- Energy 43 (2018) 10798–10809. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.149>. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.149.
- [72] N. Solehati, J. Bae, A. P. Sasmito, Optimization of operating parameters for liquid-cooled PEM fuel cell stacks using Taguchi method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 1039–1050. doi:10.1016/j.jiec.2011.12.003.
- [73] B. Sezgin, D. G. Caglayan, Y. Devrim, T. Steenberg, I. Eroglu, Modeling and sensitivity analysis of high temperature PEM fuel cells by using Comsol Multiphysics, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 10001–10009. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.142>. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.142.
- [74] F. White, *Viscous Fluid Flow* (McGraw-Hill Mechanical Engineering) (2005) 640. URL: <http://www.amazon.com/Viscous-Fluid-McGraw-Hill-Mechanical-Engineering/dp/0072402318>.
- [75] J. N. Reddy, *An Introduction to the Finite Element Method*, 3rd editio ed., McGraw-Hill Education, 2006. URL: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780072466850>.
- [76] J. Whiteley, *Finite Element Methods. A Practical Guide.*, 1st editio ed., Springer International Publishing, 2017. URL: <https://www.springer.com/gp/book/9783319499703>. doi:10.1007/978-3-319-49971-0.
- [77] COMSOL, *COMSOL Multiphysics® v. 5.5. User Manual*, 2018.
- [78] R. D. G. González-Huerta, M. A. Leyva, O. Solorza-Feria, Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica, *Journal of the Mexican Chemical Society* 48 (2004) 1–6.
- [79] M. Kumar, K. Gayen, Can propulsion and fuel diversity for the bus fleet achieve the win–win strategy of energy conservation and environmental protection?, *Developments in biobutanol production: New insights* 88 (2011) 1999–2012. doi:10.1016/j.apenergy.2007.02.011.
- [80] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, revised 2n ed., J. Wiley, New York, 2006.
- [81] J. Bear, Y. Bachmat, *The Porous Medium*, en: *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Springer Netherlands, 1990, pp. 3–42. doi:10.1007/978-94-009-1926-6{_}1.

- [82] K. W. Lum, J. J. McGuirk, 2D and 3D Modeling of a PEMFC cathode with interdigitated gas distributors, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005). doi:10.1149/1.1869272.
- [83] O.-J. Kwon, H.-S. Shin, S.-H. Cheon, B. S. Oh, A study of numerical analysis for PEMFC using a multiphysics program and statistical method, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 11577–11586. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915008332>. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.163.
- [84] J. M. J. M. Smith, H. C. H. C. Van Ness, M. M. Abbott, *Introduction to chemical engineering thermodynamics.*, McGraw-Hill, 2005.
- [85] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Applied Energy* 88 (2011) 981–1007. doi:10.1016/j.apenergy.2010.09.030.
- [86] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, H. A. Gasteiger, Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B631. URL: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2733987>. doi:10.1149/1.2733987.
- [87] R. Girimurugan, R. Kishor Kumar, E. Manoj, D. Gowsal, P. Jayaprakash, Performance Analysis of PEM Fuel Cell with Six Pass Serpentine Flow Field under Various Operating Voltages, *International Journal of Innovative Research and Creative Technology* 1 (2015) 100–104. URL: <http://www.ijirct.org/papers/IJIRCT1201025.pdf>.
- [88] D. G. Caglayan, B. Sezgin, Y. Devrim, I. Eroglu, Three-dimensional modeling of a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell at different operation temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 10060–10070. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.049>. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.049.
- [89] F. Barbir, *Fuel Cell Electrochemistry*, en: *PEM Fuel Cells*, Elsevier, 2005, pp. 33–72. doi:10.1016/b978-012078142-3/50004-5.
- [90] H. Ju, H. Meng, C. Y. Wang, A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 1303–1315. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.10.004.

- [91] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, M. Mikkola, Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 26–36. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306023056>. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2006.11.018.
- [92] P. Ramesh, S. P. Duttgupta, Effect of channel dimensions on micro PEM fuel cell performance using 3D modeling, *International Journal of Renewable Energy Research* 3 (2013) 353–358. doi:10.20508/ijrer.81990.
- [93] A. M. Bates, Experimental and analytical study of an open cathode polymer electrolyte membrane fuel cell. (2015).
- [94] Z. Shi, X. Wang, Comparison of Darcy's Law, the Brinkman Equation, the Modified N-S Equation and the Pure Diffusion Equation in PEM Fuel Cell Modeling, *Proceeding of the COMSOL Conference* (2007). URL: http://www.comsol.nl/papers/3102/download/Wang_Xia.pdf.
- [95] J. L. Zubimendi, G. Andreassen, W. E. Triaca, The influence of Pt crystallite surface morphology on oxygen electroreduction, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1305–1314. doi:10.1016/0013-4686(95)00061-I.
- [96] M. J. Kermani, D. G. Moghaddam, J. M. Stockie, A parametric study of cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2417–2427. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.111>. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.111.
- [97] L. Xing, Y. Wang, P. K. Das, K. Scott, W. Shi, Homogenization of current density of PEM fuel cells by in-plane graded distributions of platinum loading and GDL porosity, *Chemical Engineering Science* 192 (2018) 699–713. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250918305980>. doi:10.1016/j.ces.2018.08.029.
- [98] R. N. Kacker, Off-Line Quality Control, Parameter Design, and the Taguchi Method, *Journal of Quality Technology* 17 (1985) 176–188. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00224065.1985.11978964>. doi:10.1080/00224065.1985.11978964.
- [99] S. Toghyani, S. Fakhradini, E. Afshari, E. Baniyasi, M. Y. Abdollahzadeh Jamalabadi, M. Safdari Shadloo, Optimization of operating parameters of a polymer exchange membrane electrolyzer, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 6403–6414. URL: <https://www.sciencedirect.com/>

- science/article/pii/S0360319919303453. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.186.
- [100] Y.-X. Huang, C.-H. Cheng, X.-D. Wang, J.-Y. Jang, Effects of porosity gradient in gas diffusion layers on performance of proton exchange membrane fuel cells, *Energy* 35 (2010) 4786–4794. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544210004901>. doi:10.1016/j.energy.2010.09.011.
- [101] B. H. Lim, E. H. Majlan, W. R. W. Daud, T. Husaini, M. I. Rosli, Effects of flow field design on water management and reactant distribution in PEMFC: a review, *Ionics* (2016) 1–16. doi:10.1007/s11581-016-1644-y.
- [102] P. K. Takaloo, E. S. Nia, M. Ghazikhani, Numerical and experimental investigation on effects of inlet humidity and fuel flow rate and oxidant on the performance on polymer fuel cell, *Energy Conversion and Management* 114 (2016) 290–302. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.075>. doi:10.1016/j.enconman.2016.01.075.
- [103] X. Wang, Y. Ma, J. Gao, T. Li, G. Jiang, Z. Sun, Review on water management methods for proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 12206–12229. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031992032396X>. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.06.211.
- [104] M. Powell, The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives, *Cambridge NA Report 6* (2009) 39. URL: <http://www6.cityu.edu.hk/rcms/publications/preprint26.pdf>. doi:10.1.1.443.7693.
- [105] X. Wang, F. Zhou, T. Xia, M. Xu, A multi-objective optimization model to enhance the comprehensive performance of underground gas drainage system, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 36 (2016) 852–864. doi:10.1016/j.jngse.2016.11.012.
- [106] X. Lei, C. Wu, P. Chen, Optimizing parameter of particle damping based on Leidenfrost effect of particle flows, *Mechanical Systems and Signal Processing* 104 (2018) 60–71. doi:10.1016/j.ymsp.2017.10.037.
- [107] P. M. Muñoz, G. Correa, M. E. Gaudiano, D. Fernández, Energy management control design for fuel cell hybrid electric vehicles using neural networks, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 28932–28944. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.169.

- [108] M. J. D. Powell, Beyond symmetric Broyden for updating quadratic models in minimization without derivatives, *Mathematical Programming* 138 (2013) 475–500. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10107-011-0510-y>. doi:10.1007/s10107-011-0510-y.
- [109] S. G. Johnson, The NLOpt nonlinear-optimization package, 2008. URL: <https://github.com/stevengj/nlopt>.
- [110] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, O. Lottin, Thermal and water transfer in PEMFCs: Investigating the role of the microporous layer, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 2649–2658. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.105>. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.105.

Appendices

Apéndice A

Subrutina Función objetivo

Código A.1: Subrutina de Matlab[®] para la Función objetivo

```
1 function e = f_obj(x, fcmode1, opt_param)
2
3
4 fileID = fopen('pasos_optimizado.txt', 'a'); % incorpora el vector
   propuesto por el optimizador al modelo
5 for i = 1:size(opt_param, 1)
6     fcmode1.param.set(opt_param{i, 1}, strcat(num2str(x(i)), opt_param{i,
   3}), opt_param{i, 6});
7     fprintf([opt_param{i, 1} ' = ' num2str(x(i)) ' ' opt_param{i, 3} '\n'
   ]);
8     fprintf(fileID, [opt_param{i, 1} ' = ' num2str(x(i)) ' ' opt_param{i,
   3} '\n']); % imprimir en txt
9 end
10
11 fcmode1.study('std1').run % correr el estudio
12 fcmode1.result.export('data1').run % exportar la matriz de datos de
   la corriente del anodo
13 fcmode1.result.export('data2').run % exportar la matriz de datos de
   la corriente del catodo
14
15 %%importar matriz Anodo
16
17 filename = 'sperficie_I_anodo.txt';
18 delimiterIn = ' ';
19 headerlinesIn = 13;
```

```

20 A_anodo = importdata(filename,delimiterIn,headerlinesIn);
21 m_anodo = A_anodo.data;
22 IR_anodo=ir2(m_anodo);      % Llama a una subrutina para calcular IR
23 IR1_anodo=mean(IR_anodo(:)); % Promedia El vector IR_anodo
24
25 %%importar matriz Catodo
26
27 filename = 'superficie_I_catodo.txt';
28 delimiterIn = ' ';
29 headerlinesIn = 13;
30 A_catodo = importdata(filename,delimiterIn,headerlinesIn);
31 m_catodo = A_catodo.data;
32 IR_catodo=ir2(m_catodo);      % llama a una subrutina para calcular
    IR
33 IR1_catodo=mean(IR_catodo(:)); % Promedia el vector IR_catodo
34
35 %%extraemos densidad de corriente
36 I=mean(m_catodo(:));
37
38 %%dejar como e el resultado a minimizar
39 w1=0.25; % Peso densidad de corriente
40 w2=0.5;  % Peso IR catodo
41 w3=0.25; % Peso IR anodo
42 I_ref = 6000; % Densidad de corriente de referencia
43 IR_ref = 100; % Indice de rugosidad de referencia
44
45 %%guardar en el txt y mostrar por pantalla
46
47 fprintf('IR1_anodo = % f\n',IR1_anodo)
48 fprintf('IR1_catodo = % f\n',IR1_catodo)
49 fprintf('I = % f\n',I)
50 fprintf(fileID,'IR1_anodo = % f\n',IR1_anodo );   %%txt
51 fprintf(fileID,'IR1_catodo = % f\n',IR1_catodo );
52 fprintf(fileID,'I = % f\n',I );
53
54 %%Evaluar la funcion objetivo
55
56 f=w1*I_ref/I+w2*IR1_catodo/IR_ref+w3*IR1_anodo/IR_ref

```

```
57  
58 fprintf(fileID,'f_objetivo = % f\n',e );  
59 fprintf(fileID,'I = % f\n',I);  
60  
61 end
```

Apéndice B

Subrutina Optimizador BOBYQA

Código B.1: Subrutina de Matlab[®] para la optimización mediante BOBYQA de la función objetivo

```
1 % creado 20/11/2018
2 % Funcion para correr la optimizacion de parametros de modelo
3 clear          % Limpiamos y definimos
4 close all
5 clc
6 format long g
7
8 addpath('/usr/local/lib/matlab/') %%tomar librerias
9 cpath = pwd;
10
11 fcmodel = mphopen('PEMFC_monocanal.mph'); % cargamos modelo
12
13 % Param   Valor   Unidad   Min       Max       Descripcion
14 %
15
16 opt_param = {
17
18 'H_cha'   '0.0013718' ' [m]'   '0.5e-3'   '1.5e-3'   ''
19 'H_chc'   '0.0010388' ' [m]'   '0.5e-3'   '1.5e-3'   ''
20 'W_riba'   '0.0015000' ' [m]'   '0.5e-3'   '1.5e-3'   ''
21 'W_ribc'   '0.0015000'   '[m]'   '0.5e-3'   '1.5e-3'   ''
22 'W_chat'   '0.0010388'   '[m]'   '0.2e-3'   '1.6e-3'   ''
23 'W_chct'   '0.0010041'   '[m]'   '0.2e-3'   '1.6e-3'   ''
24           };
```

```
25 |
26 | %%Optimizacion
27 |
28 | vX_opt = str2double(opt_param(:,2)); % Definimos parametro iniciales
29 | vX_l = str2double(opt_param(:,4)); % Definimos limites inferiores de
    | los parametros
30 | vX_u = str2double(opt_param(:,5)); % Definimos limites superiores de
    | los parametros
31 |
32 | if sum(vX_l>=vX_u) > 0
33 |     error('restricciones mal puestas: lower >= upper') % error en la
    | eleccion de limites
34 | end
35 | if size(vX_opt,1)~=size(opt_param,1)
36 |     error('diferencia de tamanos en parametros a optimizar y vector
    | inicial')
37 | end
38 | svOptions = [];
39 |
40 | opt.algorithm = NLOPT_LN_BOBYQA ; % seleccionar a BOBYQA como el
    | optimizador a utilizar
41 | opt.min_objective = @(x)f_obj(x,fcmodel,opt_param);
42 | opt.lower_bounds = vX_l; % declarando el vector de limites inferiores
43 | opt.upper_bounds = vX_u; % declarando el vector de limites superiores
44 | opt.ftol_rel = 0.001; % definiendo la tolerancia relativa en la
    | funcion objetivo para la detencion del optimizador
45 | opt.maxeval = 1000; % numero maximo de pasos
46 | opt.verbose = 1; % habilitar mostrar en la pantalla los pasos
    | de optimizacion
47 |
48 | disp('Comienza la optimizacion')
49 | [xopt, fmin, retcode] = nlopt_optimize(opt, vX_opt); % optimizador
50 |
51 | fname = sprintf('opt_%.mat',datestr(now, 30));
52 |
53 | save(fname,'xopt', 'fmin', 'retcode', 'opt_param') % guardar
    | parametros optimos
```

Apéndice C

Parámetros estructurales y de funcionamiento del modelo estacionario de PEMFC

En la la tabla C.1 se pueden desarrollar los parámetros estructurales de la celda cuadrada.

En las tablas C.2 y C.3 se encuentran los parámetros de funcionamiento, las expresiones utilizadas para calcularlos, del modelo estacionario de celda completa.

Parámetro	Expresión	Valor	Descripción
H_{cl}	50E-6[m]	5E-5 m	Espesor de la CL
H_{gdl}	380E-6[m]	3,8E-4 m	Espesor de la GDL
H_{mem}	180E-6[m]	1,8E-4 m	Espesor de la membrana
L	0,024[m]	0,024 m	Longitud de la celda
L_{placa}	28 [mm]	0,028 m	Longitud de la placa bipolar
L_{ch-rib}	2[mm]	0,002 m	Ancho designado a cada canal
n	12	12	Número de canales
$W_{ch-in-anodo}$	0,001 [m]	0,001 m	Ancho del canal de ingreso del ánodo
W_{cha}	$L_{ch-rib} - W_{riba}$	5E-4 m	Ancho canal ánodo
W_{chat}	0,0016 [m]	0,0016 m	Ancho del canal en placa ánodo
W_{chct}	0,0014005 [m]	0,0014005 m	Ancho del canal en placa cátodo
W_{riba}	0,0015 [m]	0,0015 m	Ancho tierra ánodo
W_{ribc}	0,0015 [m]	0,0015 m	Ancho tierra cátodo
d	$(W_{cha} - W_{chc})/2$	0 m	Distancia de corrección cátodo
α	180	180	Ángulo de rotación entre placas bipolares
$W_{ch-in-catodo}$	0,001 [m]	0,001 m	Ancho del canal de ingreso del cátodo
H_{chc}	0,0015 [m]	0,0015 m	alto canal cátodo
H_{cha}	0,0015 [m]	0,0015 m	alto canal ánodo
W_{chc}	$L_{ch-rib} - W_{ribc}$	5E-4 m	ancho canal cátodo

Tabla C.1: Parámetros estructurales del modelo de una celda PEM.

Parámetro	Expresión	Valor	Descripción
C_a	$5,01E-7 \cdot X_{in-anodo} [m^3/s]$	$6,012E-7 m^3/s$	Caudal de ingreso cátodo
C_c	$3,27E-6 \cdot X_{in-catodo} [m^3/s]$	$3,924E-6 m^3/s$	Caudal de ingreso ánodo
c_{H_2ref}	$40,88 [mol/m^3]$	$40,88 mol/m^3$	Concentración de referencia de H_2
c_{O_2ref}	$40,88 [mol/m^3]$	$40,88 mol/m^3$	Concentración de referencia de O_2
D_{CO-H_2}	$9,15E-5 \cdot (T_{ref}/307,1 [K])^{1,75} [m^2/s]$	$8,6885E-5 m^2/s$	Coefficiente de difusión binaria entre CO y H_2
D_{CO-H_2O}	$2,82E-5 \cdot (T_{ref}/308,1 [K])^{1,75} [m^2/s]$	$2,6626E-5 m^2/s$	Coefficiente de difusión binaria entre CO y H_2O
$D_{H_2-H_2O}$	$9,15E-5 \cdot (T_{ref}/307,1 [K])^{1,75} [m^2/s]$	$8,6885E-5 m^2/s$	Coefficiente de difusión binaria entre H_2 y H_2O
$D_{N_2-H_2O}$	$2,56E-5 \cdot (T_{ref}/307,15 [K])^{1,75} [m^2/s]$	$2,4302E-5 m^2/s$	Coefficiente de difusión binaria entre N_2 y H_2O
$D_{O_2-H_2O}$	$2,82E-5 \cdot (T_{ref}/308,1 [K])^{1,75} [m^2/s]$	$2,6626E-5 m^2/s$	Coefficiente de difusión binaria entre O_2 y H_2O
$D_{O_2-N_2}$	$2,2E-5 \cdot (T_{ref}/293,2 [K])^{1,75} [m^2/s]$	$2,2654E-5 m^2/s$	Coefficiente de difusión binaria entre O_2 y N_2
ϵ_{CL}	$1 - \epsilon_{GDL} + \epsilon_l$	0,44	Porosidad de la CL
ϵ_{GDL}	0,8	0,8	Porosidad de la GDL
ϵ_l	$0,3 \cdot \epsilon_{GDL}$	0,24	Fracción volumétrica de electrolito
κ_{CL}	$\kappa_{GDL}/5$	$2,36E-12 m^2$	Permeabilidad de la CL
κ_{GDL}	$1,18E-11 [m^2]$	$1,18E-11 m^2$	Permeabilidad de la GDL

Tabla C.2: Parámetros funcionales del modelo estacionario de celda PEM completa.

Parámetro	Expresión	Valor	Descripción
M_{CO}	28[g/mol]	0,028 kg/mol	Masa molar de CO
M_{H_2}	0,002[kg/mol]	0,002 kg/mol	Masa molar de H_2
M_{H_2O}	0,018[kg/mol]	0,018 kg/mol	Masa molar de H_2O
M_{N_2}	0,028[kg/mol]	0,028 kg/mol	Masa molar de N_2
M_{O_2}	0,032[kg/mol]	0,032 kg/mol	Masa molar de O_2
μ_{anodo}	$1,19E-5 [Pa \cdot s]$	$1,19E-5 Pa \cdot s$	Viscosidad en el ánodo
μ_{catodo}	$2,46E-5 [Pa \cdot s]$	$2,46E-5 Pa \cdot s$	Viscosidad en el cátodo
p_{ref}	101000[Pa]	1,01E5 Pa	Presión de referencia
σ_{GDL}	222[S/m]	222 S/m	Conductividad eléctrica de la GDL
σ_m	9,825[S/m]	9,825 S/m	Conductividad de la membrana
T	$273 + 60 [K]$	333 K	Temperatura de trabajo
T_{ref}	298,15[K]	298,15 K	Temperatura de referencia
$U_{in-anodo}$	$C_a / (\pi * (W_{ch-in-anodo} / 2)^2)$	0,76547 m/s	Velocidad de flujo de ingreso ánodo
$U_{in-catodo}$	$C_c / (\pi * (W_{ch-in-catodo} / 2)^2)$	4,9962 m/s	Velocidad de flujo de ingreso cátodo
V_{cell}	0,65[V]	0,65 V	Voltaje de celda
w_{H_2-in}	0,743	0,743	Fracción de masa de ingreso de H_2 (ánodo)
w_{H_2O-in}	0,023	0,023	Fracción de masa de ingreso de H_2O (cátodo)
w_{O_2-in}	0,228	0,228	Fracción de masa de ingreso de O_2 (cátodo)
$X_{in-anodo}$	1,2	1,2	Razón estequiométrica de ingreso ánodo
$X_{in-catodo}$	1,2	1,2	Razón estequiométrica de ingreso cátodo

Tabla C.3: Parámetros funcionales del modelo estacionario de celda PEM completa.continuación