



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

DESCRIPCIÓN Y MODELADO DE UNA PILA TIPO PEM

Autor:

Castrillo Cuevas, Marcos

Tutores:

Horrillo Güemes, Alfonso

Castaños Calleja, Miguel

Dpto. Ing. Energética y Fluidomecánica /
Fundación Cidaut

RESUMEN

La transición energética global hacia la descarbonización pasa por la electrificación y el uso de combustibles de hidrógeno. Una buena manera de aprovechar el potencial del hidrógeno como vector energético son las pilas de combustible tipo PEM debido a su eficiencia y versatilidad. Para conocer y optimizar el funcionamiento de las pilas de combustible, unas herramientas de gran utilidad son los modelos computacionales. En el presente trabajo se presenta un modelo unidimensional y estacionario de una PEMFC que es sensible a la variación de sus diferentes parámetros de diseño y condiciones de operación. Asimismo, se ha realizado también una pequeña descripción del funcionamiento y fenomenología de las pilas PEM, con el objetivo de servir de introducción teórica para su modelado.

Palabras clave: hidrógeno, pilas de combustible, MEA, modelo unidimensional, optimización

ABSTRACT

Global energy transition towards zero-emission involves both electrification and use of hydrogen-based fuels. A good way to exploit hydrogen potential as an energy vector are PEM fuel cells due to their high efficiency and versatility. Computational models are a nice tool when it comes to increasing the understanding and development level of fuel cells. In this work we provide a one-dimensional, steady-state model that catches the effects on the performance when different design parameters and operating conditions are changed. Furthermore, a short overview of the performance and phenomenology inside a PEMFC is given in order to set the theoretical fundamentals for their modeling.

Keywords: hydrogen, fuel cells, MEA, one-dimensional model, optimization

LISTA DE SÍMBOLOS

Siglas y acrónimos:

HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
ORR	Oxygen Reduction Reaction
BP	Bipolar Plate
GDL	Gas Diffusion Layer
GCh	Gas Channel
MPL	Micro-Porous Layer
CL	Catalyst Layer
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
TPB	Triple Phase Boundary
PFSA	Perfluorosulfonic Acid
PTFE	Politetrafluoroetileno
OCV	Open Circuit Voltage

Subíndices y superíndices:

O	Condiciones estándar
r	Reversible
ref	Condiciones de referencia
op	Condiciones de operación
eq	Condiciones de equilibrio
e/p	Electrónico/protónico
a/c	Ánodo/cátodo
ef	valores efectivos
ec	Cambio de fase evaporación-condensación
vd	Cambio de fase vapor-disuelta
ion	Fase ionómero
C	Fase carbono
ad	(en una reacción) reactivo adsorbido en el catalizador
aq	(en una reacción) reactivo en el medio electrolítico

Símbolos:

A	Área [m^2]
a	Área específica [m^2/m^3]
C	Concentración molar [mol/m^3]
D	Coefficiente de difusión [m^2/s]
E	Voltaje [V]
F	Cte. de Faraday [C/mol]
H_{ion}	Cte. de Henry para el O^2 en ionómero [$mol/(m^3 Pa)$]
i	Densidad de corriente [A/m^2]

I/C	Ratio másico ionómero-carbono
j	Término de transporte [mol/(m ² s)]
k	Constante de reacción/cambio de fase [-]
L	Carga de Platino [kg/m ²]
M	Masa molecular [kg/mol]
n	Número de electrones intercambiados en cada reacción [-]
P	Presión [Pa]
R	Cte. de los gases ideales [J/(mol K)]
r	Tamaño de partícula [m]
s	Fracción de poros ocupados por agua líquida [-]
S	Término fuente/sumidero [mol/(m ² s) ó A/m ²]
T	Temperatura [K]
V _m	Volumen molecular [m ³ /mol]

Símbolos griegos:

α	Coef. de transferencia de carga [-]
β	Parámetro de ajuste [-]
γ	Orden de reacción [-]
δ	Espesor [m]
ε	Porosidad [-]
η	Sobrepotencial [V]
θ	Ángulo de contacto [°]
κ	Permeabilidad [m ²]
λ	Fracción de agua disuelta en Nafión [mol H ₂ O/mol SO ₃ ⁻]
μ	Viscosidad dinámica [Pa s]
ξ	Coef. de arrastre electro-osmótico [-]
ρ	Densidad [kg/m ³]
σ	Tensión superficial [N/m] / Conductividad [S m]
χ	Fracción volumétrica / Fracción molar [-]
Φ	Potencial de fase [V]

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emisiones de dióxido de carbono anuales esperadas en función de cada escenario a lo largo del tiempo. [3].....	10
Figura 2: Consumo energético anual de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos por escenario. [3]	11
Figura 3: Ejemplos de aplicaciones para pilas PEM: a) Concepto de aeronave Airbus con turbofán y pila alimentados con hidrógeno. b) Segunda generación del Toyota Mirai. c) Sistema de pila de combustible para uso doméstico.....	13
Figura 4: Hibridación 1D-CFD propuesta por Markel Penalba [11].....	17
Figura 5: Esquema de funcionamiento de una PEMFC. [19].....	18
Figura 6: Configuración y componentes de una monocelda.....	20
Figura 7: Configuración y componentes de un stack.	20
Figura 8: Microestructura y configuración de los diferentes componentes de una MEA [15].....	22
Figura 9: Curva de polarización y reparto de pérdidas de voltaje en una pila PEM. [2]	23
Figura 10: Potenciales de fase en torno a una zona activa de reacción.....	25
Figura 11: (de arriba a abajo) Energía libre total (electroquímica), energía química estándar y componente electrostático respectivamente, en función de la coordenada de reacción [19].....	26
Figura 12: Mecanismos de la ORR.	28
Figura 13: Representación de Tafel en la que se aprecia que, a altas densidades de corriente, el mecanismo de reacción cambia y el potencial de la pila decae de manera más rápida. [19]	30
Figura 14: a) Comparación de la morfología del recubrimiento de PFSA. b) Vías de transporte en función del escenario . c) Electrodo encharcado vs. electrodo seco. d) Porosidad y distribución de poros. [15]	31
Figura 15: Comparación del transporte de carga y masa para diferentes configuraciones. [15].....	32
Figura 16: Estructura y escala de una molécula de Nafión. [15].....	33
Figura 17: Símil visual de ambos mecanismos de transporte.....	34
Figura 18: Mecanismos de transporte protónico en la membrana.....	34

Figura 19: Transición de la morfología del PFSA en distintos regímenes de espesor. [15]	35
Figura 20: Transporte de agua disuelta y reparto de la humedad del ionómero, medida con su coeficiente de actividad.....	37
Figura 21: Efecto de capilaridad.....	39
Figura 22: Subdominios (marcados en dorado) en los que se resuelve cada una de las ecuaciones de conservación.	42
Figura 23: Configuración experimental para la medida de la resistencia de contacto [21].....	45
Figura 24: Contribución de los diferentes mecanismos de difusión en función del tamaño de poro [9].	49
Figura 25: Interacción del agua sobre PTFE. Ángulo de contacto.....	55
Figura 26: Cambios de fase en una pila PEM.....	57
Figura 27: Algoritmo de resolución de la librería empleada.....	60
Figura 28: Curva de error relativo vs. número de elementos de malla.....	62
Figura 29: Curvas de polarización obtenidas para diferentes mallados.	62
Figura 30: Diagrama de las condiciones de contorno aplicadas por zona y variable.	65
Figura 31: Efecto del encharcamiento de los electrodos.....	66
Figura 32: Lista de parámetros de entrada al modelo.....	67
Figura 33: Comparativa de curvas experimentales vs. resultados del modelo.	68
Figura 34: Lista de parámetros de entrada al modelo.....	70
Figura 35: Comparativa de las curvas obtenidas para dos cargas de catalizador diferentes.....	71
Figura 36: Representación espacial de los flujos de las variables.	72
Figura 37: Representación de las curvas de polarización y potencia.....	72
Figura 38: Representación espacial de la distribución de variables.	73
Figura 39: Entradas al modelo para los estudios paramétricos.....	74
Figura 40: Curvas obtenidas para diferentes valores de la ECSA del cátodo.	75
Figura 41: Influencia de la fracción de Nafión en las CL.	76
Figura 42: Influencia de la alimentación en el cátodo.	76
Figura 43: Influencia de la humedad de los reactivos.	77

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN (ABSTRACT)	2
LISTA DE SÍMBOLOS	3
LISTA DE FIGURAS.....	5
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE.....	9
1.1.1. Situación energética global	9
1.1.2. El hidrógeno: combustible y vector energético	11
1.1.3. Papel de las pilas de combustible. Pilas tipo PEM	12
1.2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	13
1.3. ACERCAMIENTO AL ESTADO DEL ARTE EN MODELADO DE PEMFC ..	15
2. DESCRIPCIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM	18
2.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO.....	18
2.2. COMPONENTES	19
2.3. FUENTES DE PÉRDIDAS EN UNA PEMFC	23
2.4. ELECTROQUÍMICA.....	24
2.4.1. Relación entre potencial y corriente	24
2.4.2. HOR y ORR	27
2.4.3. Microestructura de las CL.....	30
2.5. FASE DE NAFIÓN.....	32
2.6. GESTIÓN DEL AGUA.....	36
2.6.1. Hidratación del Nafión	37
2.6.2. Generación de agua líquida. ‘Flooding’	38
3. DESCRIPCIÓN DEL MODELO	40
3.1. HIPÓTESIS Y CONSIDERACIONES	40

3.2.	VARIABLES DEL MODELO.....	41
3.3.	DOMINIO COMPUTACIONAL	42
3.4.	ECUACIONES DE COMPORTAMIENTO	43
3.4.1.	Transporte de carga (H^+ y e^-).....	43
3.4.2.	Transporte de reactivos (H_2 y O_2).....	48
3.4.3.	Transporte de agua en sus tres fases	52
3.5.	IMPLEMENTACION.....	59
3.5.1.	Método de resolución y mallado computacional	59
3.5.2.	Conformado y análisis de la malla.....	60
3.6.	CONDICIONES DE CONTORNO.....	62
3.6.1.	Potencial electrónico.....	63
3.6.2.	Potencial protónico:	63
3.6.3.	Oxígeno:	63
3.6.4.	Hidrógeno:	63
3.6.5.	Vapor de agua:	64
3.6.6.	Agua en fase disuelta (λ):	64
3.6.7.	Agua líquida:.....	64
4.	RESULTADOS.....	66
4.1.	VALIDACIÓN.....	67
4.2.	PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS	71
4.3.	ESTUDIOS PARAMETRICOS	73
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	78
5.1.	CONCLUSIONES.....	78
5.2.	AMPLIACIONES Y POSIBLES TRABAJOS FUTUROS	79
	BIBLIOGRAFÍA	82

1. INTRODUCCIÓN

1.1. HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE

1.1.1. Situación energética global

La transición energética global hacia la descarbonización ya es un hecho. Durante los últimos años ha comenzado a tener lugar un cambio en el sistema energético y económico, en el que la inversión y desarrollo en electrificación y energías renovables se halla en constante aumento. El recalentamiento del globo, los fenómenos meteorológicos cada vez más bruscos y frecuentes y los sobrepuestos del gas y el crudo han hecho que la mayoría de los países hayan establecido ya (o esté previsto que lo hagan) ciertos objetivos de cara a producir emisiones netas nulas o muy reducidas en las próximas décadas. Adicionalmente, la IEA (International Energy Agency) publicó en mayo de 2021 el hito 'Net Zero Emissions by 2050 Scenario' o NZE, en el cual se plasma una ruta viable para alcanzar un nivel de recalentamiento máximo de 1.5°C para 2100 (respecto a la temperatura media terrestre antes de la industrialización), así como otros objetivos relacionados con el desarrollo de un sistema energético renovable y sostenible en el tiempo. En su última revisión anual de 2021 ([3] Energy Agency, 2021) la IEA plantea una transición que se desenvuelve, en líneas generales, en dos ámbitos principales (Figura 1).

- La electrificación de una gran cantidad de sectores industriales y económicos, así como de la mayoría de las actividades cotidianas (transporte, energía doméstica, etc.), sustentada por una producción de energía eléctrica basada en recursos renovables.
- El empleo de combustibles gaseosos, sólidos y líquidos de baja emisión en todas las situaciones en las que no sea posible la electrificación, principalmente combustibles basados en hidrógeno y biofueles.

De esta manera, después de continuar aumentando durante todavía unos años se espera que, a partir de 2030, la producción de energía a partir de crudo y carbón se estanque, para después comenzar a bajar a favor a las futuras fuentes de energía.

La evolución en la producción y uso de los diferentes combustibles y fuentes de energía varía en función del escenario planteado. En este sentido, la IAE contempla cuatro escenarios diferentes:

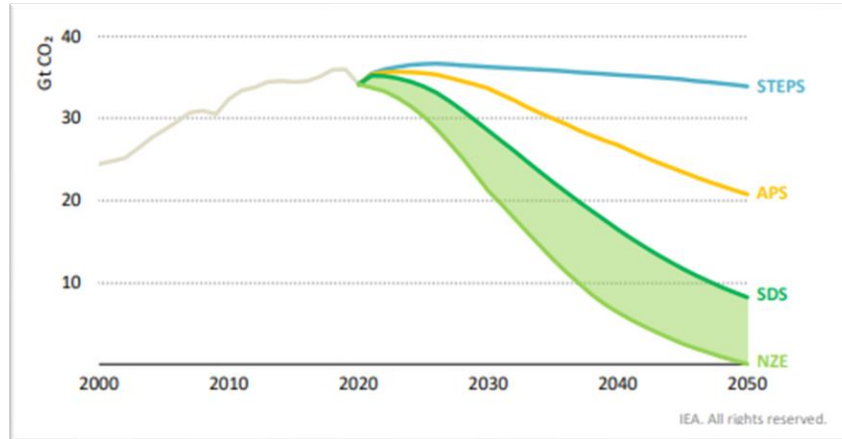


Figura 1: Emisiones de dióxido de carbono anuales esperadas en función de cada escenario a lo largo del tiempo. [3]

- NZE (Net Zero Emissions): Considera la situación en la que se llevarían a cabo los objetivos planteados por la propia Agencia de cara a la descarbonización completa en 2050.
- SDS (Sustainable Development Scenario): Análogo al NZE, pero basándose en las políticas del Acuerdo de París, en las que se busca un objetivo de emisiones netas nulas, pero no necesariamente para 2050.
- APS (Announced Pledges Scenario): Tiene en cuenta todos los objetivos planeados hasta la fecha por los diferentes gobiernos, suponiendo que se cumplirán al completo y en el plazo previsto.
- STEPS (Stated Policies Scenario): No se considera que los gobiernos establezcan políticas adicionales, sino que se tiene en cuenta el panorama energético que se desarrollaría en cada país de manera 'natural', sin la adición de más políticas al respecto. De esta manera, la diferencia ente el escenario APS y el STEPS representaría la cantidad de políticas que se tendrían que establecer para que se alcanzasen los objetivos de descarbonización.

1.1.2. El hidrógeno: combustible y vector energético

Se espera, por tanto, que la electrificación del sistema energético siga aumentando durante los próximos años, al tiempo que lo hará la producción de hidrógeno y combustibles basados en el mismo.

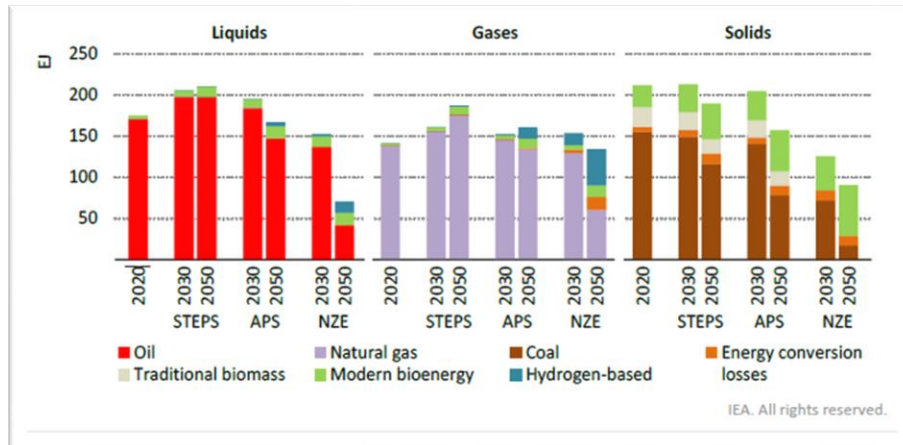


Figura 2: Consumo energético anual de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos por escenario. [3]

Esto se debe a que, por un lado, el hidrógeno se está posicionando como el principal vector energético. De esta manera, el hidrógeno asume el papel de ‘portador de energía’ para su posterior transformación en energía eléctrica por medio de pilas de combustible. Esto representa una opción sólida para todos aquellos sistemas que requieran potencia eléctrica (transporte, industria, aplicaciones cotidianas, etc.)

Asimismo, el hidrógeno también puede aprovecharse por medio de su combustión directa. Las similitudes con la industria petrolera y de gas en cuanto a su producción, almacenamiento, transporte y aprovechamiento facilitan la transición en lo referente a infraestructura (gaseoductos, turbinas, quemadores, etc.), conocimiento, puestos de trabajo y modelos económicos.

El hidrógeno es el elemento químico más abundante en todo el universo, y también el más básico. Está formado por un único núcleo cargado (protón) y un electrón, y se presenta en su forma más estable como una molécula diatómica,

H₂. Bajo condiciones estándar, el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro y no tóxico. Su temperatura de licuefacción es de unos -252°C a presión atmosférica, y su densidad es 14 veces menor que la del aire (0.089g/L vs 1.29g/L). Esto hace que su almacenamiento se produzca o bien a temperatura ambiente y muy altas presiones (350-700 Bar) o bien en forma licuada.

En lo referente a su producción, actualmente se distinguen los siguientes tipos de hidrógeno, ordenados de mayor a menor en cuanto a emisiones de CO₂ generadas en su producción:

- Hidrógeno verde: obtenido por electrolisis a partir de fuentes de energía renovables o de emisión cero, como es el caso del viento o el sol.
- Hidrógeno morado: en su producción se emplea energía nuclear.
- Hidrógeno azul: se considera prácticamente neutro en cuanto a emisiones de CO₂, y se obtiene a partir del reformado de gas natural con tecnología de captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC).
- Hidrógeno gris: obtenido a partir de gas natural, pero sin captación del CO₂.
- Hidrógeno marrón e hidrógeno negro: obtenidos a partir de carbón e hidrocarburos respectivamente, en cuyos procesos se desprenden grandes cantidades de dióxido de carbono.

1.1.3. Papel de las pilas de combustible. Pilas tipo PEM

Como se mencionó en el apartado anterior, una de las vías de aprovechamiento más interesantes del hidrógeno es la pila de combustible. Las pilas de combustible son sistemas que transforman la energía contenida en los reactantes en corriente eléctrica mediante una reacción electroquímica, lo que facilita la electrificación de muchos procesos sin necesidad de emplear baterías.

Hoy día, y después de más de 30 años de estudio y desarrollo, una gran parte del trabajo en investigación de pilas de combustible está teniendo lugar en torno a las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cells o PEMFC). Este tipo de pilas destacan por

producir altas densidades de corriente, dar un buen desempeño para un rango de funcionamiento bastante amplio y, a su vez, trabajar con una gran eficiencia y estabilidad. Por todo ello son numerosas las compañías que están buscando incorporar al mercado este tipo de tecnología, tanto para aplicaciones estacionarias como para transporte. Esto hace que el mercado de las pilas de combustible esté aumentando año tras año, y con ello el potencial de mejora y desarrollo de estos sistemas.



Figura 3: Ejemplos de aplicaciones para pilas PEM: a) Concepto de aeronave Airbus con turbofán y pila alimentados con hidrógeno. b) Segunda generación del Toyota Mirai. c) Sistema de pila de combustible para uso doméstico.

1.2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Para que las pilas de combustible tipo PEM sean una opción real para la producción de energía eléctrica hace falta superar todavía una serie de retos. En una pila, la mayor parte de los procesos están altamente condicionados por complejos fenómenos en la microescala. Además, el fuerte acoplamiento entre los diferentes fenómenos de transporte y reacción hace que sea difícil predecir el comportamiento de estos sistemas. Dado lo extenso y complejo de todo ello, todavía queda camino para terminar de comprender al detalle la serie de procesos que tienen lugar en cuanto a electroquímica y transporte de masa, así como acerca de los mecanismos de fallo y degradación. Asimismo, hay

mucho por descubrir en torno al diseño y configuración de los componentes, materiales y métodos de fabricación.

En cuanto al estudio y desarrollo de pilas de combustible, unas herramientas de gran utilidad son los diferentes modelos computacionales, pues permiten estimar su comportamiento ante cualquier variación en sus componentes, condiciones de operación o punto de funcionamiento. Esto lo consiguen además con una fiabilidad y tiempo de cálculo acotados y sin necesidad de ensayar la pila o el componente en cuestión.

Por todo ello la motivación de este Trabajo de Fin de Grado ha sido la de realizar, en colaboración con la Fundación Cidaut, un modelo analítico unidimensional y estacionario de una MEA que cumpliera los siguientes objetivos:

- Predecir la distribución de las principales variables que intervienen en el funcionamiento de una MEA. Éstas son el potencial protónico y electrónico, la fracción molar de los gases (reactivos y vapor de agua), el nivel de saturación de agua líquida en los electrodos y el nivel de hidratación de la membrana.
- En base al comportamiento de las variables anteriores, calcular la corriente de salida de la pila en función del potencial de trabajo.
- Realizar un barrido en todo el rango de potencial y obtener una curva de polarización en una cantidad de tiempo reducida y con una precisión acotada.
- El modelo debe tener en cuenta la variación de la mayor cantidad de parámetros posible en lo que respecta a:
 - o Electroquímica: superficie activa de los electrodos, carga de catalizador, tasa intrínseca de ambas reacciones, etc.
 - o Transporte de carga: fracción de Nafion en las zonas catalíticas, espesor de la membrana, nivel de hidratación del ionómero, etc.
 - o Transporte de masa: Porosidad, espesor y tamaño medio de poro de los electrodos, así como resistencias adicionales de transporte de reactivos.

- Condiciones de operación: presión y temperatura de operación, humedad y fracción molar de los gases de entrada.

Asimismo, se ha querido dar también una pequeña descripción teórica sobre el funcionamiento y particularidades de las pilas PEM, con el objetivo de servir de introducción teórica para el modelado e investigación de las mismas.

1.3. ACERCAMIENTO AL ESTADO DEL ARTE EN MODELADO DE PEMFC

Debido al auge que están teniendo las pilas de combustible, son numerosos los modelos que se han desarrollado a lo largo de las dos últimas décadas, cuyas características varían entre una infinidad de posibilidades.

De esta manera, nos encontramos aproximaciones unidimensionales y estacionarias, en las que se intenta simular el conjunto de fenómenos acoplados que tienen lugar en la MEA ([16] Vetter & Schumacher, 2019), ([10] Orhan et al., 2020)) o en la monocelda o stack completos ([8] Salva et al., 2016). Debidamente validados y contrastados experimentalmente, este tipo de modelos son de gran utilidad para la optimización del diseño y las condiciones de operación, pues su eficiencia computacional y su sensibilidad ante las diferentes variaciones los hacen perfectos para la realización de estudios paramétricos. Por el contrario, son modelos muy limitados en cuanto a la predicción de fenomenología y efectos en el plano de la membrana, por lo que su precisión fuera del rango de operación óptimo (esto es, a altas densidades de corriente) es un punto a tener en cuenta.

En una línea menos generalista se pueden ver planteamientos multifásicos y multidimensionales que se centran en el comportamiento y fenomenología de zonas o componentes concretos. Es el caso, por ejemplo, de modelos como el de Hao et al. ([6] Hao et al., 2015), He et al. ([7] He et al., 2020) o Zhang ([20] J. Zhang et al., 2011), los cuales emplean diferentes aproximaciones para simular los efectos microestructurales de las capas catalíticas, con el objetivo de predecir el comportamiento ante variaciones de la carga de catalizador o de ionómero, el tamaño y homogeneidad de los aglomerados o la distribución de las diferentes fases que comprenden la superficie activa. Para ello se escogen

dominios computacionales más complejos, de dos o tres dimensiones, que permiten contemplar efectos de transporte y reacción en múltiples direcciones, a costa de aumentar el coste computacional de cada simulación.

La distribución del agua en las diferentes fases dentro de una pila es un asunto complejo y difícil de simular, para el cual se hace prácticamente necesaria la utilización de dominios computacionales bi o tridimensionales. Es el caso de los trabajos de Wang y Chen ([17] Wang & Chen, 2010) y Zhou ([22] Zhou et al., 2017) en los que se emplean aproximaciones bidimensionales que se centran en el transporte del flujo bifásico (gas + líquido) en los medios porosos, atendiendo a su sensibilidad ante factores como la relación canal-costilla de las placas bipolares o la distribución de la porosidad y el tamaño de poro. Yendo un paso más allá, encontramos el modelo 1+1D de Gerteisen et al. ([5] Gerteisen et al., 2009), donde se tienen en cuenta los diferentes efectos dinámicos con el objetivo de modelar fenómenos en transitorio, como pueden ser el secado de la membrana o el encharcamiento de los medios porosos.

En el término medio nos encontramos con modelos que combinan la simulación multidimensional y las técnicas CFD con sencillos modelos unidimensionales. Así, las diferentes aproximaciones a la solución pueden complementarse, de manera que el tipo de modelo y mallado varían en función de la zona. Esto es lo que proponen autores como Xie et al. ([18] Xie et al., 2020) o Ferreira ([4] Ferreira et al., 2017), en cuyos trabajos se combina el modelado 1D de la MEA (es decir, membrana y electrodos) con el modelado en tres dimensiones para las placas bipolares y las GDL, donde la distribución en el plano de variables como la fracción de reactantes o el agua líquida juegan un papel importante.

Finalmente, cabe mencionar la posibilidad de hibridar sencillos modelos matemáticos con complejas técnicas CFD, de manera que ambas aproximaciones se acoplan en las mismas zonas de la pila. Este tipo de interconexión entre submodelos propuesta, por ejemplo, por Markel Penalba ([11] Penalba et al., 2022) permite combinar la sencillez y rapidez computacional y la versatilidad de los modelos unidimensionales con la gran precisión e información obtenida con las técnicas CFD.

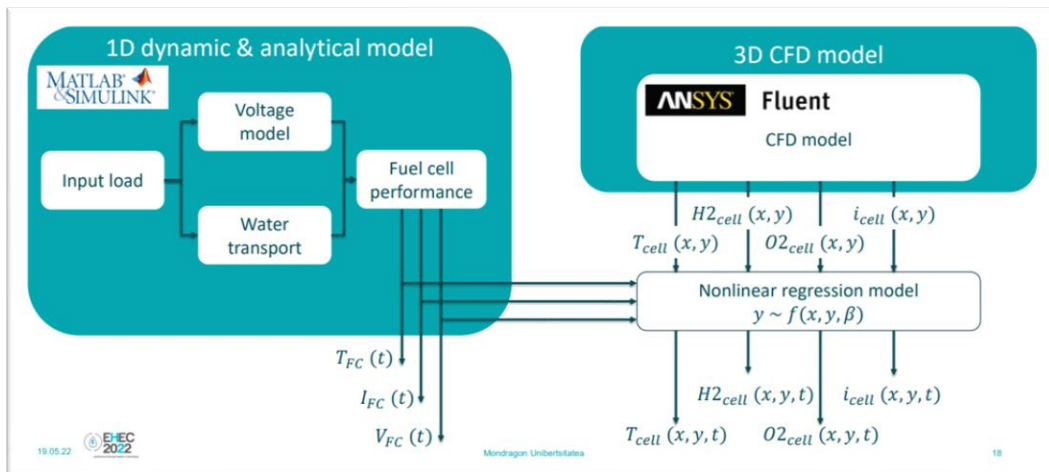


Figura 4: Hibridación 1D-CFD propuesta por Markel Penalba [11]

2. DESCRIPCIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

2.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

A lo largo de este apartado se va a intentar dar una descripción del funcionamiento y características de los componentes que forman una pila PEM común, con el objetivo de explicar las bases teóricas antes de pasar a desarrollar la parte de modelado.

Como ya se mencionó antes, una pila de combustible convierte la energía de los reactivos en corriente continua, por medio de una reacción electroquímica que se desarrolla de manera dividida en dos electrodos. En concreto, una pila tipo PEM trabaja con hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo.

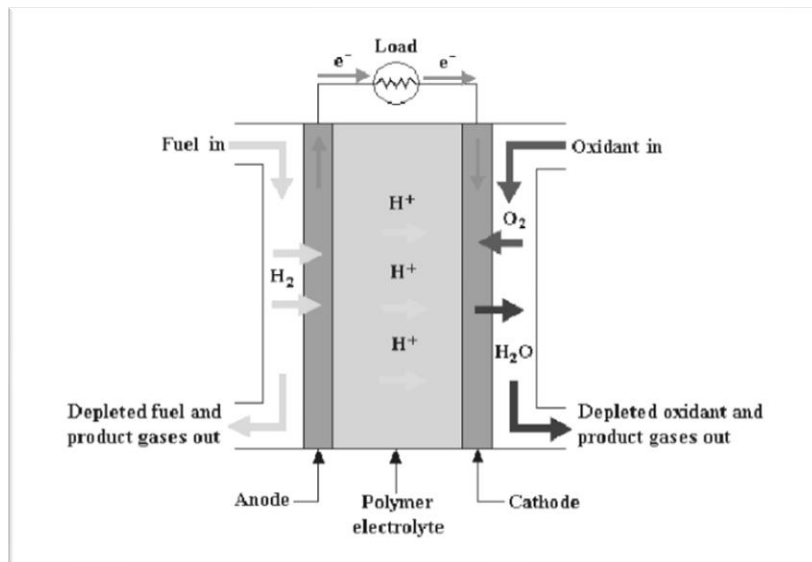
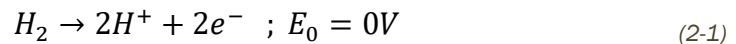


Figura 5: Esquema de funcionamiento de una PEMFC. [19]

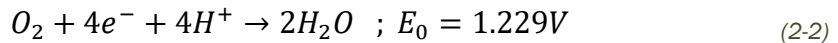
El hidrógeno suministrado en el ánodo se difunde a través del medio poroso del electrodo y llega hasta los sitios activos de la capa catalítica. El platino (o el catalizador existente en esta capa) se encarga de disociar la molécula de hidrógeno y separarla en dos protones y dos electrones (reacción de oxidación del hidrógeno, u 'HOR'). Los electrones se desplazan a través de la fase sólida del medio poroso, recorren el circuito externo alimentándolo de corriente y llegan al cátodo. En el cátodo, el oxígeno también habrá encontrado su camino desde los canales de suministro hasta la zona catalítica. Allí, al igual que el

hidrógeno, se disocia en dos iones O^- . De manera similar a los electrones, los protones se desplazan de ánodo a cátodo a través de la membrana. Una vez se han juntado los tres ‘ingredientes’ (electrones, protones y átomos de oxígeno) tiene lugar la reacción catódica (reacción de reducción del oxígeno u ‘ORR’), en la cual se produce el agua. Por tanto, tendremos:

En el ánodo:



En el cátodo:



Reacción global:



2.2. COMPONENTES

Lo siguiente que conviene explicar para comenzar a entender las particularidades de una pila PEM son sus componentes principales. Una única celda (formada por un único cátodo y ánodo) se compone de un par de placas mono o bipolares, un par de placas terminales, un par de GDL’s (Gas Diffusion Layers), un par de CL’s (Catalyst Layers) y una membrana polimérica que separa ambos electrodos. Debido al escaso potencial máximo que produce una única celda (1.229V teóricos y en torno a 0.2V menos en condiciones de circuito abierto), estas monoceldas (Figura 6) se suelen agrupar en serie con el objetivo de multiplicar el potencial de salida, lo cual se denomina ‘stack’ (Figura 7).

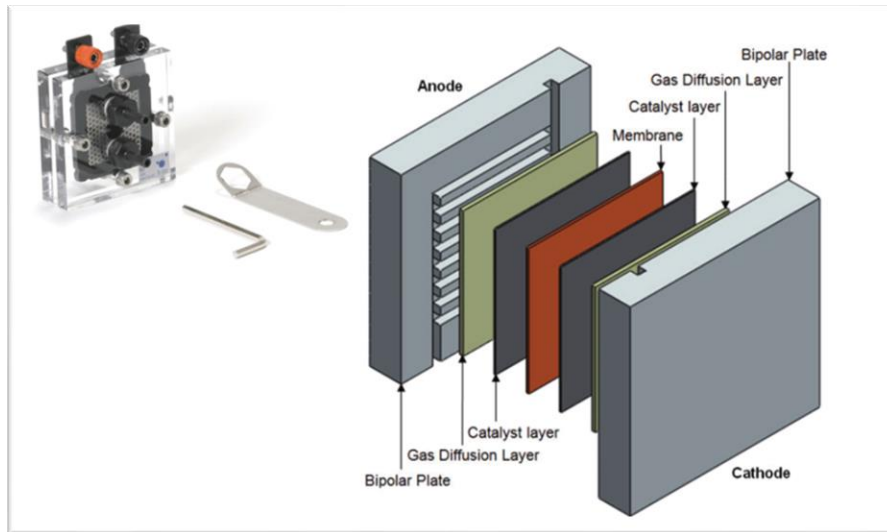


Figura 6: Configuración y componentes de una monocelda.

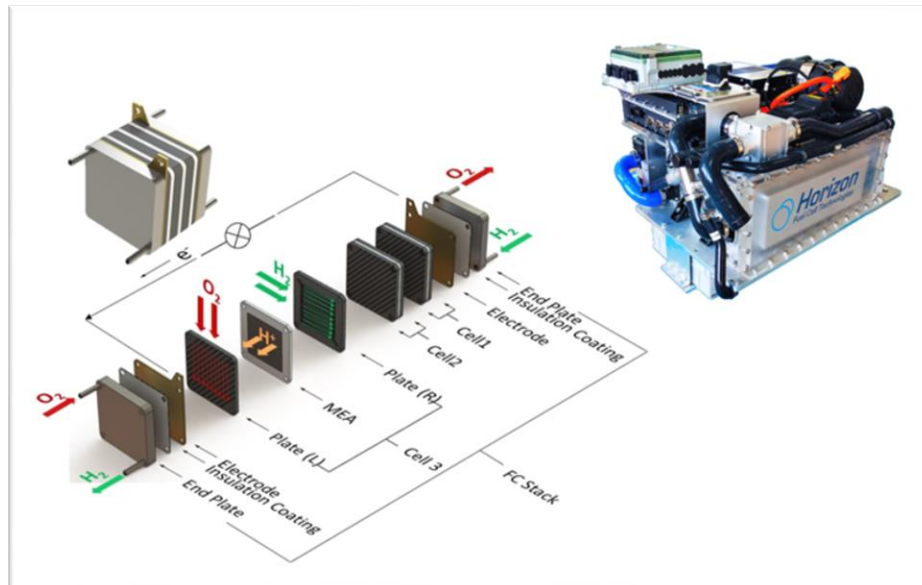


Figura 7: Configuración y componentes de un stack.

De esta manera, las partes principales de cualquier pila tipo PEM (excluyendo los equipos auxiliares) son:

- Placas terminales: elementos de la pila sobre los que se montan el resto de los componentes, sirviendo así para darle al stack la rigidez mecánica necesaria.
- Placas aislantes: limitan el paso de la corriente eléctrica más allá de las placas colectoras de corriente, aislando la pila eléctricamente con el exterior.

- Placas colectoras: son los ‘pines’ de la pila, pues sirven como conexión eléctrica entre las placas bipolares y el circuito externo. Están fabricadas con materiales altamente conductores, como cobre u otros materiales metálicos recubiertos con oro.
- Placas bipolares/monopolares: fabricadas con un material conductor mecanizado con una serie de canales, son las encargadas de repartir los reactivos por toda la superficie de los electrodos, de manera que la distribución de los mismos sea lo más uniforme posible. La geometría y el diseño de los canales son clave para conseguir producir altas cantidades de corriente, así como para evacuar el agua producida de manera efectiva. Además, sirven de contacto eléctrico entre las placas colectoras y los electrodos, por lo que deben estar fabricadas de un material conductor y sus acabados superficiales deben ser óptimos para reducir la resistencia de contacto entre estos elementos.
- MEA (Membrane-Electrode Assembly) Integrada por:
 - o GDL (Gas Diffusion Layer): Son elementos porosos y conductores. A través de sus poros se difunden los reactivos desde las placas bipolares, y a través de su fase sólida se transportan los electrones. Las propiedades óptimas para una GDL, por tanto, son: altas porosidades y bajas tortuosidades, altas conductividades térmicas y eléctricas así como cualidades hidrofóbicas para mejorar la evacuación del agua líquida.
 - o MPL (Micro-Porous Layer): es un medio poroso intermedio entre las GDL y la CL. Estas capas suelen estar hechas de una amalgama de carbono y material polimérico hidrofóbico (PTFE o politetrafluoroetileno) y su tamaño de poro es mucho menor al de una GDL. Esto es, por un lado, para mejorar el contacto eléctrico entre la estructura catalítica y las GDL. Además, su distribución de poros hace que la MPL actúe como ‘bomba’ hidráulica, pues el aumento de la presión capilar ‘succiona’ el agua líquida generada en la capa catalítica y la evacúa hacia la GDL, fuera de la MEA.

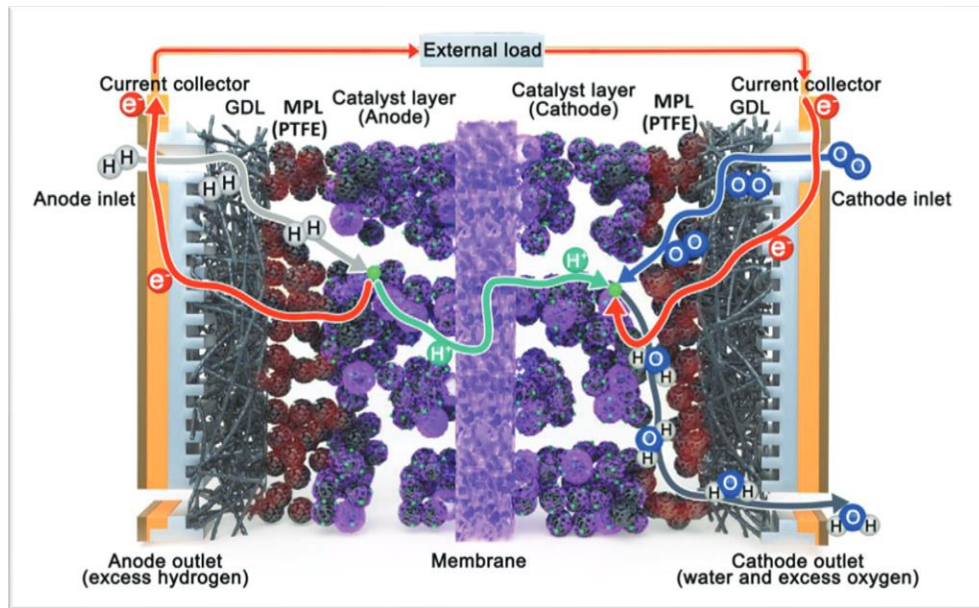


Figura 8: Microestructura y configuración de los diferentes componentes de una MEA [15]

- CL (Catalyst Layer): Las CL son las zonas donde tienen lugar las reacciones. Su estructura está basada en una aglomeración de partículas de material soporte (típicamente, carbono) en la que se dispersan nanopartículas de un agente catalizador (típicamente, platino). Además, esta estructura se ‘empapa’ con un componente ionomérico (PFSA) que sirve de medio de contacto para el transporte de protones desde (y hacia) las zonas activas. De esta manera, el total de superficie capaz de generar reacción será aquel en el que convivan las tres fases: fase de carbono para el transporte de electrones, fase de ionómero para el transporte de protones, y fase catalítica para la reacción. Lo anterior se conoce como TPB o Triple Phase Boundary. Los diferentes aspectos de esta microestructura (grado de dispersión, espesor, carga de catalizador, distribución de poro, etc.) tienen gran influencia en las pérdidas ocasionadas por los diferentes fenómenos de activación, transporte de reactivos y transporte de carga.

- PEM (Proton Exchange Membrane): es el electrolito de la pila, y sirve de medio de transporte para los protones H^+ . Además, aísla eléctricamente ánodo y cátodo y evita también que los reactivos se difundan entre electrodos. Tanto la conductividad protónica como el resto de sus propiedades físicas dependen del nivel de hidratación de la misma, haciendo que la gestión del agua en una pila sea primordial. Para pilas PEM de baja temperatura, el material más usado es el Nafión.

2.3. FUENTES DE PÉRDIDAS EN UNA PEMFC

Cuando se opera una pila de combustible, el arranque se produce partiendo del denominado ‘potencial a circuito abierto’ o ‘OCV’ (Open Circuit Voltage). Este voltaje es igual al potencial de equilibrio de la pila menos una serie de irreversibilidades producidas por fenómenos de fuga de reactivos a través de la membrana así como corrientes parásitas. A partir de ahí, cuanto más corriente genere la pila, mayores serán las pérdidas de voltaje respecto a ese OCV (Figura 9):

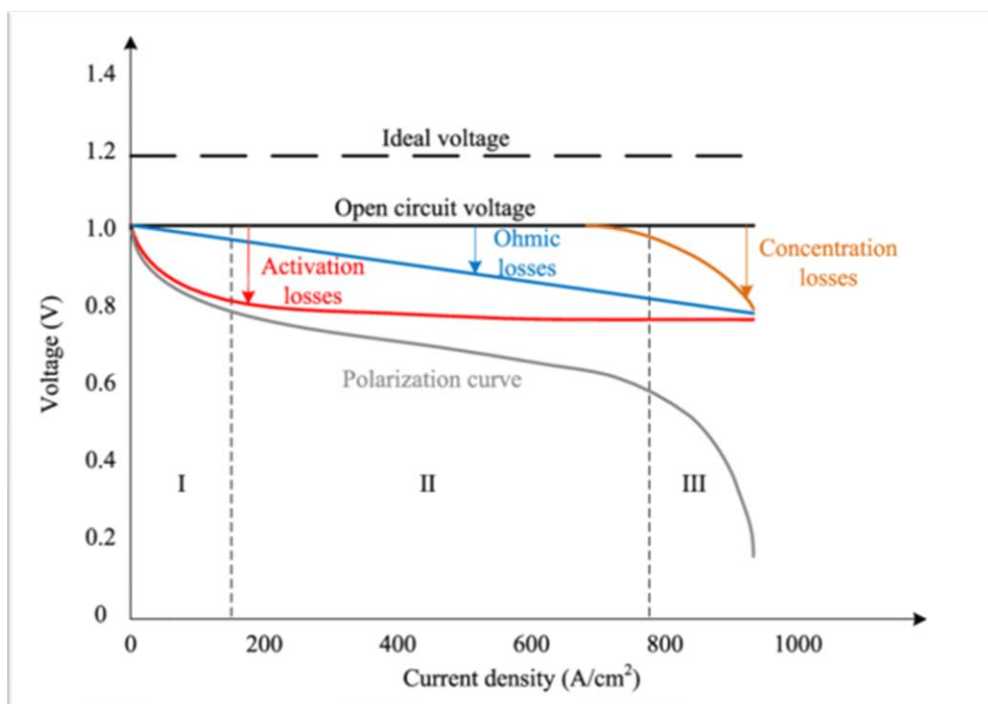


Figura 9: Curva de polarización y reparto de pérdidas de voltaje en una pila PEM. [2]

En cuanto a la fuente de esas pérdidas, distinguimos tres componentes:

- Pérdidas por activación: tienen lugar a bajas densidades de corriente, durante el ‘arranque’ de la pila. Hacen referencia al voltaje necesario para activar las reacciones de ánodo y cátodo.
- Pérdidas óhmicas: estas pérdidas suceden a causa del propio transporte de carga. Las contribuciones más notables las producen la resistencia al transporte protónico en la membrana y las resistencias eléctricas de contacto entre los medios de transporte electrónico, particularmente entre las placas bipolares y las GDL.
- Pérdidas por concentración: tienen lugar a altas densidades de corriente, cuando la tasa de reacción es mucho mayor que la tasa de difusión de los reactivos. Esto significa que las reacciones en ánodo y cátodo estarán desarrollándose a una velocidad superior a la que los reactivos son capaces de difundirse. En consecuencia, la concentración de los mismos en las zonas activas caerá, limitando la corriente máxima que puede desarrollar la pila.

Aunque estas pérdidas de voltaje se producen por causas diferentes, los distintos fenómenos que las provocan (electroquímica, transporte de carga y transporte de masa) están fuertemente relacionados entre sí, de manera que alterar algún parámetro de cualquiera de los anteriores puede afectar significativamente a alguno de los demás. Para terminar de comprender lo anterior se pasan a describir a continuación tres de los aspectos más importantes del funcionamiento de una PEMFC.

2.4. ELECTROQUÍMICA

2.4.1. Relación entre potencial y corriente

La intensidad de corriente que genera una pila depende de la diferencia de potencial entre las fases que coexisten en cada electrodo:

$$i = i_0 a^{ef} (1 - s) \left(\frac{X_{H_2P}}{P_{H_2}^{ref}} \right)^{\gamma} \left[\exp \left(\frac{F\alpha}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left(-\frac{F(n - \alpha)}{RT} \eta_{act} \right) \right] \quad (2-4)$$

Como se puede apreciar en la expresión anterior de Butler-Volmer ((2-4), la densidad de corriente crece exponencialmente con el sobrepotencial de activación. Este sobrepotencial se puede expresar como la diferencia entre el potencial local en la zona activa, E , y el potencial de equilibrio, E_r .

$$\eta_{act} = E - E_r \quad (2-5)$$

El potencial local de fase se expresa como la diferencia del potencial eléctrico entre la fase sólida de carbono (conductora de electrones) y el protónico de la fase ionomérica (conductora de protones) (Figura 10). De esta manera:

$$E = E_{sol} - E_{ion} \quad (2-6)$$

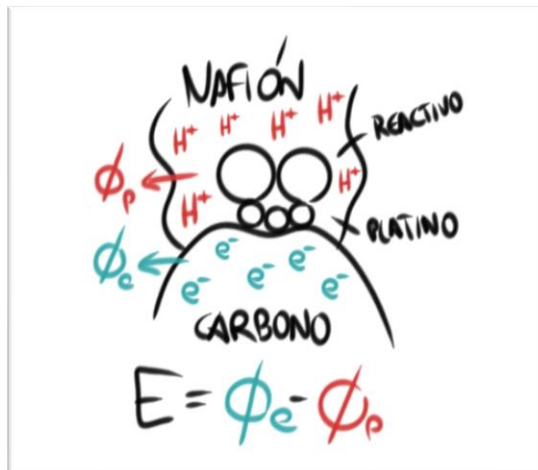


Figura 10: Potenciales de fase en torno a una zona activa de reacción.

Donde en la ecuación (2-4):

- α : es el coeficiente de transferencia de carga de la reacción. La barrera energética total de una reacción electroquímica viene dada en función de dos contribuciones:

$$\Delta G = \Delta G_{ac} \pm \alpha_{Ox/Red} E \quad (2-7)$$

Donde ΔG_{ac} es la energía libre correspondiente al punto en el que se encuentra el compuesto activo (coordenada de máxima energía en una reacción) y E es el potencial. El coeficiente de transferencia, por tanto, da una idea de la proporción en la que aumenta (o disminuye) el salto total energético de una reacción electroquímica varía el potencial de la misma (Figura 11).

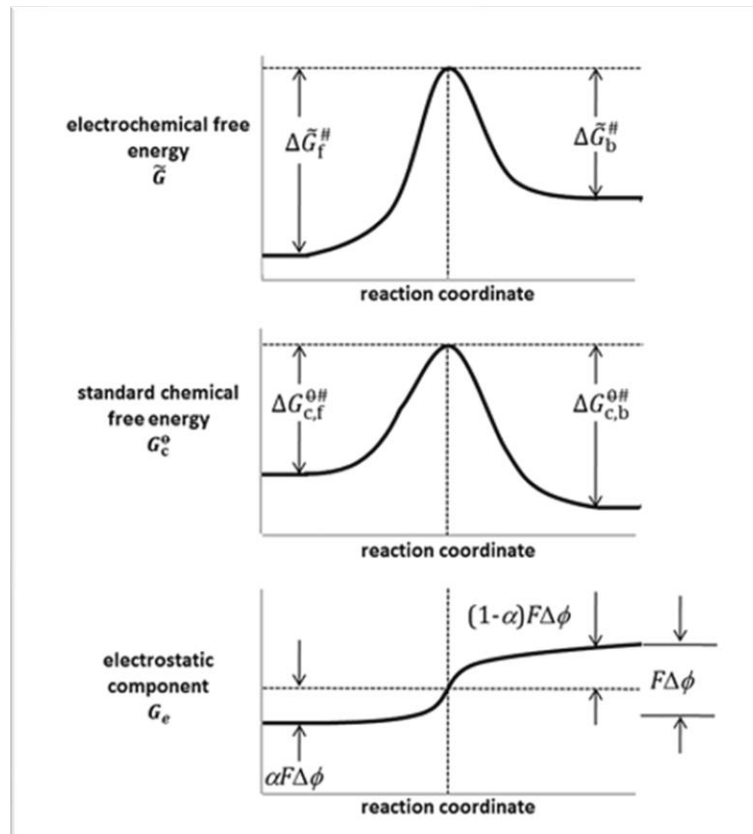


Figura 11: (de arriba a abajo) Energía libre total (electroquímica), energía química estándar y componente electrostático respectivamente, en función de la coordenada de reacción [19].

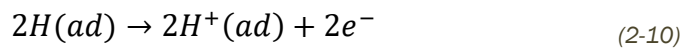
- i_0 : Tasa intrínseca de reacción, conocida también como densidad de corriente de intercambio, medida a una determinada presión parcial de referencia P_{H_2/O_2}^{ref} . Representa la corriente intrínseca de cada uno de los electrodos cuando éstos se encuentran en su potencial de equilibrio y

no existe corriente neta a través del electrolito. A mayor densidad de corriente de intercambio la corriente neta producida será mayor para un mismo valor de sobrepotencial o, lo que es lo mismo: para una mayor densidad de corriente las pérdidas por activación serán menores. Su valor depende de la composición y microestructura del electrodo, así como de la energía de activación requerida para la reacción.

2.4.2. HOR y ORR

En el caso de la reacción de oxidación del hidrogeno (HOR) en el ánodo, su energía de activación es baja, y la tasa de reacción intrínseca (o corriente de intercambio) es alta, varios órdenes superior que la de la ORR. Esto hace que las pérdidas por activación sean lo suficientemente pequeñas como para ser despreciables respecto a las del cátodo. Aun así, el estudio de la HOR es de gran valor para comprender los fenómenos de adsorción en los distintos catalizadores, así como el comportamiento ante la presencia de ciertos contaminantes en el gas de suministro, como puede ser el caso del CO.

De esta manera, el inicio de la reacción tiene lugar con la adsorción de la molécula de hidrógeno (2-8). Una vez la molécula de hidrógeno se ha adsorbido en el catalizador, los pasos siguientes son el de disociación en hidrógeno monoatómico (2-9) y el de descomposición del átomo (2-10). El paso final es el de desorción y transporte de esos protones (2-11).



En función de la configuración espacial de los enlaces platino-hidrógeno y de su energía de adsorción los pasos de disociación, descomposición y desorción podrán seguir mecanismos diferentes, y su estudio será de gran importancia para conocer los diferentes parámetros de reacción.

Para el caso de la reacción de reducción del oxígeno (ORR), tanto la cinética como los mecanismos de reacción son más complicados y desconocidos. Esta reacción parece presentar mayores energías de activación, así como menores corrientes de intercambio por lo que las pérdidas provocadas por la activación en el cátodo serán las más significativas.

Además, cuando se trabaja en potenciales superiores a 0.8V tiene lugar una reacción de oxidación del platino. Esta reacción, aparte de modificar la microestructura de las partículas hace que tanto los parámetros energéticos como los cinéticos se vean perjudicados, ya que, por un lado, el número de sitios activos disminuye debido a esas zonas de óxido de platino y, por otro, la energía de activación aumenta debido al propio fenómeno de oxidación.

En lo que respecta a los mecanismos de reacción, la bibliografía hace mención del desconocimiento de los procesos exactos que tienen lugar ([19] J. Zhang, 2008), aunque si se habla de la influencia en los mismos de variables como el tipo de enlace que se crea con el platino y la energía de adsorción del mismo, la estabilidad de los compuestos intermedios a diferentes potenciales y el orden en el que tienen lugar los pasos intermedios de disociación y transferencia de carga. De esta manera, los dos modelos de reacción principales serían (Figura 12):

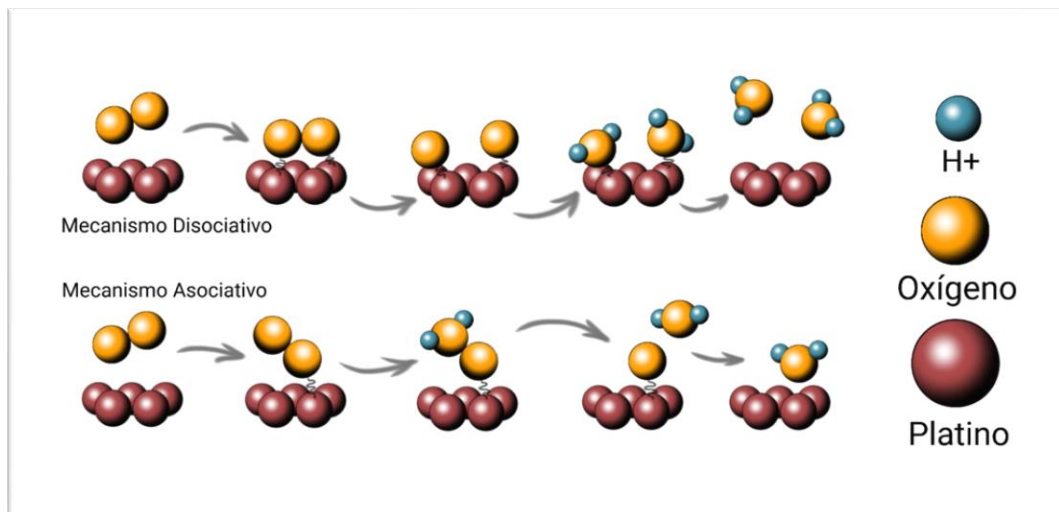
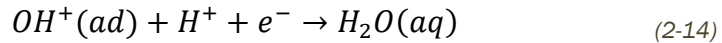
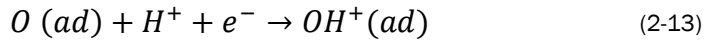


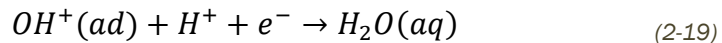
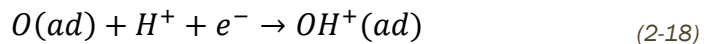
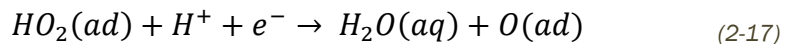
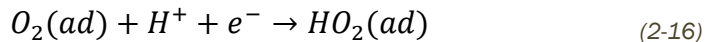
Figura 12: Mecanismos de la ORR.

Mecanismo disociativo: Considera que la adsorción del oxígeno diatómico se produce en un enlace tan energético que es capaz de disociar la molécula

rápidamente (2-12). Después de la disociación llegaría la transferencia de los electrones y los protones ((2-13) y (2-14)):



Mecanismo asociativo: este mecanismo asume que el primer paso de transferencia de carga sucede antes que el de disociación ((2-15) y(2-16)). Esto puede ser debido a que el enlace del oxígeno con el platino no es lo suficientemente fuerte como para romper el enlace molecular, lo que provoca que se forme un compuesto intermedio unido a la superficie catalítica, el HO₂. Con la llegada del segundo paso de transferencia de carga (2-17), este compuesto pasaría a formar agua, dejando un único átomo de oxígeno adsorbido en la superficie, el cual tomaría el camino disociativo con el siguiente paso de transferencia de carga ((2-18) y (2-19)).



La existencia de estos dos mecanismos de reacción en diferentes rangos de potencial (o intensidad) explicaría las evidencias experimentales, en las cuales el diagrama de Tafel está dividido en dos zonas con dos pendientes diferentes (Figura 13).

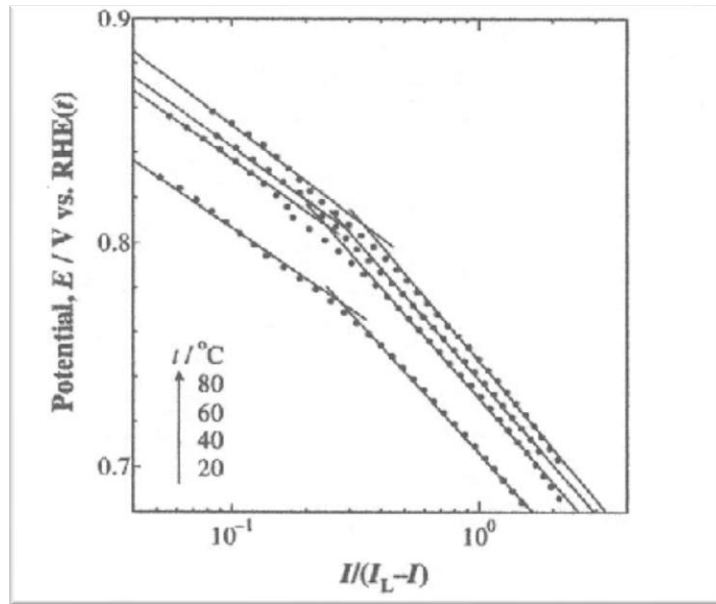


Figura 13: Representación de Tafel en la que se aprecia que, a altas densidades de corriente, el mecanismo de reacción cambia y el potencial de la pila decae de manera más rápida. [19]

2.4.3. Microestructura de las CL

Una vez mencionada brevemente la teoría sobre las vías de reacción, la cual depende fuertemente de los fenómenos a escala atómica, es conveniente finalizar con una pequeña descripción de los aspectos estructurales de las capas catalíticas que hay que tener en cuenta como base para la optimización del funcionamiento de una pila.

Una capa catalítica bien diseñada (y fabricada) generará pocas pérdidas por transporte y altos niveles de utilización del platino, así como una microestructura duradera con el paso de los ciclos. Aun así, no existe una estructura óptima, sino que el diseño que produzca el mejor desempeño depende de la aplicación, las condiciones de operación y del rango de voltaje común de funcionamiento, entre muchas otras cosas.

La manera más directa de caracterizar el nivel de actividad de un electrodo es la ECSA, o área específica electroquímica. Ésta indica la cantidad de superficie que es accesible a los reactantes por unidad de área y carga (masa) de catalizador. Esta densidad superficial será mayor en cuanto más pequeñas sean las partículas de platino y, por tanto, mayor sea su grado de dispersión en el electrodo. Cualquier fenómeno no deseable, como el bloqueo de las zonas

activas con agua líquida ('flooding' o encharcamiento), el secado de la fase ionomérica que las rodea o la corrosión del propio platino hará disminuir este parámetro, minorando el nivel de actividad electroquímica.

La distribución de poros (Figura 14) consecuencia del proceso de deposición también es un aspecto a tener en cuenta. Es importante tener un equilibrio

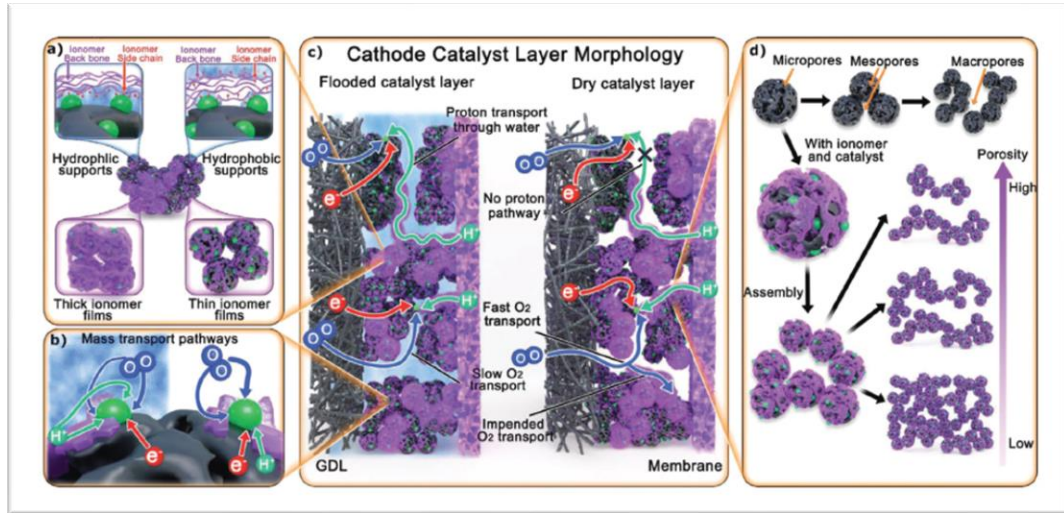


Figura 14: a) Comparación de la morfología del recubrimiento de PFSA. b) Vías de transporte en función del escenario. c) Electrodo encharcado vs. electrodo seco. d) Porosidad y distribución de poros. [15]

entre el grado de porosidad (fracción volumétrica de poro respecto al volumen total del medio poroso) y la distribución del tamaño de los poros. Esto se debe a que, por un lado, el tamaño de poro condiciona la accesibilidad (Figura 16) de los reactivos (mayor en poros grandes y abiertos). Por otro lado, el nivel de recubrimiento de la capa de ionómero no parece llegar a los poros pequeños y menos accesibles, los cuales requieren de la existencia de agua líquida para el suministro de protones.

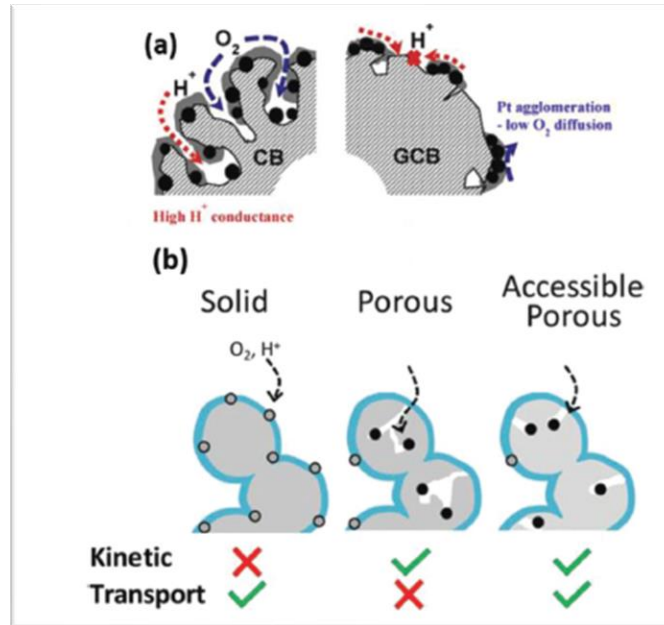


Figura 15: Comparación del transporte de carga y masa para diferentes configuraciones. [15]

El grado de porosidad es determinante en lo que se refiere a las pérdidas por transporte de masa, pues un grado de porosidad alto facilita la difusión de los reactivos. Por el contrario, si la porosidad es demasiado alta las pérdidas óhmicas pueden disminuir los efectos positivos, al reducir el desempeño de la pila a medias y altas densidades de corriente. Finalmente, otro aspecto a tener en cuenta a la hora de definir la porosidad y la distribución del tamaño de poro será la gestión del agua, ya que es vital tener en cuenta la presencia y evacuación del agua líquida generada en la reacción catódica. Algo parecido sucede con el espesor total de la capa, pues, de nuevo aparecen efectos contrarios, ya que a mayores espesores tendremos mayor superficie activa, pero mayores pérdidas por transporte de carga y masa.

2.5. FASE DE NAFIÓN

La fase co-polimérica de una pila tipo PEM tiene la función de electrolito, es decir, la de transportar los iones desde el ánodo hasta el cátodo. Esta fase está presente tanto en la membrana como en el recubrimiento aplicado sobre ambas capas catalíticas, el cual sirve como ‘conexión protónica’ entre electrodos y electrolito.

El copolímero más usado en pilas de combustible tipo PEM es el PFSA, ácido perfluorosulfónico o, llamado por su nombre comercial, Nafión. Como su nombre indica, se trata de un copolímero formado por grupos ionómeros de ácido perfluorosulfónico (PFSA) ligados a cadenas poliméricas de politetrafluoroetileno (PTFE) (Figura 16).

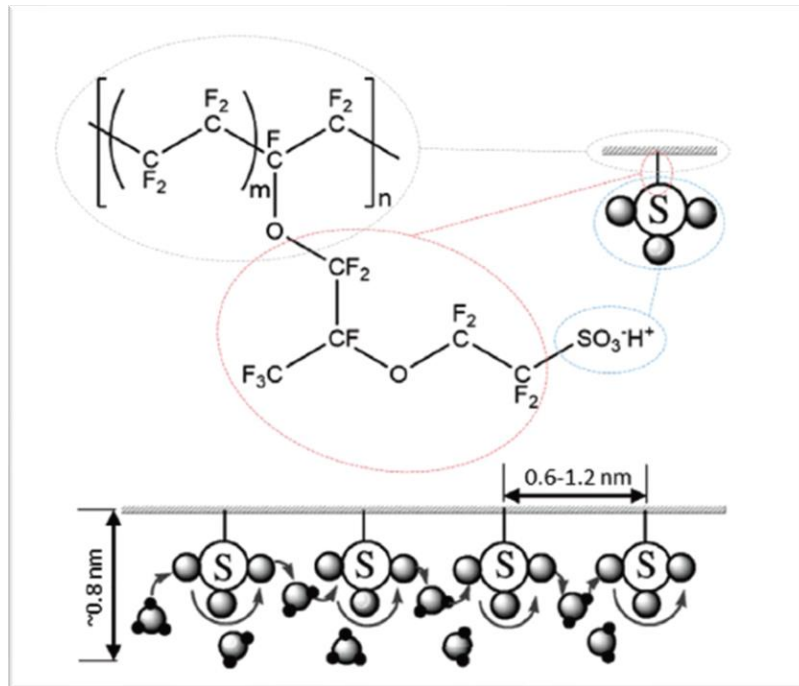


Figura 16: Estructura y escala de una molécula de Nafión. [15]

Su uso tan extendido en la industria de pilas PEM se debe a sus buenas propiedades como conductor protónico y a su gran estabilidad mecánica y química a altos voltajes y temperaturas de hasta 90°C ([14] Springer et al., 1991). La membrana adquiere su función como conductor protónico gracias a dos mecanismos de transporte internos:

- El mecanismo vehicular, (flechas azules en la Figura 18) en el que los protones hidratados unidos a moléculas de agua se desplazan entre los radicales sulfónicos.

- Mecanismo de Grotthuss, (flechas rosas en la Figura 18) en el cual los protones van ‘saltando’ a través de estructuras (o clústeres) internas que se forman cuando el Nafión está hidratado.

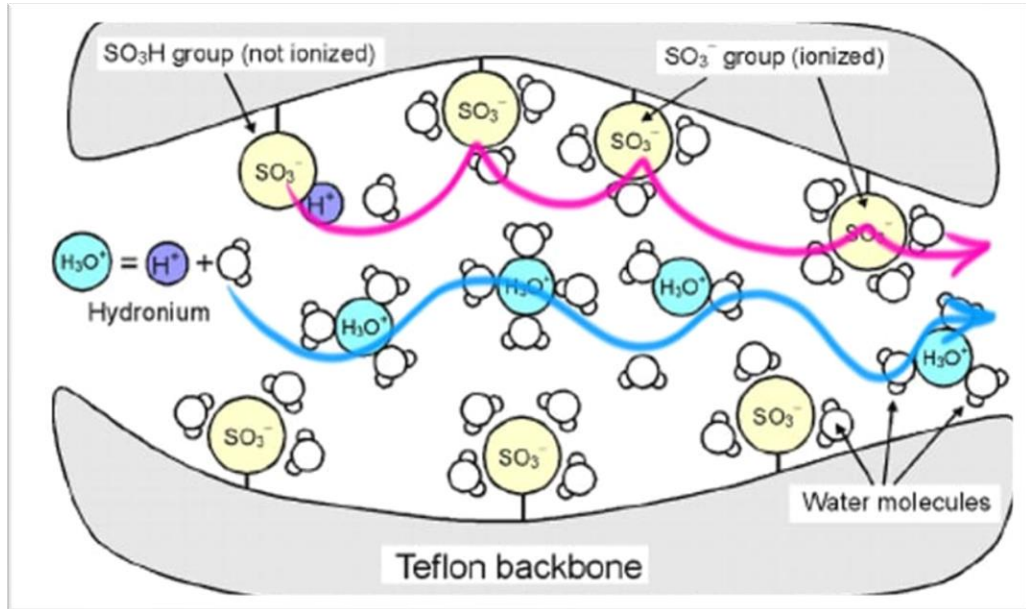


Figura 18: Mecanismos de transporte protónico en la membrana

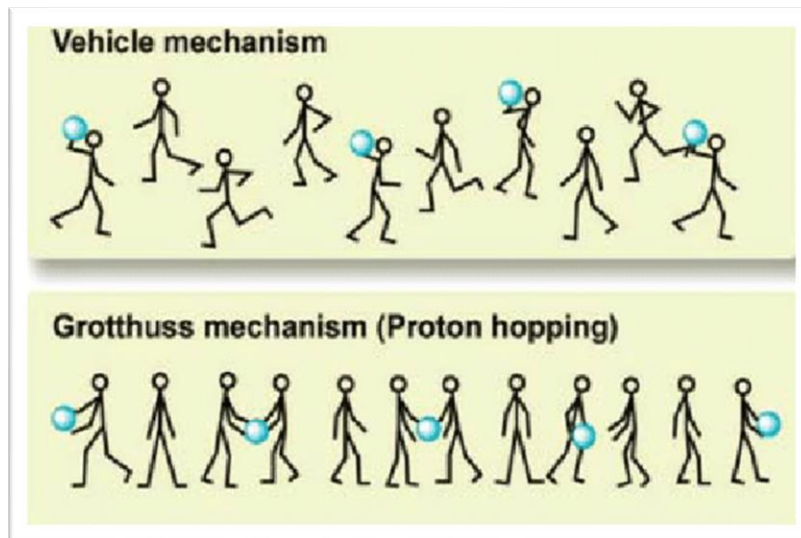


Figura 17: Símil visual de ambos mecanismos de transporte.

De esta manera, el peso específico de ionómero (masa de membrana seca por mol de SO_3^-) y su morfología interna (muy condicionada por el nivel de hidratación) dictan el número y estructura de los radicales disponibles y, por tanto, sus habilidades como conductor protónico.

Como ya se ha mencionado, las propiedades conductoras de una membrana son muy dependientes de la presencia de agua dentro de la misma. Esto se debe a que, en su interior, parecen formarse canales de aspecto ramificado en la dirección normal a la superficie, los cuales sirven de medio de transporte para los protones.

Las diferentes teorías no terminan de definir al completo la morfología de estos canales en la membrana, y tampoco está completamente conocida la estructura del Nafión cuando se encuentra compactado en espesores nanométricos (como es el caso del Nafión disperso en las CL). Aun así, la bibliografía ([15] Suter et al., 2021) se pone de acuerdo en que su estructura, su interacción con el agua y, finalmente, su conductividad protónica varía en función del régimen de espesor en el que se encuentre.

Esta transición se explica con la existencia de una región ‘laminada’ de espesor fino en la que las cadenas principales se orientarían en la dirección de la

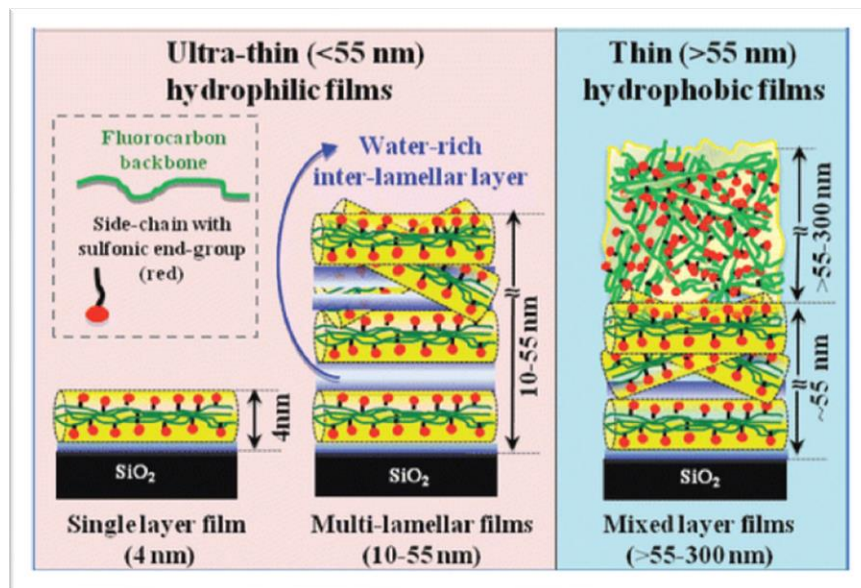


Figura 19: Transición de la morfología del PFSA en distintos regímenes de espesor. [15]

superficie, dejando expuestos los radicales de SO₃⁻. Estos radicales, junto con las cadenas poliméricas principales, formarían una serie de ‘láminas’ sobre la superficie, las cuales estarían más alejadas en cuanto mayor fuese el contenido de agua (lo que explicaría el aumento de volumen del Nafión al hidratarse). La orientación de los radicales le daría al Nafión propiedades

hidrofílicas a nivel local. Por contraposición, en el Nafión ‘no superficial’ predominaría una fase polimérica (con escasos grupos sulfónicos) de cadenas entrelazadas que presentaría propiedades hidrofóbicas (Figura 19).

Esto hace que, a nivel macroscópico, el Nafión se perciba como un material polimérico cuya red interna de canales hidrofílicos interactúa con el agua, absorbiéndola y usándola para conducir protones. Como se verá en el siguiente apartado, la hidratación apropiada de la fase ionomérica será un asunto crucial y complejo que dependerá del diseño y condiciones de operación de la pila.

2.6. GESTIÓN DEL AGUA

La gestión del agua juega un papel muy importante en el funcionamiento de una pila PEM, en la que ésta se podrá encontrar en tres fases diferentes:

- Fase vapor: el vapor de agua puede entrar en la pila por medio del contenido de humedad de las corrientes de alimentación. Cierta cantidad de humedad será conveniente para mantener una hidratación uniforme en la membrana.
- Fase líquida: cuando el agua producida en los sitios de reacción del cátodo alcanza la saturación comienza a condensar, formando una neblina formada por gas saturado y pequeñas gotas de agua. Esta saturación de agua líquida en los poros es beneficiosa en pequeñas cantidades, pues ayuda a mantener la fase de Nafión hidratada, garantizando una buena conductividad protónica. En cambio, si la fracción de poros ocupados por agua líquida empieza a aumentar considerablemente, el transporte de reactivos hacia las zonas activas se verá reducido, limitando la corriente máxima que será capaz de dar la pila.
- Fase disuelta: se considera fase disuelta al agua contenida dentro de la estructura de la fase de ionómero. La manera más común de medirla es con la cantidad de moléculas de agua por cada molécula de SO_3^- .

2.6.1. Hidratación del Nafión

Para mantener correctamente hidratados tanto la propia membrana como el recubrimiento de PFSA de las capas catalíticas hay que tener en cuenta los mecanismos de transporte que tienen lugar dentro de esta fase.

Por un lado, como se vio en el apartado anterior, parte de los protones que se conducen desde el ánodo hasta el cátodo arrastran cierta cantidad de moléculas de agua (transporte vehicular, Figura 18), lo cual se denomina arrastre electro-osmótico.

Por otro lado, tanto el agua desplazada de ánodo a cátodo por arrastre electro-osmótico como el agua formada en la ORR del cátodo crean un gradiente de humedad, el cual provoca que se forme un flujo difusivo en sentido contrario a la corriente protónica, es decir, de cátodo a ánodo. Este mecanismo se llama back-diffusion (o difusión reversa), y se encarga de equilibrar el contenido de agua de la membrana a lo largo de la misma (Figura 20).

También existirá cierto transporte interno de agua debido a otros dos efectos más, que son la permeación hidráulica (por gradiente de presión capilar) y el arrastre termo-osmótico (por gradiente de temperatura), los cuales normalmente adquieren valores suficientemente bajos como para no ser tenidos en cuenta en el presente modelo.

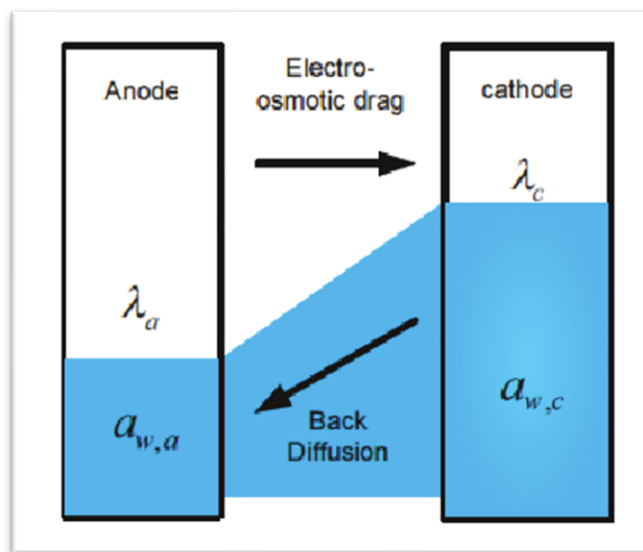


Figura 20: Transporte de agua disuelta y reparto de la humedad del ionómero, medida con su coeficiente de actividad.

Cuando la pila trabaja a altas densidades de corriente es posible que los efectos de back-diffusion no sean capaces de compensar los del arrastre electro-osmótico, y la membrana de la parte anódica comience a secarse. Esto es altamente no deseable, pues acelera la degradación del Nafión, especialmente a temperaturas cercanas a los 80-90°C, formando agujeros o pinos que disminuirán considerablemente sus propiedades conductoras además de permitir el crossover de reactivos.

Para obtener un funcionamiento óptimo se debe escoger, para el rango de funcionamiento de diseño, una membrana con un bajo arrastre electro-osmótico y un coeficiente de difusión alto. En todas las aplicaciones en las que es posible, se opta también por humidificar la corriente de entrada del ánodo con el objetivo de suministrar humedad en el lado de la pila que mayor tendencia tiene a secarse. Otra manera común de intentar equilibrar ese nivel de hidratación es el uso de pequeños espesores de membrana en los que los gradientes de humedad son menores y los diferentes flujos se compensan con más facilidad.

2.6.2. Generación de agua líquida. 'Flooding'

El agua que se crea en el cátodo se encuentra inicialmente en fase disuelta con el ionómero. En función de la relación entre la humedad de la mezcla de gases y la humedad de la membrana se produce intercambio entre estas fases disuelta y vapor. Cuando el contenido de vapor alcanza el límite de saturación, todo ese agua generada empieza a condensar, formando gotas repartidas por los poros del electrodo. Esas gotas hidratan el recubrimiento ionomérico de las CL, además de reforzar la conducción de protones en los pequeños poros donde no hay ionómero. Si la tasa de evacuación de agua es menor que la tasa de formación, la fracción de poros ocupados por agua líquida comenzará a aumentar, obstruyendo los poros más grandes por donde circulan los reactivos e impidiendo su paso. Esto, además de bloquear de manera directa algunos de los sitios activos, reduce considerablemente la difusividad de los gases, provocando que la densidad de corriente limitante (la máxima a la que se puede seguir alimentando reactivos) se alcance mucho antes.

Para conseguir evacuar el agua líquida se necesita crear cierta distribución de poros a lo largo de todo el electrodo, pues ésta se transporta principalmente debido a la presión capilar originada por el efecto de la tensión superficial. La manera más común de facilitar la evacuación del agua líquida es incorporar un medio microporoso y altamente hidrofóbico. Estos medios son las MPL, las cuales suelen estar recubiertas de PTFE, el compuesto polimérico hidrofóbico de las cadenas principales del Nafión, cuya porosidad y tamaño de poro favorecen la succión de esa agua fuera de las zonas activas.

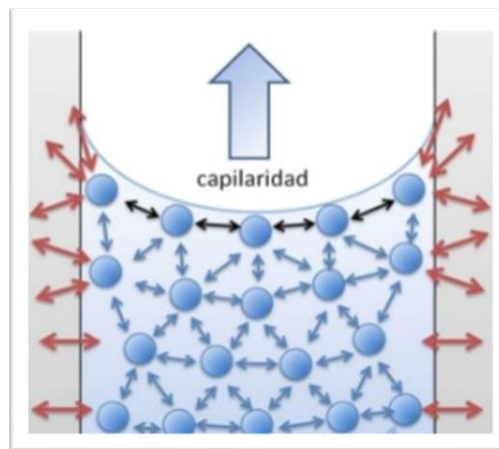


Figura 21: Efecto de capilaridad.

Una vez las gotas de agua llegan a las GDL se encuentran su siguiente obstáculo: la interfaz con las placas bipolares. Allí donde hay contacto entre ambas, esto es, en las zonas de ‘costilla’, el agua se encuentra con un impedimento para salir hacia los canales, por lo que alrededor estas zonas se empieza a acumular agua líquida. La expulsión de esas gotas de agua se consigue diseñando el flujo en los canales de manera que se mantenga una distribución de velocidades a lo ancho de la superficie del electrodo suficiente para favorecer el arrastre dinámico en esta interfaz.

3. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

3.1. HIPÓTESIS Y CONSIDERACIONES

Para la elaboración del modelo se ha procurado, por tanto, escoger una serie de hipótesis y consideraciones que no distasen demasiado de la realidad a la vez que facilitasen la implementación y redujesen sus tiempos de cálculo:

- Unidimensional: Se resolverán las ecuaciones únicamente en una porción diferencial de área de la pila, centrándose en los fenómenos de reacción y transporte en la dirección longitudinal de la misma.

La principal ventaja es el ahorro computacional debido a la reducción considerable del número de elementos de malla en los cuales se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales, además de la simplificación de dichas ecuaciones.

Por contraposición, se pierde una gran parte de la resolución respecto al comportamiento de una pila real, pues se obvian todos los fenómenos de transporte en la dirección del plano de la membrana, así como la distribución superficial de las distintas variables.

- Estacionario: Se desprecia la variación temporal de los diferentes fenómenos de transporte y reacción, suponiendo que, para cada punto de voltaje e intensidad, se mantienen las condiciones de funcionamiento el tiempo suficiente como para que el sistema alcance un régimen estable.

Esta aproximación facilita la obtención de curvas de polarización y distribuciones de variables, así como la realización de estudios paramétricos de manera rápida, a costa de perder la capacidad de modelar de manera precisa procesos de arranque y detención o fenómenos como el secado de la membrana o el 'flooding'.

- Isothermo: Debido a la pequeña variación de temperatura existente en la dirección normal de una única MEA ([16] Vetter & Schumacher, 2019), se ha decidido obviar el transporte de calor, imponiendo una temperatura de operación constante en toda la celda.

- Isobárico: Dado que las pérdidas de carga dentro de los medios porosos de los electrodos son bajas (del orden de milibares), otra aproximación razonable es la de considerar la presión constante para cada electrodo.
- Trifásico: Se considera la existencia de agua en sus tres fases (líquida, vapor y disuelta en Naftión).
- La membrana transporta únicamente agua en fase disuelta y iones hidroxilos, considerándose impermeable al resto de componentes (oxígeno, hidrógeno y agua en fase líquida y vapor).
- La temperatura de los reactantes y productos se asume igual a la temperatura del medio en el que se encuentren, es decir, a la temperatura de operación de la celda.
- Se considera la hipótesis de gas ideal.
- Tanto los potenciales reversibles de la pila como las propiedades físicas de sus componentes (conductividad eléctrica, tamaño de poro, ángulo de contacto, etc.) se consideran invariables con la temperatura para el rango común de operación.
- El agua de la reacción catódica se produce en fase acuosa, es decir, en fase disuelta con el ionómero.

3.2. VARIABLES DEL MODELO

Como se desarrollará más adelante, (3.4), el modelo resultará en un total de 7 ecuaciones diferenciales de segundo orden, que serán las ecuaciones de conservación de cada una de las variables. Dentro de cada una de estas ecuaciones de conservación existe un término de transporte, el cual relaciona el gradiente espacial de las variables con su flujo. Esto es equivalente a resolver un sistema de 14 ecuaciones diferenciales de primer orden, formado por 7 ecuaciones de conservación y otras 7 de transporte, donde se obtendrá:

- Potencial y flujo electrónicos: hacen referencia al potencial de la fase conductora de electrones, así como a la densidad de corriente eléctrica, respectivamente.
- Potencial y flujo protónicos: análogo al anterior, pero para el transporte y conservación de protones.

- Fracción molar y flujo de reactivos: se calcula la fracción molar de oxígeno e hidrógeno en cada uno de los puntos de la malla, así como su flujo molar.
- Fracción molar y flujo de vapor: análogo a los anteriores, hace referencia a la fracción molar y flujo del agua en fase vapor presente en la mezcla de gases.
- Agua en fase disuelta: se calculan tanto la cantidad de agua presente en la fase membrana como su flujo dentro de la misma.
- Saturación de los poros y flujo de agua líquida: el agua líquida se computa en función del volumen que ocupa dentro de los medios porosos, calculando su transporte como el número de moles por unidad de tiempo y superficie.

3.3. DOMINIO COMPUTACIONAL

El dominio computacional sobre el que se resolverá el conjunto de ecuaciones es un diferencial de superficie extruido a lo largo de la dirección normal a los electrodos. Esta ‘línea recta’ estará dividida en siete dominios, correspondientes a las siete zonas diferenciadas de una pila de combustible (GDL, MPL y CL de ambos electrodos y membrana).

En cada uno de estos subdominios tendrán lugar diferentes procesos de transporte y reacción, por lo que en cada uno de ellos se resolverá un set de ecuaciones diferente (Figura 22):

	A.GDL	A.MPL	A.CL	PEM	C.CL	C.MPL	C.GDL
ϕ_e							
ϕ_p							
X_O2							
X_H2							
X_H2O							
λ							
S							

Figura 22: Subdominios (marcados en dorado) en los que se resuelve cada una de las ecuaciones de conservación.

- Los electrones generados en el ánodo se desplazan desde la ACL hacia la placa terminal del ánodo, recorren todo el circuito externo y regresan

por la placa terminal del cátodo hacia la CCL, moviéndose a través de toda la fase sólida conductora de los medios porosos, pero no a través de la PEM, medio en el cual no se resuelve el potencial electrónico.

- De manera complementaria, los protones generados en la oxidación del hidrógeno se transportan por la fase ionómero desde la ACL hasta la CCL, atravesando la membrana. Es por eso por lo que no será necesaria su resolución en el resto de los medios porosos.
- Los transportes de reactivos gaseosos, así como el agua en fase vapor se computan en los medios porosos correspondientes de ánodo y cátodo y no en la membrana, la cual actúa de pared para los mismos.
- Dado que la fase de agua disuelta solo existe cuando las moléculas de agua entran en contacto con los radicales libres del Nafión, la presencia de la misma solo se tendrá en cuenta allí donde tengamos fase ionómero; es decir: en las zonas catalíticas de ánodo y cátodo, así como en la membrana.
- Por último, el agua líquida, medida por su nivel de saturación respecto a los poros libres de los medios difusivos, se resolverá en todos los subdominios excepto en la PEM, si bien es cierto que su presencia será mucho mayor en el cátodo, pues es allí donde tiene lugar la reacción de reducción de O_2 en H_2O .

3.4. ECUACIONES DE COMPORTAMIENTO

3.4.1. Transporte de carga (H^+ y e^-)

El transporte de protones y electrones estará gobernado por la siguiente ecuación de conservación:

$$\nabla j_e = S_e \quad (3-1)$$

Que nos dice que el computo de los flujos entrantes y salientes en el volumen de control será igual a los términos de generación y destrucción, donde ∇j_e representa el gradiente de flujo electrónico en la dirección longitudinal y S_e alude a los términos fuente y sumidero de electrones en ambos electrodos.

La variación del flujo electrónico por unidad de superficie (densidad de corriente) sigue la ley de Ohm, expresada como:

$$j_e = -\sigma_e \nabla \phi_e \quad (3-2)$$

Donde σ_e representa la conductividad eléctrica del medio de transporte y $\nabla \phi_e$ representa el gradiente espacial de potencial electrónico. La conductividad eléctrica de los medios porosos es un dato experimental, normalmente proporcionado por el fabricante. También existe una resistencia eléctrica adicional, correspondiente a la resistencia de contacto entre las placas bipolares y las GDL. Basándose en el trabajo de ([21] Zhang et al., 2006), se ha modelado como una resistencia extra que se suma a la del medio, la cual se calcula como:

$$R_{BP_{GDL}} = \beta_4 \frac{R_{contacto} \delta_{GDL}}{A_{contacto}} \quad (3-3)$$

Donde $A_{contacto}$ hace referencia al área de electrodo en contacto con la placa bipolar, esto es, el área de costilla de los canales. β_4 es un coeficiente de ajuste que tiene en cuenta el material y acabado superficial de las placas bipolares. $R_{contacto}$ se calcula con la siguiente correlación experimental:

$$R_{contacto} = 2.2163 + \frac{3.5306}{P_{contacto}} \quad (3-4)$$

$P_{contacto}$ es la presión que recibe el área en contacto con las GDL. Esta presión dependerá de la presión de apriete, así como del área sobre el cual se haya ejercida esa presión durante el montaje:

$$P_{apriete} A_{apriete} = P_{contacto} A_{contacto} \quad (3-5)$$

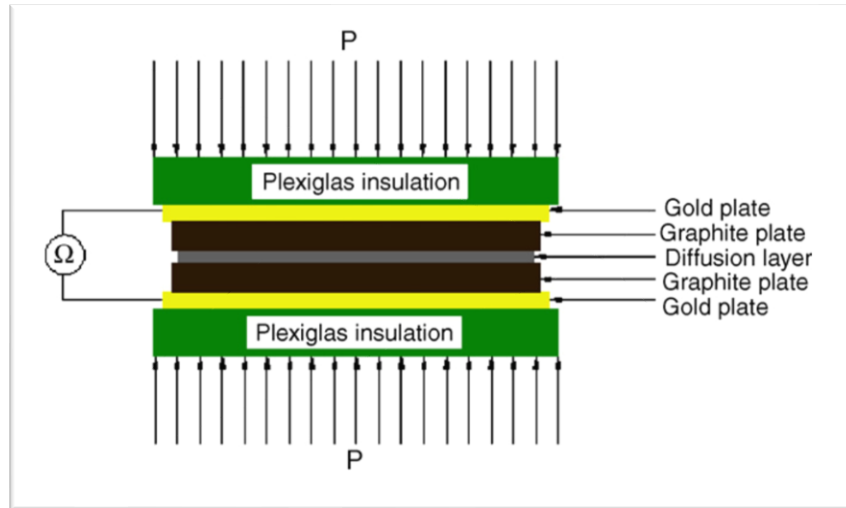


Figura 23: Configuración experimental para la medida de la resistencia de contacto [21].

De manera análoga para el potencial protónico:

$$\nabla j_p = S_p \quad (3-6)$$

$$j_p = -\sigma_p \nabla \phi_p \quad (3-7)$$

En este caso, la conductividad de la fase membrana no es un dato experimental, sino que varía con el nivel de hidratación de la misma, y se calcula con la correlación en ([14] Springer et al., 1991):

$$\sigma_p = \chi_{ion}^{1.5} (0.5139\lambda - 0.326) \exp\left(\frac{20 * 10^3}{R} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (3-8)$$

Donde $\chi_{ion}^{1.5}$ es una corrección de la fracción volumétrica de Nafion presente en las CL's (en la propia membrana se asume que esa fracción es igual a 1), cuyo cálculo se describe en el apartado 3.4.2.

Los términos fuente de las ecuaciones (3-1) y (3-6) se computan únicamente en las capas catalíticas de ánodo y cátodo, y hacen referencia a la densidad de corriente generada en las reacciones que allí tienen lugar. El convenio de signos es tal que una corriente positiva corresponde a una fuente de carga positiva, es decir, que allí donde se estén generando protones (zona catalítica del ánodo) tendremos que $S_p = +i (> 0)$. Procediendo de igual manera para el resto de los casos:

$$S_e = \begin{cases} -i_a (< 0) \text{ en ACL} \\ +i_c (> 0) \text{ en CCL} \end{cases} \quad (3-9)$$

$$S_p = \begin{cases} +i_a (> 0) \text{ en ACL} \\ -i_c (< 0) \text{ en CCL} \end{cases} \quad (3-10)$$

La relación entre el sobrepotencial de activación η_{act} y la tasa de reacción i está plasmada en la ecuación de Bulter-Volmer anteriormente vista, la cual adquiere la siguiente forma para ánodo y cátodo, respectivamente:

$$i_a = i_{0,a} a_a^{ef} (1-s) \left(\frac{X_{H_2} P_a}{P_{H_2}^{ref}} \right)^y \left[\exp\left(\frac{F\alpha_a}{RT} \eta_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{F(n-\alpha_a)}{RT} \eta_{act,a}\right) \right] \quad (3-11)$$

$$i_c = i_{0,c} a_c^{ef} (1-s) \left(\frac{X_{O_2} P_c}{P_{O_2}^{ref}} \right)^y \left[\exp\left(-\frac{F\alpha_c}{RT} \eta_{act,c}\right) - \exp\left(\frac{F(n-\alpha_c)}{RT} \eta_{act,c}\right) \right] \quad (3-12)$$

La densidad de corriente de intercambio i_0 se calcula con una corrección de Arrhenius respecto a un valor de referencia, que puede ser estimado u obtenido por medición experimental:

$$i_{0,a/c} = i_{0,a/c}^{ref} \exp\left(\frac{E_{act,a/c}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right) \quad (3-13)$$

- Área activa efectiva $a_{a/c}^{ef}$, hace referencia a la superficie activa disponible por unidad de área de electrodo. Se expresa en función del área específica electroquímicamente activa por unidad de carga de platino (ECSA) multiplicado por la carga total de platino del electrodo, todo ello minorado por un coeficiente que hace referencia a la utilización real de esta superficie. Este último coeficiente se utilizará como parámetro de ajuste de la actividad electroquímica del modelo.

$$a^{ef} = L_{Pt} a_{ECSA} \beta_1 \quad (3-14)$$

- Los dos siguientes términos hacen referencia a la disminución de la tasa de reacción ante dos efectos:
 - o La disminución de los sitios activos cuando aparecen gotas de agua líquida bloqueando las zonas activas $(1 - s)$.

- o La disminución de la concentración de reactivos respecto a una referencia, especialmente notable cuando las densidades de corriente son altas y la difusión de las especies no es lo suficiente veloz para alimentar esa tasa de reacción $\left(\frac{X_{O_2}P_c}{P_{O_2}^{ref}}\right)^{\gamma}$.

- Los términos dentro de las exponenciales hacen referencia a la parte termodinámica de la reacción. De esta manera, cuando el potencial local sea diferente al reversible (3-15) la reacción de equilibrio se desplaza en un sentido o en otro, en una proporción dictada por el coeficiente de transferencia de carga, α . Finalmente, n es el número de electrones que se intercambian en el paso más determinante (el más lento) de las reacciones parciales.

Por último, el sobrepotencial de activación, como se ha indicado antes, vendrá dado por la diferencia de potencial de fase (diferencia de potencial galvánico) respecto al potencial de equilibrio, esto es:

$$\eta_{act} = \Delta\phi - \Delta\phi_0 \quad (3-15)$$

Donde el potencial de equilibrio en cada electrodo es:

$$\Delta\phi_0 = \begin{cases} E_{0,HOR} - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{X_{H_2}P_c}{P_{H_2}^{ref}}\right) & \text{en ACL} \\ E_{0,ORR} + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{X_{O_2}P_c}{P_{O_2}^{ref}}\right) & \text{en CCL} \end{cases} \quad (3-16)$$

Siendo E_0 0V para la HOR y 1.23V para la ORR. El potencial de fase, como se explicó anteriormente, es la diferencia entre el potencial de la fase sólida y el de la fase membrana, esto es:

$$\Delta\phi = \phi_e - \phi_p \quad (3-17)$$

Obsérvese que, de nuevo, cuando la pila alcance altas densidades de corriente, la insuficiente velocidad de difusión hará que la presión parcial de los reactivos caiga en (3-16), siendo otra causa más del aumento de las pérdidas de potencial.

3.4.2. Transporte de reactivos (H₂ y O₂)

El transporte de los reactivos en fase gaseosa se puede considerar dominado principalmente por la difusión debida a la existencia de un gradiente de concentraciones. De esta manera, las ecuaciones de conservación y transporte serán:

$$\nabla j_i = S_i \quad (3-18)$$

$$j_i = -C_{a/c} D_i \nabla \chi_i \quad (3-19)$$

Donde *i* hace referencia al reactivo en cuestión: hidrógeno en ánodo y oxígeno en cátodo. $C_{a/c}$ representa la concentración molar total de la mezcla, obtenida mediante la ecuación de los gases ideales:

$$C_{a/c} = \frac{P_{a/c}}{RT} \quad (3-20)$$

Por otro lado, D_i es el coeficiente de difusión efectivo. Lo más apropiado para este tipo de problemas sería incorporar un modelo de difusión multicomponente, pero, con el objetivo de mantener la sencillez del modelo, se ha optado por escoger una combinación de dos mecanismos de difusión:

- Por un lado, se ha empleado la aproximación de solución diluida, la cual tiene en cuenta las interacciones entre moléculas suponiendo que el resto de las especies se encuentran en bajas concentraciones ([7] He et al., 2020). Este es el denominado mecanismo de difusión molecular. De esta manera, se parte de una difusividad de referencia obtenida por métodos experimentales, la cual se corrige con la presión y con la temperatura. La expresión para este mecanismo es:

$$D_i^{mol} = D_i^{ref} \left(\frac{T}{333.15} \right)^{1.5} \frac{101325}{P} \quad (3-21)$$

- Por otro, se tiene también en cuenta las interacciones de las moléculas con las paredes del medio poroso. Este mecanismo se denomina ‘difusión de Knudsen’, y su coeficiente depende principalmente del tamaño medio del poro y de la masa molecular de la especie en cuestión:

$$D_i^{Kn} = \frac{2d_{poro}}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (3-22)$$

Como puede esperarse, la contribución de estos dos mecanismos a la difusividad total dependerá principalmente del tamaño de poro, d_{poro} , (Figura 24). De esta manera, si estamos en un medio con tamaños de poro muy reducidos las interacciones molécula-pared serán más significativas que las interacciones molécula-molécula, y viceversa.

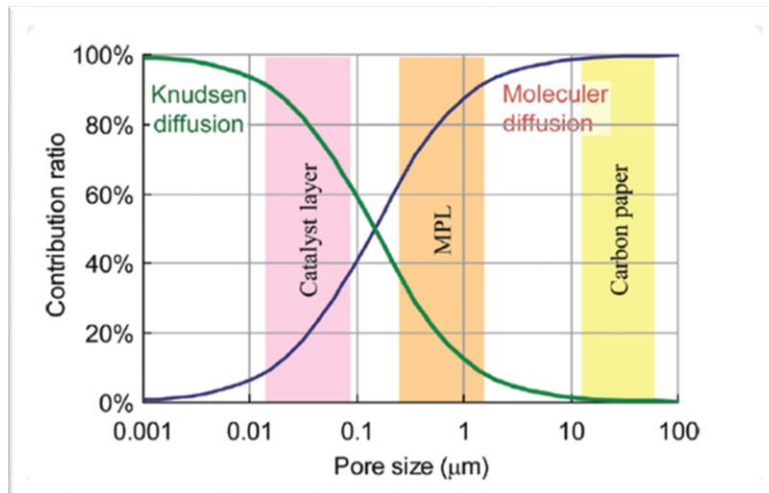


Figura 24: Contribución de los diferentes mecanismos de difusión en función del tamaño de poro [9].

El coeficiente de difusión combinado se calcula como:

$$D_i = \left(\frac{1}{D_i^{Kn}} + \frac{1}{D_i^{mol}} \right)^{-1} \quad (3-23)$$

Finalmente, la difusividad efectiva es:

$$D_i^{ef} = \varepsilon_k^{1.5} (1 - s)^{\beta_2} D_i \quad (3-24)$$

Lo que se está haciendo en este caso es minorar esa difusividad combinada con dos efectos:

- Correlación de Bruggeman $\varepsilon_k^{1.5}$ a modo de corrección por porosidad y tortuosidad.
- Corrección $(1 - s)^{\beta_2}$ debido a la presencia de agua líquida que bloquee los poros y reduzca el número de caminos libres para la difusión de especies. El coeficiente β_2 es un parámetro de ajuste para modelar ese efecto de encharcamiento.

Ya que el transporte del oxígeno es más limitante que el del hidrógeno, la estructura y composición del electrodo del cátodo tiene una influencia más notable sobre la concentración total con la que éste llega a los sitios activos. Esto se debe a la capa de ionómero que ‘empapa’ las capas catalíticas, a través de la cual el oxígeno tendrá que disolverse y difundirse. La expresión que modela esta resistencia adicional de transporte tiene la siguiente forma ([9] Nonoyama et al., 2011).

$$R_{ion} = \frac{H_{ion,O_2} \delta_{ion}^{ef}}{a_c^{ef} D_{ion,O_2} RT} \quad (3-25)$$

Donde H_{ion,O_2} y D_{ion,O_2} hacen referencia a los coeficientes de disolución (Ley de Henry) y difusión de oxígeno en ionómero respectivamente, calculados con las siguientes correlaciones:

$$D_{ion,O_2} = 10^{-10} (0.1543(T - 273) - 1.65) \quad (3-26)$$

$$H_{ion,O_2} = \frac{101325}{4.408 - 0.09712\lambda} \quad (3-27)$$

δ_{ion}^{ef} es el espesor de la capa de ionómero. Este espesor depende de la cantidad de ionómero depositado en el electrodo, así como del nivel de hidratación del propio ionómero y del tamaño medio de cada uno de los aglomerados de carbono, de tal manera que:

$$\chi_{ion}^{ef} = \chi_{ion}(1 + F_v) \quad (3-28)$$

χ_{ion}^{ef} es la fracción volumétrica de ionómero, la cual se expande ante la presencia de agua. F_v es la fracción volumétrica de agua dentro de la fase membrana, se expresa como:

$$F_v = \frac{\lambda V_{m,H_2O}}{\lambda V_{m,H_2O} + V_{m,mem}} \quad (3-29)$$

Esta fracción volumétrica de Nafión, χ_{ion} , depositada en las capas catalíticas se calcula a partir del ratio masico I/C, parámetro característico del diseño de los electrodos que hace referencia a la relación entre la masa de partículas de carbono y la masa de platino. De esta manera, se comienza calculando la fracción volumétrica de carbono, a partir de la expresión en ([7] He et al., 2020).

$$\chi_C = \frac{1 - \chi_{Pt} - \varepsilon_{CL}}{1 + \rho_C(I/C)/\rho_{ion}} \quad (3-30)$$

Donde χ_{Pt} es la fracción volumétrica de platino, obtenida a partir de:

$$\chi_{Pt} = \frac{L_{Pt}}{\delta_{CL}\rho_{Pt}} \quad (3-31)$$

La fracción de Nafión, por tanto, se obtiene de la diferencia respecto a la fracción de volumen ocupada por los poros (porosidad), el platino y el carbono:

$$\chi_{ion} = 1 - \chi_{Pt} - \varepsilon_{CL} - \chi_C \quad (3-32)$$

Lo siguiente que se necesita conocer es la carga de carbono, la cual se puede calcular gracias a la carga de platino y el porcentaje en peso de platino en el compuesto Pt/C:

$$L_C = L_{Pt} \frac{1 - wt_{Pt}}{wt_{Pt}} \quad (3-33)$$

Donde wt_{Pt} es el porcentaje másico de platino en las partículas Pt/C. Con el dato de la carga de carbono obtenemos la fracción volumétrica de carbono:

$$\chi_c = \frac{L_c}{1000 * \rho_c * \delta_{CL,c}} \quad (3-34)$$

Con todo esto podemos calcular el espesor efectivo de ionómero:

$$\delta_{ion}^{ef} = \left(\left(\frac{\chi_{ion}}{\chi_c} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right) r_c \quad (3-35)$$

Donde r_c hace referencia al radio promedio de las partículas de carbono. Este dato se puede estimar por referencias bibliográficas o bien determinarlo de manera experimental. α_c^{ef} se refiere a la superficie que tendrá que atravesar el oxígeno para reaccionar y en este caso se ha aproximado con el valor efectivo de (3-14).

Finalmente, sólo quedan por definir los términos fuente (S_i) de las ecuaciones de transporte. Estos términos fuente van a representar la tasa de destrucción de reactivos debido a las reacciones parciales en las capas catalíticas, la cual se modela gracias a la ley de Faraday para el consumo de reactivos en una reacción electroquímica, tal que:

$$S_{H_2} = -\frac{i}{2F} \quad (3-36)$$

$$S_{O_2} = -\frac{i}{4F} \quad (3-37)$$

3.4.3. Transporte de agua en sus tres fases

Ya se ha mencionado la importancia de tener en consideración al detalle los diferentes aspectos de la gestión del agua en sus diferentes fases. Por ello es importante que, a la hora de realizar un modelo trifásico, las ecuaciones empleadas para las diferentes fases sean coherentes entre sí y se acoplen correctamente.

3.4.3.1. FASE VAPOR

Como se ha indicado en el apartado teórico, el vapor de agua entra a la pila por medio del contenido de humedad que tienen los reactivos suministrados. Por

tanto, su transporte también puede asumirse dominado por el fenómeno de difusión, y se modela de la misma manera que los reactivos con los que entra:

$$\nabla j_{H_2O} = S_{ec} + S_{vd} \quad (3-38)$$

$$j_{H_2O} = -C_{a/c} D_{H_2O} \nabla \chi_{H_2O} \quad (3-39)$$

Los términos fuente, en el caso del vapor de agua, hacen referencia a la condensación o evaporación (S_{ec}) y a las adsorciones o desorciones entre la fase disuelta y la fase vapor (S_{vd}), y se describirán al final de este apartado.

3.4.3.2. FASE LIQUIDA

Las gotas de agua empiezan a aparecer cuando la mezcla de gases satura, fenómeno que principalmente tiene lugar en el cátodo, pues es ahí donde tiene lugar la producción de agua. Esa agua líquida se desplaza por gradiente de presión y, ya que no se tiene en cuenta variación en la presión del gas, el único componente de la ecuación (3-40) será el de capilaridad ([1] Abdollahzadeh et al., 2018):

$$\nabla P_l = \nabla(P_g - P_c) \approx -\nabla P_c \quad (3-40)$$

El valor de la presión capilar depende de la diferencia de saturación líquida, tendiendo a desplazar el agua desde zonas de mayor saturación a zonas de menor saturación, por lo que las ecuaciones de transporte y conservación quedan:

$$\nabla j_s = S_{ec} \quad (3-41)$$

$$j_s = -\frac{k_{ef}}{V_{m,w}\mu} \nabla P_c = -\frac{k_{abs}}{V_{m,w}\mu} \frac{\partial P_c}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial x} \quad (3-42)$$

Donde la presión capilar se obtiene de una variación de la Ley de Darcy:

$$\frac{\partial P_c}{\partial s} = \sigma \cos\theta \sqrt{\frac{\varepsilon}{\kappa_{abs}}} \frac{\partial J(s)}{\partial s} \quad (3-43)$$

La relación entre la presión capilar y el nivel de saturación se obtiene con una correlación experimental, presentada como una función de Leverette en función del ángulo de contacto del medio poroso en cuestión:

$$J(s) \begin{cases} as + bs^2 + cs^3 & \text{para } \theta \geq 90 \\ a(1-s) + b(1-s)^2 + c(1-s)^3 & \text{para } \theta < 90 \end{cases} \quad (3-44)$$

Con coeficientes $a=1.417$, $b=2.120$ y $c=1.263$.

Por tanto, la forma final de la ecuación para el flujo de agua líquida es:

$$j_s = -\frac{k_{ef}}{V_{m,w}\mu} \sigma \cos\theta \sqrt{\frac{\varepsilon}{k_{ef}}} \frac{\partial J(s)}{\partial s} \nabla s \quad (3-45)$$

Los parámetros que entran en juego en este caso son:

- Permeabilidad: La permeabilidad absoluta del medio se minora con la permeabilidad relativa, quedándonos un valor eficaz que se expresa como:

$$k_{ef} = k_{abs} * (10^{-6} + s)^3 \quad (3-46)$$

Nótese la adición de una pequeña tolerancia de 10^{-6} para evitar problemas de cálculo cuando se esté trabajando con $s=0$ [16];

- Viscosidad del agua líquida (μ): se ha empleado la siguiente correlación para reflejar el cambio de viscosidad con la temperatura:

$$\mu = 2.414 * 10^{-5} * 10^{\frac{247.8}{T-140}} \quad (3-47)$$

Con T expresada en Kelvin.

- Tensión superficial (σ): de igual manera, se corrige la tensión superficial con la temperatura (igualmente en Kelvin):

$$\sigma = -0.0001676 T + 0.1218 \quad (3-48)$$

- Angulo de contacto (θ): parámetro dependiente del medio poroso, caracteriza su comportamiento con el agua líquida. Para valores

menores a 90° el medio se considerará hidrófilo; para valores mayores a 90°, el medio será hidrófobo y tenderá a repeler el agua (Figura 25).

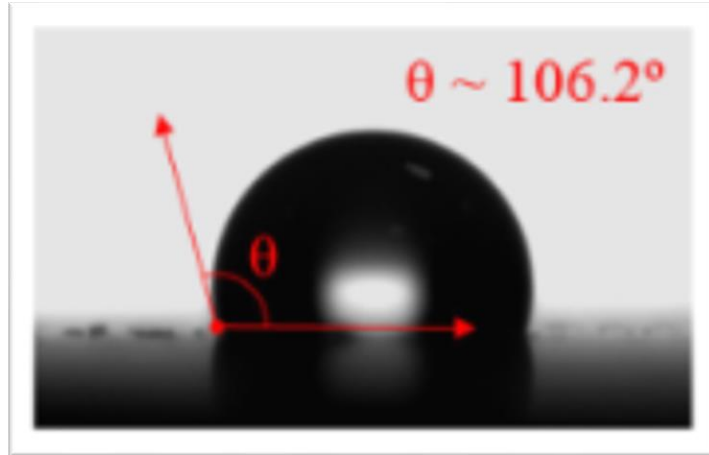


Figura 25: Interacción del agua sobre PTFE. Ángulo de contacto

3.4.3.3. AGUA DISUELTA EN IONOMERO

Las ecuaciones de transporte y conservación del agua disuelta tienen la siguiente expresión:

$$\nabla j_{\lambda} = S_{ld} + S_{vd} + S_F \quad (3-49)$$

$$j_{\lambda} = -\frac{D_{\lambda}}{V_{m,mem}} \nabla \lambda + \frac{\xi}{F} j_p \quad (3-50)$$

Donde, en (3-50), el primer término hace referencia a la difusión por gradiente de humedad mientras que el segundo alude al arrastre electro-osmótico.

$V_{m,mem}$ hace referencia al volumen molar de la fase membrana. Se calcula como la relación entre en peso equivalente de la membrana y su densidad, y su inversa nos indica la cantidad de moles de SO_3^- por cada metro cúbico de membrana.

El coeficiente de difusión de agua en la membrana se trata de una correlación experimental de ([16] Vetter & Schumacher, 2019) y es válida para Nafión 115, 117, 211 y 212:

$$D_{\lambda} = \chi_{ion}^{1.5} \frac{3.842\lambda^3 - 32.03\lambda^2 + 67.74\lambda}{\lambda^3 - 2.115\lambda^2 - 33.013\lambda + 103.37} 10^{-6} \exp \left[\frac{20 * 10^3}{R} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3-51)$$

Donde, de nuevo, se incluye el factor de corrección $\chi_{ion}^{1.5}$ así como el termino de corrección de Arrhenius para la temperatura respecto a una referencia de 60°.

Por último, ξ es el coeficiente de arrastre electro-osmótico, y, según la relacion original de Springer ([14] Springer et al., 1991), su valor varía linealmente con el contenido de agua tal que:

$$\xi = \frac{2.5\lambda}{22} \quad (3-52)$$

3.4.3.4. CAMBIOS DE FASE

Por último, queda por definir los términos fuentes de las diferentes ecuaciones de transporte, que representaran la creación y transformación de las tres diferentes fases del agua.

Como el agua producida en la reacción de ORR se considera parte de la fase disuelta, la tasa de creación de agua en el electrodo catódico será:

$$S_{\lambda} = \frac{i}{2F} \quad (3-53)$$



Figura 26: Cambios de fase en una pila PEM.

En el presente modelo se ha tenido en cuenta únicamente la adsorción y desorción del agua en fase vapor, despreciando el consumo de la membrana de agua en fase líquida Figura 26.

No obstante, se ha querido tener en cuenta el aumento en la humidificación de la membrana cuando ésta está rodeada de agua líquida, y eso se ha reflejado por medio del coeficiente de actividad del agua, cuya expresión es:

$$a = 2s + \frac{x_{H2O}}{x_{sat}} \quad (3-54)$$

El coeficiente de actividad da una idea de la humedad disponible por el ionómero, y por tanto estará directamente relacionado con el consumo de agua del mismo. Los primeros estudios sobre la interacción entre el Nafión y el agua de ([14] Springer et al., 1991), muestran cierta relación por medio de una isoterma que alcanza un contenido de agua en equilibrio de 14 para un nivel de actividad de 1. Dado que en este modelo el coeficiente de actividad se ha aumentado ante la presencia de agua líquida (término $2s$ en (3-54)), se usará una ampliación de la correlación original de Springer, la cual se estira hasta valores de 16.8 para una actividad de 3 (la máxima posible según dicha ecuación)([7] He et al., 2020):

$$\lambda_{eq} \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3 & 0 \leq a \leq 1 \\ 14 + 1.4(a - 1) & 1 < a \leq 3 \end{cases}; \quad (3-55)$$

Por tanto, la tasa de adsorción o desorción de vapor de agua en la fase membrana vendrá dada por una diferencia entre el contenido de agua de equilibrio y el contenido de agua real de la membrana:

$$S_{vd} \begin{cases} k_a \frac{\rho_{mem}}{\delta_{mem}EW} (\lambda - \lambda_{eq}) & \text{para } \lambda \leq \lambda_{eq} \\ k_d \frac{\rho_{mem}}{\delta_{mem}EW} (\lambda - \lambda_{eq}) & \text{para } \lambda > \lambda_{eq} \end{cases} \quad (3-56)$$

Donde k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción, cuya expresión viene dada por ([16] R. Vetter & Schumacher, 2019):

$$k_{a/d} = a_{a/d} F_v \exp \left[\frac{20 * 10^3}{R} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3-57)$$

Con unos valores de $a_{a/d}$ de $3.53 * 10^{-5}$ para adsorción y $1.42 * 10^{-2}$ para desorción, en m/s.

Para modelar la tasa de condensación cuando el vapor de agua satura se ha modelado de la siguiente manera ([16] Vetter & Schumacher, 2019):

$$S_{ec} \begin{cases} k_e C s (x_{H2O} - x_{sat}) & \text{para } x_{H2O} \leq x_{sat} \\ k_c C (1 - s) (x_{H2O} - x_{sat}) & \text{para } x_{H2O} > x_{sat} \end{cases} \quad (3-58)$$

Donde C es la concentración molar total, obtenida previamente por medio de la ecuación de los gases ideales y $k_{e/c}$ tienen la siguiente forma:

$$k_{e/c} = a_{lg} \left(\frac{RT}{2\pi M_{H2O}} \right)^{1/2} * \begin{cases} 5 * 10^{-4} (k_e) \\ 6 * 10^{-3} (k_c) \end{cases} \quad (3-591)$$

Siendo a_{lg} un factor efectivo estimado que representa la densidad de superficie de interfaz líquido-gas, de valor $2 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{m}^3$.

La fracción molar de saturación se obtiene como sigue:

$$x_{sat} = \frac{P_{sat}}{P} \quad (3-60)$$

Donde la presión de saturación se obtiene con la ecuación de Antoine, la cual es válida para el rango de 50-100°C:

$$P_{sat} = \exp \left(23.1963 - \frac{542.05}{T - 144.15} \right) \quad (3-612)$$

3.5. IMPLEMENTACION

3.5.1. Método de resolución y mallado computacional

Para la resolución de este sistema de ecuaciones se ha elegido Matlab por su uso extendido, su gran número de herramientas disponibles y, en concreto, por su librería 'bvp5c'.

'bvp5c' es un 'solver' particularizado para problemas de condiciones de contorno que emplea un método de Runge-Kutta con una fórmula de cuadratura en cuatro puntos de la familia de Lobatto IIIA. Este método numérico acota el error absoluto (esto es, la diferencia entre la solución real y la numérica) por medio de los residuales (diferencia entre la solución numérica de una determinada iteración y la de una iteración superior), pues, ante un comportamiento asintótico, dicho error absoluto será menor que el residual ([13] Shampine et al., 2008).

Ya que se desconocen algunas condiciones de contorno para flujos y variables en las entradas (Figura 30), se necesitará proporcionar a la librería una estimación inicial (para el primer voltaje del barrido) de la solución en todos los puntos de la malla inicial, la cual tendrá que ser suficientemente realista. A partir de ahí, por cada llamada al método, éste realizará el proceso iterativo dictado por la propia fórmula de R-K. Una vez que se ha encontrado la convergencia, se analizan los residuales y, si éstos no son lo suficientemente pequeños, la librería refinará la malla hasta que la solución se ajuste a la tolerancia especificada. Si se alcanza el número de elementos máximos especificado por el usuario, se mostrará un mensaje de error por pantalla advirtiendo de que el error al final del proceso de cálculo es mayor que el especificado. Finalmente, se evalúan los valores y tendencias de la solución numérica con el objetivo de interpolar dicha solución en más puntos para mejorar la definición del resultado final (Figura 27).

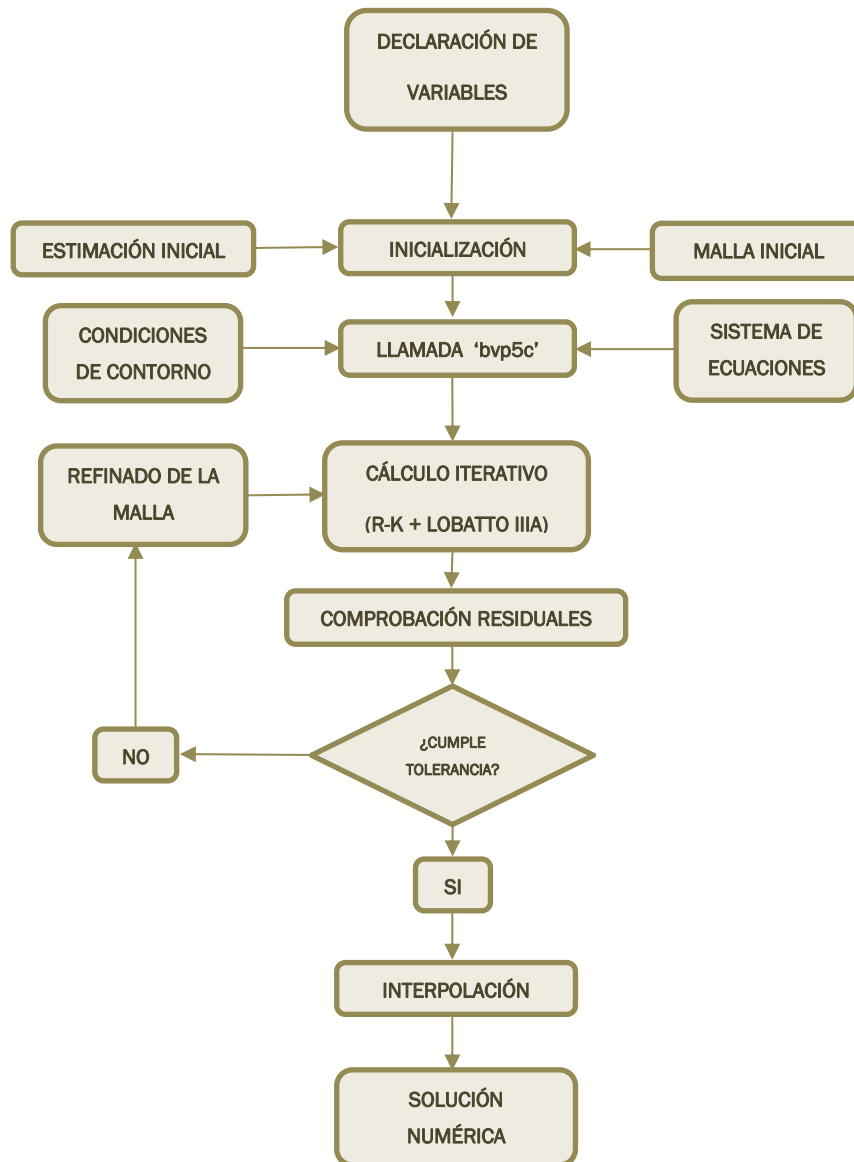


Figura 27: Algoritmo de resolución de la librería empleada.

3.5.2. Conformado y análisis de la malla

La creación del mallado inicial de la MEA comienza con la elaboración de un array que contenga las posiciones de las siete zonas de la misma. Después, se emplea una función de interpolación para dividir la malla en elementos de un tamaño proporcional al espesor de cada subdominio, para finalmente combinarlo de nuevo con el array de partida y obtener una malla cuyos nodos interfaciales estarán duplicados, con el objetivo de que exista un nodo interfacial para cada uno de esos subdominios.

Tanto el tamaño de la malla que se proporciona como dato de entrada vendrá especificado por un parámetro definido por el usuario que indica el número de divisiones por subdominio que se desee. El número de elementos inicial, por tanto, será igual al número de divisiones especificado multiplicado por el número de subdominios existente, más una cantidad igual a 6 (número de nodos interfaciales duplicados)

Como se ha mencionado anteriormente, el método matemático usado ‘disecciona’ la malla en elementos más pequeños si no encuentra una solución que cumpla la tolerancia especificada. Con el objetivo de hacer un pequeño estudio de la malla, así como para tener cierto control sobre el número de elementos con el que se va a trabajar, se limita dicho número por medio de la subfunción de opciones que tiene incorporada la librería. En esta subfunción de opciones se especifica también el error máximo que se quiere obtener.

La particularidad aquí está en que, como la fórmula de interpolación de Lobato necesita 4 puntos de cálculo por cada elemento, la malla con la que trabajará la librería será distinta a la proporcionada, pues, de entrada, el método de resolución la dividirá en más elementos para tener esos 4 puntos por intervalo. De esta manera, para especificar el número de elementos ‘reales’ de malla, la relación será:

$$N_{elementos} = N_{subdominios}(3N_{divisiones} + 1) \quad (3-62)$$

Donde $N_{elementos}$ es el número de elementos de la malla de cálculo y $N_{divisiones}$ es un parámetro definido por el usuario para configurar el número de divisiones inicial por cada subdominio.

De esta manera, se varió el número de divisiones iniciales en 1, 2, 5, 10, 25, 50, y 100. El número de elementos de la malla resultante con la que la librería trabaja internamente para esos valores es de 28,49,112, 217, 532 y 1207, respectivamente. La tolerancia mínima deseada se estableció en 10^{-2} (1% de error)

Se evaluaron las curvas de polarización obtenidas (Figura 29), promediando el error relativo respecto a una simulación sin limitación en el número de elementos de malla. Se obtuvo que, con un error máximo especificado del 1%, la independencia de los resultados se conseguía en torno a 150 elementos (Figura 28).

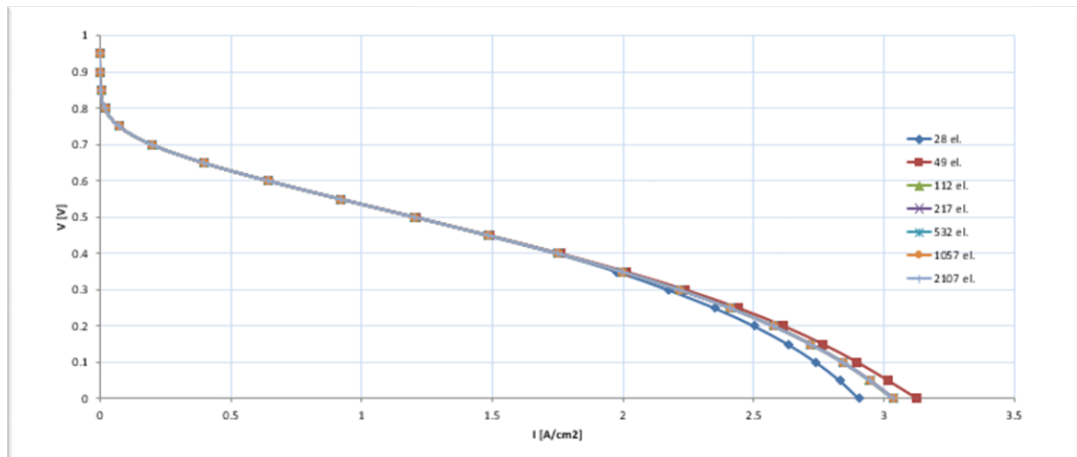


Figura 29: Curvas de polarización obtenidas para diferentes mallados.

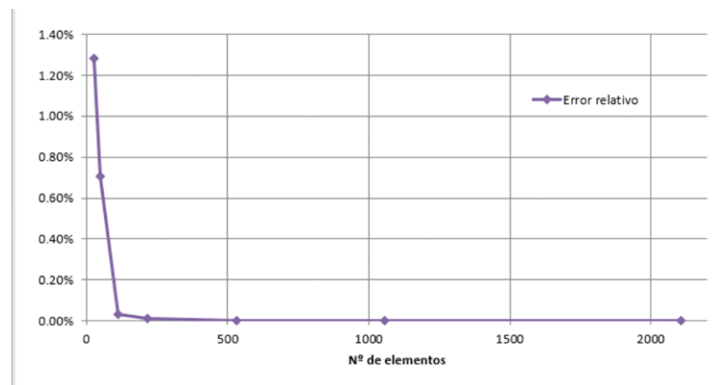


Figura 28: Curva de error relativo vs. número de elementos de malla.

3.6. CONDICIONES DE CONTORNO

Igual de importante que especificar el set de ecuaciones diferenciales es especificar el conjunto de condiciones de contorno que se tendrán que cumplir. Éstas deben expresarse de manera que el problema sea lo más parecido a la realidad. Esto último es lo complicado, pues nos encontraremos con una gran limitación: la ausencia de una segunda dimensión, la cual obliga a especificar en un mismo punto salidas y entradas de flujos de materia.

Para cada variable, las condiciones de contorno se especifican de la siguiente manera (Figura 30):

3.6.1. Potencial electrónico

- Se establece el potencial de la pila en la interfaz GDL/PB del cátodo. Este potencial será el parámetro a barrer (desde el valor del OCV hasta un potencial nulo), obteniendo el valor de la densidad de corriente para cada punto.
- La interfaz GDL/PB del ánodo será la que se conecte a tierra, luego en esta zona impondremos un valor de potencial 0.
- La membrana de Nafión se considera aislante eléctrico, luego en sus dos interfaces con las zonas catalíticas la condición a imponer será de flujo nulo.
- En el resto de las interfaces aplicamos continuidad para flujos (corriente eléctrica) y potenciales.

3.6.2. Potencial protónico:

- El medio de transporte para los protones es la fase co-polimérica, luego allí donde esta fase termine (esto es, en las interfaces entre las CL y las MPL) el flujo será nulo.
- En el resto se aplicará continuidad para potenciales y flujos.

3.6.3. Oxígeno:

- Se impone que en la entrada de oxígeno (GDL/PB del cátodo) la fracción molar sea igual a la del oxígeno presente en los gases de suministro.
- Ya que suponemos una membrana impermeable a los gases, el flujo en la interfaz CL/PEM del cátodo será nulo
- Continuidad de fracción molar y flujo para el resto

3.6.4. Hidrógeno:

- En la interfaz correspondiente la entrada anódica se fija la concentración molar de hidrógeno equivalente a la del gas de suministro
- Condición de pared (flujo nulo) en el límite de la capa catalítica anódica con la membrana

- Continuidad de fracción molar y flujo en el resto.

3.6.5. Vapor de agua:

- De manera análoga al oxígeno e hidrogeno, en sus dos entradas se fija la fracción molar correspondiente a la de la humedad de los gases de suministro $\%HR^{a/c}$, la cual se calcula de la siguiente manera:

$$\chi_{H_2O,in}^{a/c} = \frac{\%HR^{a/c} P_{sat}^{a/c}}{100 P^{a/c}} \quad (3-63)$$

- Condición de flujo nulo para las interfaces entre las capas catalíticas y la membrana (puesto que se supone una membrana impermeable al vapor).
- Continuidad para la fracción y el flujo de vapor.

3.6.6. Agua en fase disuelta (λ):

- Al igual que los protones, el agua disuelta se encuentra contenida dentro de la fase membrana, luego se establece condición de pared en las interfaces CL/MPL de ánodo y cátodo.
- Continuidad para el contenido de agua disuelta y su flujo en el resto.

3.6.7. Agua líquida:

- Para el agua líquida las condiciones de contorno son algo más complejas. Para aplicar las condiciones de contorno en las entradas/salidas hay dos opciones. Una es definir una fracción determinada de saturación líquida, lo cual es sencillo a nivel computacional (es fácil garantizar la convergencia de esta manera), pero muy poco realista. La otra opción es estimar el flujo que se evacúa por las GDL hacia los canales de suministro. Esta opción es mucho más complicada de implementar correctamente, pues la tasa de evacuación de agua líquida, entre otras cosas, depende de la relación entre la presión capilar a la salida y la presión dinámica del flujo de gases en los canales, la cual se desconoce en este modelo. Por ello lo que se ha hecho en este caso es definir un coeficiente de evacuación β_3 definido

por el usuario a modo de parámetro de ajuste, siendo la tasa de evacuación proporcional al contenido de agua líquida, a la porosidad del medio y a la relación entre presión capilar y presión dinámica, tal que:

$$S_{liq} = s\varepsilon\beta_3 * \max[0, P_c + \frac{1}{2}\rho v_g^2] \quad (3-643)$$

Donde la estimación de la velocidad del gas se ha obtenido de resultados de simulaciones CFD, promediándola en 1m/s.

- Ya que la membrana se considera impermeable al agua líquida en este modelo, se aplica condición de pared en la interfaz de contacto con la misma.
- Continuidad para el resto de las interfaces.

	A.GC/G DL	A.GDL/ MPL	A.MPL/ CL	A.CL/P EM	PEM/C. CL	C.CL/M PL	C.MPL/ GDL	C.GDL/ GC
ϕ_e	0	CONT.	CONT.	PARED	PARED	CONT.	CONT.	U
ϕ_p			PARED	CONT.	CONT.	PARED		
X_O2					PARED	CONT.	CONT.	X_O2_in
X_H2	X_H2_in	CONT.	CONT.	PARED				
X_H2O	X_H2O_s_in	CONT.	CONT.	PARED	PARED	CONT.	CONT.	X_H2O_e_in
λ			PARED	CONT.	CONT.	PARED		
S	S_liq	CONT	CONT	PARED	PARED	CONT	CONT	S_liq

Figura 30: Diagrama de las condiciones de contorno aplicadas por zona y variable.

4. RESULTADOS

Después de comprobar la estabilidad del modelo ante la variación de los diferentes parámetros en todo su rango común de valores se han hecho las siguientes observaciones:

- Ante bajas humedades de entrada (0/0%) la corriente máxima que se predice es mucho menor que la real (se obtiene una curva de polarización mucho más estrecha). Esto se debe a que, por ser estacionario, no se puede imponer un nivel de hidratación inicial en la membrana, lo que representaría mejor la realidad. En su lugar, para cada punto de voltaje el modelo saca una distribución de humedad demasiado baja, correspondiente a una pila real que se arrancase con la membrana seca, sin humidificación previa.
- Debido a que se trata de un modelo de una MEA estacionario, mono dimensional y sin placas bipolares, tanto la acumulación de agua líquida como su evacuación en la interfaz de las GDL no estará demasiado fielmente plasmada. Esto hace que el fenómeno de flooding no se vea reflejado en la curva de polarización, y ésta se apreciará ‘suavizada’ en la última zona de pérdidas por concentración (Figura 31).

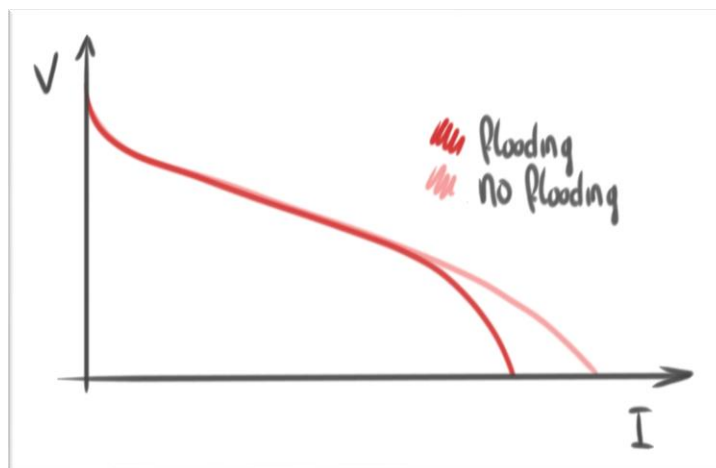


Figura 31: Efecto del encharcamiento de los electrodos.

4.1. VALIDACIÓN

Teniendo en cuenta lo anterior, y ante la ausencia de una instalación activa para realizar ensayos experimentales, se procede a realizar una validación del modelo usando curvas experimentales de la bibliografía.

En primera instancia, se contrasta el modelo con dos curvas experimentales de ([8] Iranzo et al., 2010) en dos condiciones de reactivos diferentes. Los datos proporcionados se marcan en verde, mientras que el naranja representa todos aquellos datos desconocidos, los cuales se han dejado con unos valores razonables por defecto.

Nombre	Descripción	Unidades	Valor
PARAMETROS FISICOS			
EW	Peso equivalente de la membrana	[kg/mol]	1.1
A_electrodo	Area activa de electrodo	m ²	***
δ (GDL/MPL/CL/mem)(a-c)	Espesor	m	(400/20/6-12/175) e-6
Dp(GDL/MPL/CL)(a-c)	Tamaño de poro	m	(10/1/0.1)e-6
ϵ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Porosidad	-	0.8/0.5/0.4
σ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Conductividad electronica	1/Ohm m	280/2000/2000
κ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Permeabilidad absoluta	m ²	10 ⁻⁹ -9/10 ⁻⁹ -10/10 ⁻¹¹
θ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Ángulo de contacto	°	110/110/100
s_im	Nivel de saturacion liquida inmovil	-	0
PARAMETROS ELECTROQUIMICOS			
OCV	Potencial a circuito abierto	V	0.9
E0 (ORR/HOR)	Potencial reversible de las reacciones	V	0/1.23
z (ORR/HOR)	Electrones intercambiados en las reacciones locales	-	1.0/2.0
γ (ORR/HOR)	Orden de las reacciones	-	1.0/1.0
α (ORR/HOR)	Coef. De transferencia	-	1.0/1.0
i0_ref(ORR/HOR)	Densidad de corriente de intercambio	A/m ²	1e6/1 (ajuste)
Ea (ORR/HOR)	Energia de activacion de las reacciones	J/mol	8000/50000
L_Pt (a-c)	Carga de platino	gPt/m ²	0.3-0.6
I/C	Ratio másico de ionómero y carbono	-	0.5/0.8
Xion (a-c)	Fraccion volumetrica de ionomero en las CL	-	***
a_ECSA (a-c)	Area activa especifica	m ² Pt/gPt	50-50
wt%Pt_c	Fraccion masica de Pt en el aglomerado Pt/C	-	70
r_C	Tamaño medio de las particulas de Carbono	m	2.50E-08
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
T_op	Temperatura de la MEA	K	333.15
P (a-c)	Presion en el anodo/catodo	Pa	4.00E+05
HR (a-c)	Humedad relativa en la entrada de reactivos	%	100/100
α (H2/O2)	Fraccion de reactivos en los gases de entrada	-	1.0/1.0
VALORES DE REFERENCIA			
P0	Presion estándar	Pa	1.00E+05
T0	Temperatura estandar	K	293
Tref (a-c)	Temperatura de referencia para la energía de act.	K	333.15
Pref (a-c)	Presion de referencia para la i0	Pa	4.00E+05
Dref (O2/H2/H2O)	Difusividades de referencia para los gases	m ² /s	***
PARAMETROS DE AJUSTE			
B1	Efectividad de la estructura catalítica	-	1
B2	Coef. de bloqueo de poros	-	1
B3	Coef. evacuación de agua líquida	-	1

Figura 32: Lista de parámetros de entrada al modelo.

Para una alimentación con hidrógeno y oxígeno puros, completamente hidratados (100% HR) a 4 bares de presión y 60°C, la diferencia entre ambas curvas es la siguiente (Figura 33, gráfica superior):

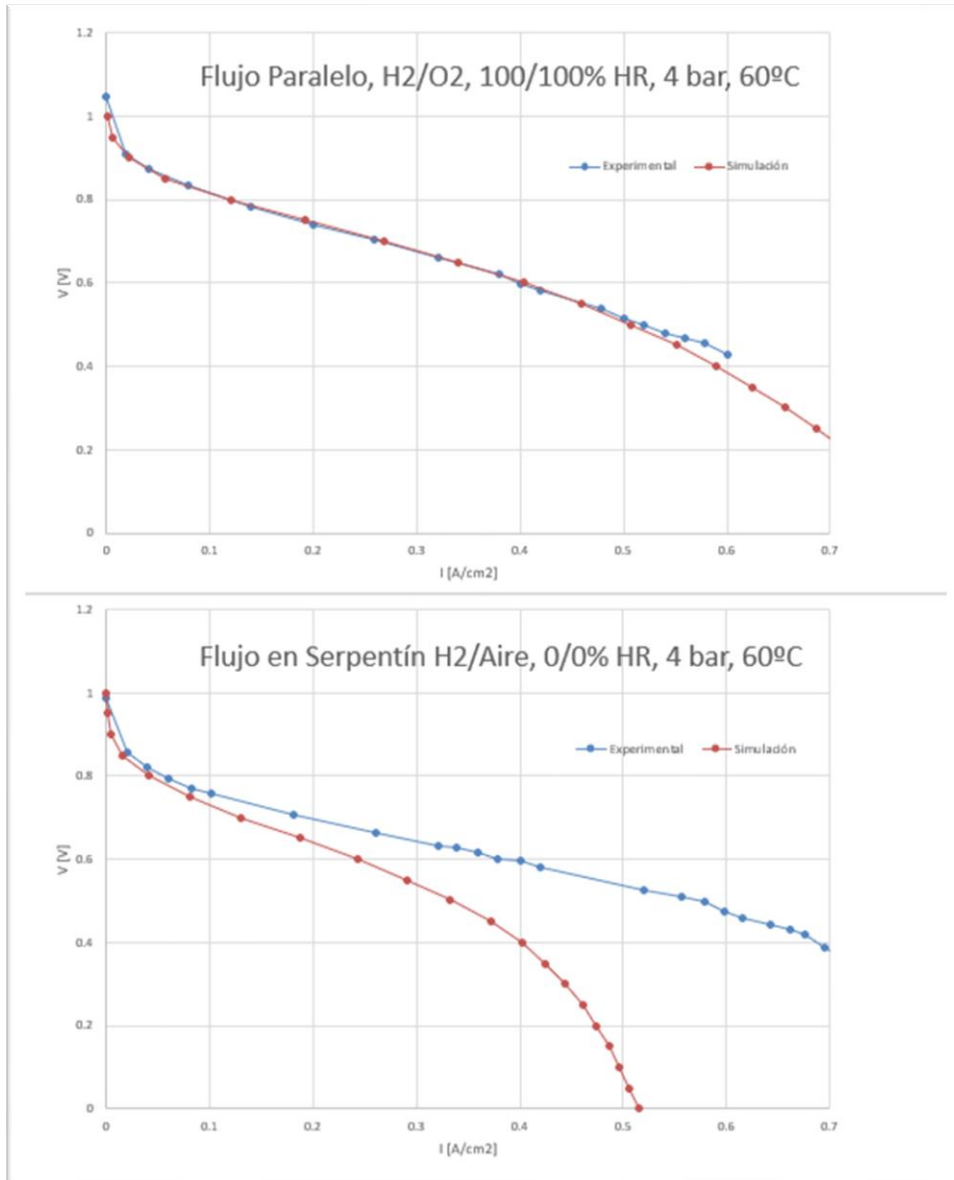


Figura 33: Comparativa de curvas experimentales vs. resultados del modelo.

Se comprueba que, en este primer caso, el ajuste es bastante correcto, perdiendo cierta precisión para altas densidades de corriente.

Ahora, si se alimenta la misma pila con hidrógeno y aire, ambos sin humidificar y a las mismas condiciones de presión y temperatura (Figura 33, gráfica inferior) se observa que, cuando se trabaja con reactivos secos (en este caso se tuvo que emplear un valor mínimo de 5% en cada electrodo para conseguir encontrar una solución) la curva de polarización resultante se ve muy penalizada, pues el modelo está asumiendo que la membrana inicialmente se encuentra prácticamente seca.

Para contrastar la parte electroquímica se emplean los datos experimentales de ([6] Hao et al., 2015), donde se varía la carga de platino del cátodo para diferentes condiciones.

En este caso se comparan las curvas de polarización obtenidas experimentalmente variando la carga de platino en 0.1 y 0.2 y alimentando la monocelda con aire completamente humidificado y 80°C de temperatura de operación. Los datos de entrada en este caso se muestran en la Figura 34.

De nuevo, se carecía de alguno de los parámetros necesarios y por lo tanto se dejaron unos valores arbitrarios por defecto. Al igual que en la publicación original, la densidad de corriente de intercambio se tomará como un parámetro de ajuste.

Nombre	Descripción	Unidades	Valor
PARAMETROS FISICOS			
EW	Peso equivalente de la membrana	[kg/mol]	1.1
A_electrodo	Area activa de electrodo	m ²	***
δ (GDL/MPL/CL/mem)(a-c)	Espesor	m	(160/30/6-11/18) e-6
Dp(GDL/MPL/CL)(a-c)	Tamaño de poro	m	(10/1/0.1) e-6
ϵ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Porosidad	-	0.8/0.2/0.4
σ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Conductividad electronica	1/Ohm m	1000/2000/2000
κ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Permeabilidad absoluta	m ²	10 ⁻⁹ /10 ⁻¹⁰ /10 ⁻¹¹
θ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Angulo de contacto	°	110/110/100
s_im	Nivel de saturacion liquida inmovil	-	0
PARAMETROS ELECTROQUIMICOS			
OCV	Potencial a circuito abierto	V	0.9
E0 (ORR/HOR)	Potencial reversible de las reacciones	V	0/1.23
z (ORR/HOR)	Electrones intercambiados en las reacciones locales	-	1.0/2.0
γ (ORR/HOR)	Orden de las reacciones	-	1.0/1.0
α (ORR/HOR)	Coef. De transferencia	-	1.0/1.0
i0_ref(ORR/HOR)	Densidad de corriente de intercambio	A/m ²	10 ⁷ /1 (ajuste)
Ea (ORR/HOR)	Energia de activacion de las reacciones	J/mol	8000/67000
L_Pt (a-c)	Carga de platino	gPt/m ²	0.2
I/C	Ratio másico de ionómero y carbono	-	0.6/0.95
Xion (a-c)	Fraccion volumetrica de ionomero en las CL	-	***
a_ECSA (a-c)	Area activa especifica	m ² Pt/gPt	70-70
wt%Pt_c	Fraccion masica de Pt en el aglomerado Pt/C	-	50
r_C	Tamaño medio de las particulas de Carbono	m	2.50E-08
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
T_op	Temperatura de la MEA	K	353.00
P (a-c)	Presion en el anodo/catodo	Pa	1.50E+05
HR (a-c)	Humedad relativa en la entrada de reactivos	%	0/95
α (H2/O2)	Fraccion de reactivos en los gases de entrada	-	1.0/1.0
VALORES DE REFERENCIA			
P0	Presion estándar	Pa	1.00E+05
T0	Temperatura estandar	K	293
Tref (a-c)	Temperatura de referencia para la energia de act.	K	333.15
Pref (a-c)	Presion de referencia para la i0	Pa	1.50E+00
Dref (O2/H2/H2O)	Difusividades de referencia para los gases	m ² /s	***
PARAMETROS DE AJUSTE			
B1	Efectividad de la estructura catalítica	-	0.75
B2	Coef. de bloqueo de poros	-	1.5
B3	Coef. evacuación de agua líquida	-	1

Figura 34: Lista de parámetros de entrada al modelo.

La comparación de las curvas de polarización para el rango de voltajes experimental se muestra en la Figura 35.

Se comprueba que tanto la similitud entre las curvas experimentales y las simuladas como la similitud de la tendencia ante la variación de la carga de platino es bastante buena. La diferencia entre curvas se podría justificar por la ausencia de más información sobre los parámetros físicos y electroquímicos de la celda.

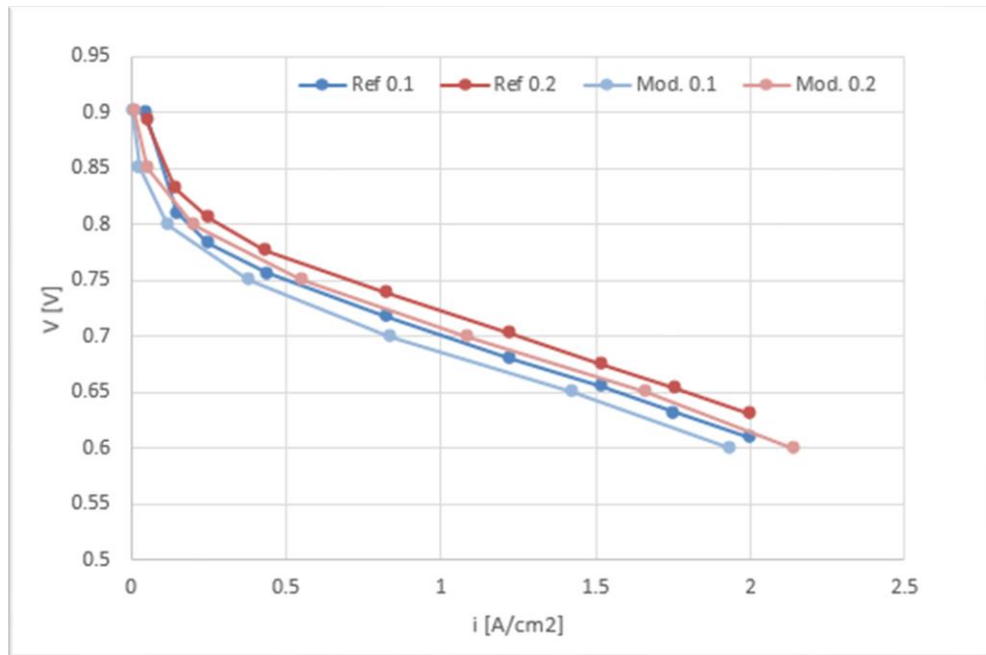


Figura 35: Comparativa de las curvas obtenidas para dos cargas de catalizador diferentes.

Es por ello por lo que, la validación definitiva del modelo tendrá lugar cuando se disponga de información sobre ensayos experimentales de primera mano, de los cuales se conozcan todos los parámetros necesarios para incorporar al modelo.

4.2. PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados se muestran por pantalla en tres secciones diferentes:

- Curva de polarización y curva de potencia por unidad de superficie (Figura 37).
- Distribuciones espaciales de los flujos de las diferentes variables diferenciales. Cada curva esta obtenida en un punto de voltaje, de manera que los colores fríos representan bajas densidades de corriente y los colores cálidos, las altas (Figura 36).
- De manera análoga se presentan las distribuciones espaciales de las propias variables diferenciales en los diferentes puntos de voltaje (Figura 38). Como es lógico, y al igual que en el caso de la distribución de flujos, cada una de las variables se representa únicamente en los subdominios en los que ésta se resuelve, los cuales se diferencian por medio de líneas verticales en la cota correspondiente.

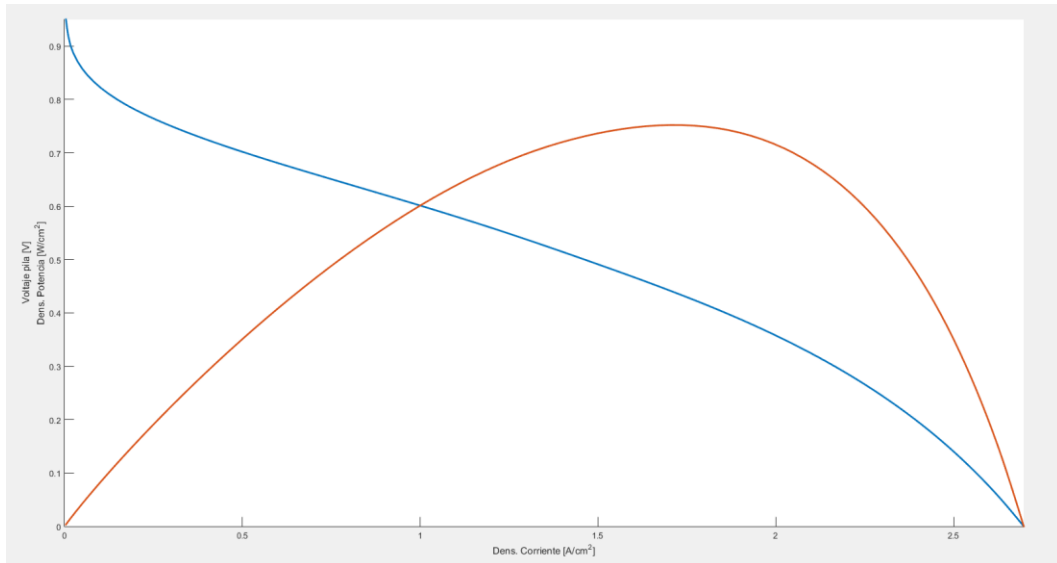


Figura 37: Representación de las curvas de polarización y potencia.

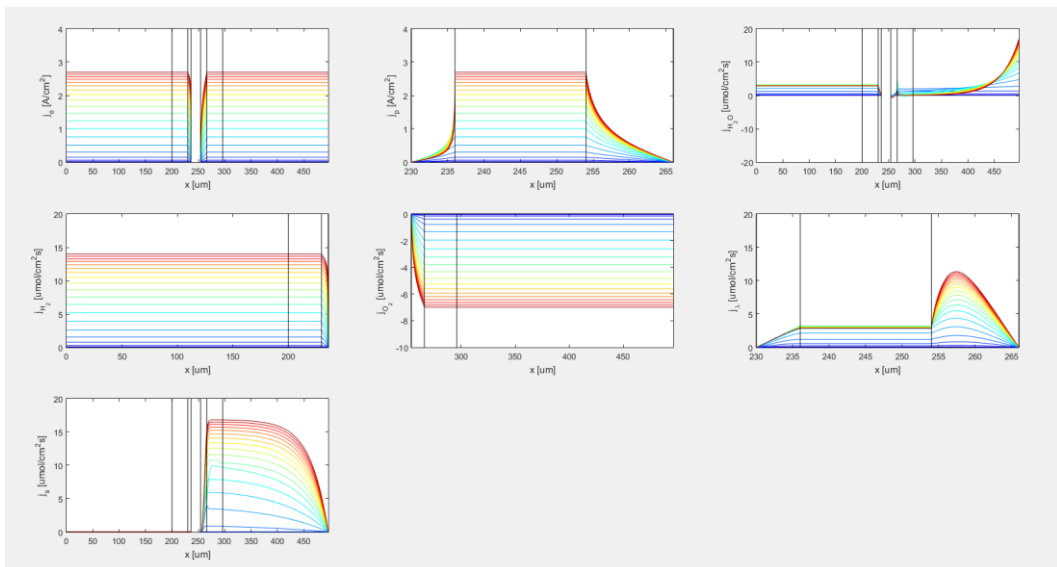


Figura 36: Representación espacial de los flujos de las variables.

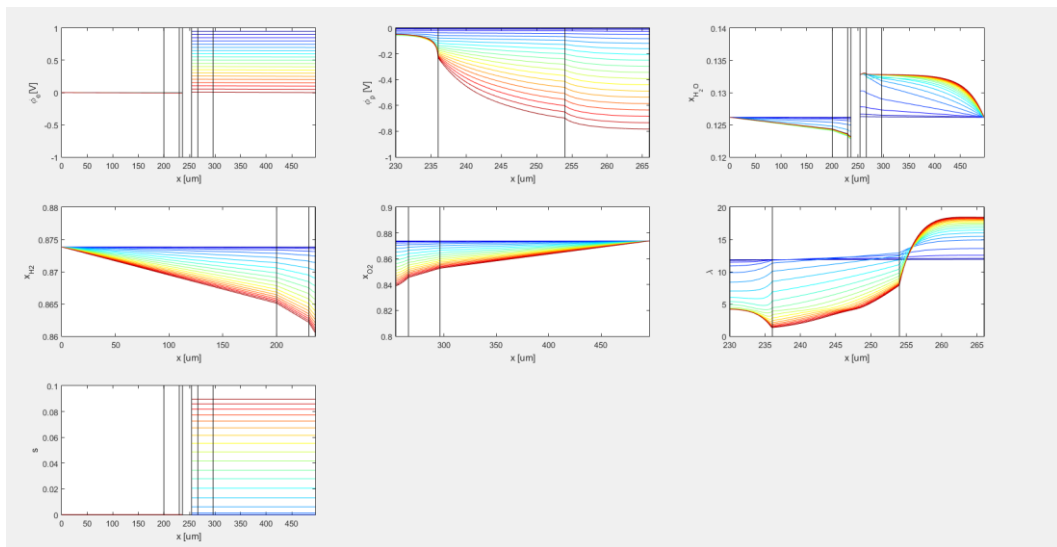


Figura 38: Representación espacial de la distribución de variables.

4.3. ESTUDIOS PARAMETRICOS

Para mostrar la sensibilidad de los resultados de las simulaciones ante la alteración de alguno de sus parámetros se muestran las curvas de polarización obtenidas después de realizar una serie de pequeños estudios paramétricos. El objetivo es observar las tendencias de comportamiento y debatir sobre las mismas, razonando si éstas son ‘lógicas’ o esperables o si, por el contrario, existe alguna anomalía que haya que corregir en el modelo. Los datos de

entrada en este caso, a excepción de los sujetos a estudio, se mantendrán fijos en los valores que se indican a continuación:

Nombre	Descripción	Unidades	Valor
PARAMETROS FISICOS			
EW	Peso equivalente de la membrana	[kg/mol]	1.1
A_electrodo	Area activa de electrodo	m ²	***
δ (GDL/MPL/CL/mem)(a-c)	Espesor	m	(200/30/6-12/18) e-6
D_p (GDL/MPL/CL)(a-c)	Tamaño de poro	m	(10/1/0.1) e-6
ϵ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Porosidad	-	0.8/0.5/0.4
σ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Conductividad electronica	1/Ohm m	1000/2000/2000
κ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Permeabilidad absoluta	m ²	10 ⁻⁹ /10 ⁻¹⁰ /10 ⁻¹¹
θ (GDL/MPL/CL)(a-c)	Angulo de contacto	º	110/110/100
s_im	Nivel de saturacion liquida inmovil	-	0
PARAMETROS ELECTROQUIMICOS			
OCV	Potencial a circuito abierto	V	0.95
E0 (ORR/HOR)	Potencial reversible de las reacciones	V	0/1.23
z (ORR/HOR)	Electrones intercambiados en las reacciones locales	-	1.0/2.0
γ (ORR/HOR)	Orden de las reacciones	-	1.0/1.0
α (ORR/HOR)	Coef. De transferencia	-	1.0/1.0
i0_ref(ORR/HOR)	Densidad de corriente de intercambio	A/m ²	1e6/1
Ea (ORR/HOR)	Energia de activacion de las reacciones	J/mol	8000/50000
L_Pt (a-c)	Carga de platino	gPt/m ²	0.3/0.6
I/C	Ratio másico de ionómero y carbono	-	0.6/0.9
Xion (a-c)	Fraccion volumetrica de ionomero en las CL	-	***
a_ECSA (a-c)	Area activa especifica	m ² Pt/gPt	50-50
wt%Pt_c	Fraccion masica de Pt en el aglomerado Pt/C	-	50
r_C	Tamaño medio de las particulas de Carbono	m	2.50E-08
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
T_op	Temperatura de la MEA	K	333.15
P (a-c)	Presion en el anodo/catodo	Pa	1.50E+05
HR (a-c)	Humedad relativa en la entrada de reactivos	%	50/50
α (H2/O2)	Fraccion de reactivos en los gases de entrada	-	1.0/1.0
VALORES DE REFERENCIA			
P0	Presion estándar	Pa	1.00E+05
T0	Temperatura estandar	K	293
Tref (a-c)	Temperatura de referencia para la energia de act.	K	333.15
Pref (a-c)	Presion de referencia para la i0	Pa	1.50E+05
PARAMETROS DE AJUSTE			
B1	Efectividad de la estructura catalítica	-	1
B2	Coef. de bloqueo de poros	-	1
B3	Coef. evacuación de agua líquida	-	1

Figura 39: Entradas al modelo para los estudios paramétricos.

4.3.1. ELECTROQUÍMICA: VARIACION DE LA ECSA

En este primer caso se varía el área específica electroquímicamente activa (ECSA) del cátodo para una misma carga de platino en 40, 60 y 80 (m²/g_{Pt}). Las diferentes curvas generadas se muestran a continuación:

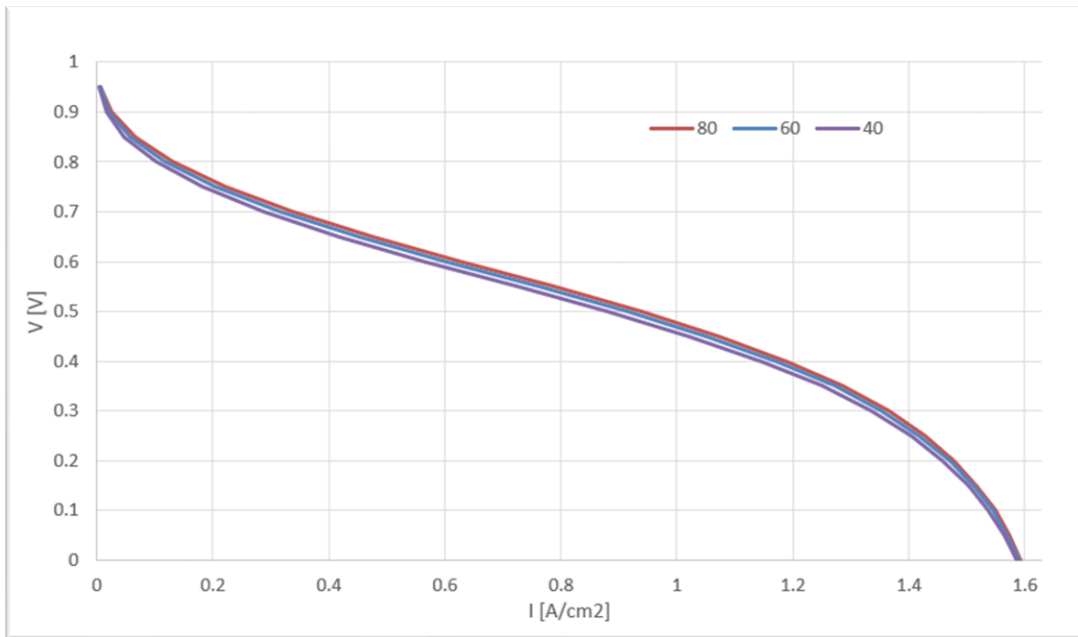


Figura 40: Curvas obtenidas para diferentes valores de la ECSA del cátodo.

Como cabe esperar, y acorde a lo descrito en apartados anteriores, aumentar el área específica mejora las curvas resultantes, pues éstas se desplazan hacia valores con menores pérdidas.

4.3.2. TRANSPORTE IÓNICO: I/C RATIO

Para observar la influencia de la cantidad de ionómero depositada sobre las capas catalíticas se va a variar el ratio I/C en ambos electrodos. Se observa que un aumento de la fracción de ionómero en las CL mejora la conductividad protónica, minorando las pérdidas en la región óhmica, lo cual confirma lo esperado teóricamente. Además, un exceso de Nafión limitará la densidad de corriente máxima, pues los reactivos se tendrán que transportar a través de un espesor mayor y eso aumentará las pérdidas por concentración, lo cual se comprueba cuando se mira a la última zona de las curvas de polarización:

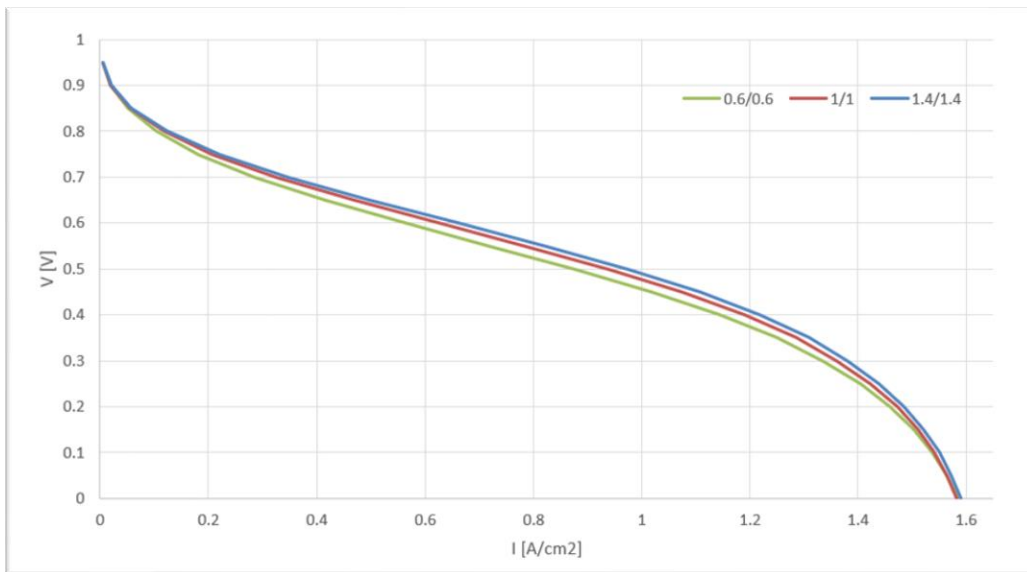


Figura 41: Influencia de la fracción de Nafion en las CL.

4.3.3. ALIMENTACION DE LOS REACTIVOS

En primer lugar, se comparan las curvas obtenidas al cambiar la alimentación del cátodo entre oxígeno puro y aire:

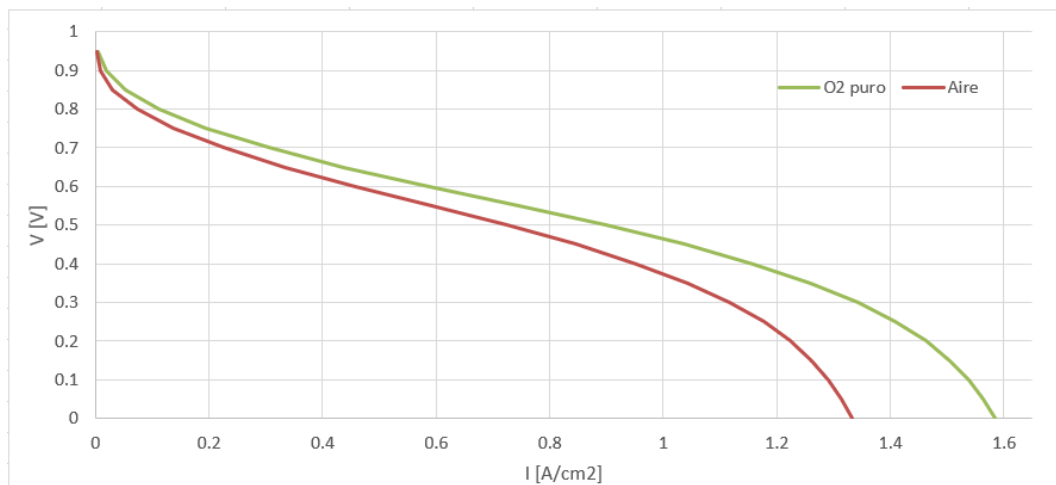


Figura 42: Influencia de la alimentación en el cátodo.

Como es lógico, la curva correspondiente a la celda alimentada con aire tiene peor desempeño. Esto se debe a que la menor concentración del reactivo empeora la activación (menor tasa de reacción), el transporte protónico (menor producción de agua y, por tanto, menor hidratación en la membrana) y el transporte de oxígeno (la concentración limitante se alcanzara antes).

A continuación, alimentando nuestra 'pila virtual' con aire, se varía la humedad relativa de los gases de entrada estudiando dos casos: uno en el que los gases

están completamente humidificados (100/100 % de HR) y otro en el que el hidrógeno se suministra seco y el oxígeno se extrae del ambiente, con un nivel de humedad estimado del 40%.

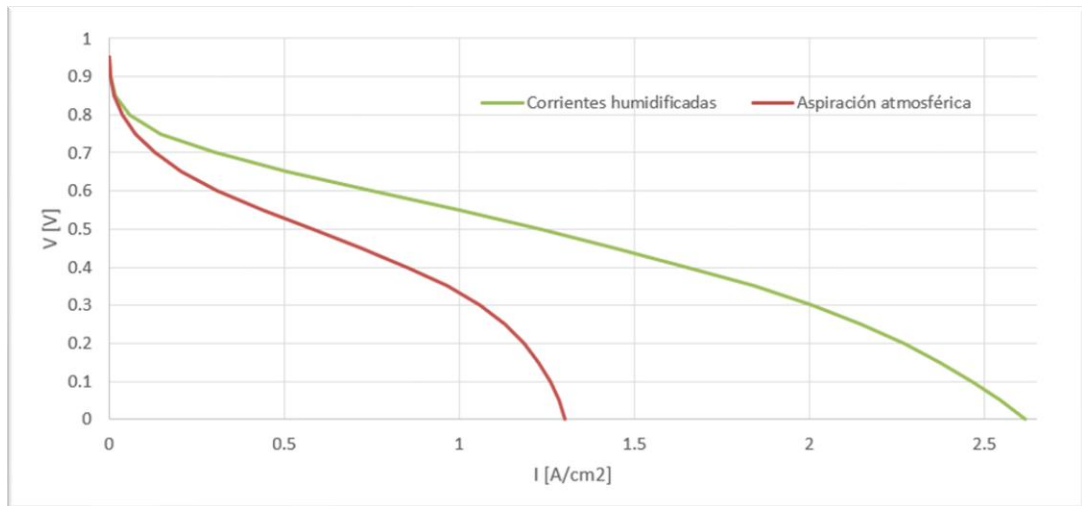


Figura 43: Influencia de la humedad de los reactivos.

Se comprueba que, cuando se suministran los gases completamente húmedos, la mayor hidratación de la membrana minora las pérdidas por conducción protónica, ‘estirando’ considerablemente la curva de polarización.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un modelo unidimensional y estacionario de una MEA para su posterior utilización en la investigación y desarrollo de pilas tipo PEM. Su implementación se ha realizado en MatLab, usando una librería específica para la resolución de problemas de condiciones de contorno multipunto (bvp5c). Este método numérico controla el error real del cálculo por medio del control de los residuales. Partiendo de una estimación inicial de la solución proporcionada, éste realiza un cálculo iterativo, siendo capaz de diseccionar la malla en un número mayor de elementos en caso de que no se alcance el error máximo especificado por el usuario.

El modelo proporciona la curva de polarización de la monocelda, así como la curva de potencia específica. También se obtienen las distribuciones de las distintas variables y flujos a lo largo de la coordenada espacial, para cada uno de los puntos de voltaje. Las variables que se resuelven son: potencial protónico y electrónico, fracciones molares de hidrógeno, oxígeno y agua, fracción de agua disuelta en el Nafión y saturación en poros de agua líquida.

Su validación se ha realizado en base a los resultados experimentales de la literatura, tomando como referencia la curva de polarización estimada. A falta de un proceso de validación más completo en un banco de ensayo propio y con una monocelda de la que se conozcan todos los datos de entrada, los resultados parecen ajustarse adecuadamente a la realidad para el rango común de voltaje.

Asimismo, se han realizado una serie de estudios paramétricos con el objetivo de observar las tendencias del modelo ante variaciones en las condiciones de operación o en el diseño de los diferentes componentes:

Se comprobó que al aumentar la ECSA se disminuían las pérdidas en las zonas de activación y transporte de carga, lo cual se corresponde con lo esperado para un aumento de éste área específica activa. Cuando se varió la cantidad de ionómero en las capas catalíticas, esto es, el ratio I/C, las pérdidas óhmicas

disminuían siendo esto lo esperado, pues el contacto entre la membrana y los electrodos mejora. Por el contrario, no se observó mejora en la última zona de pérdidas por concentración, debido al aumento del espesor del film de ionómero por el cual el oxígeno debe difundirse hasta alcanzar las zonas de reacción.

También se estudió el comportamiento ante la variación de las condiciones de los flujos de entrada. De esta manera, se observó la disminución de la máxima densidad de corriente que es capaz de generar la monocelda (esta es, la corriente obtenida para tensión nula) cuando se cambia la alimentación de oxígeno puro a aire. Se comprobó de igual manera la sensibilidad del modelo ante cambios en la humidificación de los gases de entrada, viéndose que la curva de polarización obtenida al humidificar únicamente la alimentación del cátodo con un 40% de humedad relativa se veía muy reducida respecto a aquella obtenida humidificando al máximo ambos gases de entrada.

También se podría realizar cualquier otro estudio paramétrico adicional a conveniencia, siendo posible observar los cambios en el comportamiento de la pila ante variaciones de los diferentes datos de diseño u operación descritos en los capítulos anteriores. Con ello se da por cumplido el objetivo principal de este trabajo.

También se da por satisfecha la motivación de hacer una descripción teórica de las PEMFC, la cual contiene la suficiente información para entender la fenomenología y particularidades del funcionamiento de estos sistemas con un nivel de síntesis suficiente, facilitando así la posterior comprensión del modelo físico.

5.2. AMPLIACIONES Y POSIBLES TRABAJOS FUTUROS

El presente modelo ha sido planteado de manera que puedan realizarse sobre él mejoras y ampliaciones de una manera relativamente sencilla si se conoce bien la teoría y fundamentos que hay detrás del mismo. En este caso, debido a la limitación de tiempo y extensión del trabajo, la implementación de algunas de esas ampliaciones se ha tenido que quedar en el tintero.

La tarea pendiente más importante en ese aspecto es la realización de una validación mucho más extensa, pues de momento solo se ha contrastado el modelo con datos experimentales de la bibliografía, en los cuales se carecía de algunos de los parámetros de entrada. La futura validación del mismo tendrá lugar gracias a los medios de la Fundación Cidaut, la cual se encuentra trabajando actualmente en el desarrollo de pilas de combustible. De esta manera, se han de realizar diferentes ensayos en monoceldas de las cuales se disponga de toda la información sobre los diferentes parámetros físicos y electroquímicos con el objetivo de observar el ajuste del modelo a la realidad para diferentes situaciones.

Después de completar la validación, las posibilidades de ampliación del modelo se expanden en diferentes campos. Por un lado, es interesante incorporar un planteamiento del modelo en transitorio, ya que permitiría observar la evolución de los procesos en el tiempo, haciendo posible el desarrollo a un nivel más profundo de pilas destinadas a aplicaciones no estacionarias, como, por ejemplo, en vehículos.

En una línea similar se encuentra la opción de preparar dicho modelo para estimar las pérdidas de voltaje debidas a fenómenos indeseados como la corrosión de los electrodos o la influencia de contaminantes en los gases de entrada como el monóxido de carbono. Esto se llevaría a cabo modificando o sustituyendo las diferentes ecuaciones afectadas, principalmente, las referentes a los fenómenos electroquímicos.

Finalmente, el presente modelo tiene también cierto potencial en cuanto a hibridación con otros modelos. De esta manera, se podría hibridar con software CFD con el objetivo de combinar la precisión y resolución del modelado 3D con la rapidez y simplicidad de las aproximaciones unidimensionales, obteniendo información del desempeño de la pila en la dirección del plano de la membrana. Ambos tipos de modelo estarían interconectados por medio de sus condiciones de contorno aplicadas en las interfaces GDL-Placas bipolares, siendo necesario que las ecuaciones físicas del modelo unidimensional se acoplen correctamente con las del software CFD. En esta línea, otra alternativa sería la

de integrarlo con modelos unidimensionales de los diferentes elementos que componen la instalación de una PEMFC (humidificadores, intercambiadores de calor, etc.) para obtener información combinada de cada uno de estos sistemas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abdollahzadeh, M., Ribeirinha, P., Boaventura, M., & Mendes, A. (2018). Three-dimensional modeling of PEMFC with contaminated anode fuel. *Energy*, 152, 939–959.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.03.162>
- [2] Bideaux, P. E., Fadel, P. M., & Li, Y. (n.d.). Data-driven fault diagnosis for PEMFC systems.
- [3] Energy Agency, I. (2021). World Energy Outlook 2021.
www.iea.org/weo
- [4] Ferreira, R. B., Falcão, D. S., Oliveira, V. B., & Pinto, A. M. F. R. (2017). 1D + 3D two-phase flow numerical model of a proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy*, 203, 474–495.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.048>
- [5] Gerteisen, D., Heilmann, T., & Ziegler, C. (2009). Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 187(1), 165–181.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.102>
- [6] Hao, L., Moriyama, K., Gu, W., & Wang, C.-Y. (2015). Modeling and Experimental Validation of Pt Loading and Electrode Composition Effects in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(8), F854–F867. <https://doi.org/10.1149/2.0221508jes>
- [7] He, P., Mu, Y. T., Park, J. W., & Tao, W. Q. (2020). Modeling of the effects of cathode catalyst layer design parameters on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Applied Energy*, 277.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115555>
- [8] Iranzo, A., Muñoz, M., Rosa, F., & Pino, J. (2010). Numerical model for the performance prediction of a PEM fuel cell. Model results and experimental validation. *International Journal of Hydrogen Energy*,

35(20), 11533–11550.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.129>

[9]Nonoyama, N., Okazaki, S., Weber, A. Z., Ikogi, Y., & Yoshida, T. (2011). Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(4), B416. <https://doi.org/10.1149/1.3546038>

[10]Orhan, M. F., Saka, K., & Kahraman, H. (2020). Analysis and modeling of a membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 12(4). <https://doi.org/10.1063/5.0002948>

[11]Penalba, M., Berasategi, J., Penalba, M., Blanco-Aguilera, R., Martinez-Agirre, M., Bou-Ali, M., & Shevtsova, V. (n.d.). A Hybrid 1D-CFD Numerical Framework for Hydrogen-based Fuel Cell and Electrolysers. <https://www.researchgate.net/publication/360791308>

[12]Salva, J. A., Iranzo, A., Rosa, F., & Tapia, E. (2016). Experimental validation of the polarization curve and the temperature distribution in a PEMFC stack using a one dimensional analytical model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20615–20632.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.152>

[13]Shampine, L., Kierzenka, J., & Shampine, L. F. (2008). A BVP solver that controls residual and error A BVP Solver that Controls Residual and Error 1. *European Society of Computational Methods in Sciences and Engineering (ESCMSE) Journal of Numerical Analysis, Industrial and Applied Mathematics (JNAIAM)*, 3(2), 27–41.

<https://www.researchgate.net/publication/228748602>

[14]Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., & Gottesfeld, S. (1991). Technical Information Bulletins 465-223,465-225, 465-246. 6. P. Wagner. In *J. Electrochem. Soc* (Vol. 138, Issue 8).

[15]Suter, T. A. M., Smith, K., Hack, J., Rasha, L., Rana, Z., Angel, G. M. A., Shearing, P. R., Miller, T. S., & Brett, D. J. L. (2021). Engineering Catalyst Layers for Next-Generation Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Review of Design, Materials, and Methods. In *Advanced Energy Materials* (Vol. 11, Issue 37). John Wiley and Sons Inc.

<https://doi.org/10.1002/aenm.202101025>

[16]Vetter, R., & Schumacher, J. O. (2019). Free open reference implementation of a two-phase PEM fuel cell model ☆. *Computer Physics Communications*, 234, 223–234.

<https://doi.org/10.17632/2msdd4j84c.1>

[17]Wang, Y., & Chen, K. S. (2010). Through-Plane Water Distribution in a Polymer Electrolyte Fuel Cell: Comparison of Numerical Prediction with Neutron Radiography Data. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12), B1878. <https://doi.org/10.1149/1.3498997>

[18]Xie, B., Zhang, G., Jiang, Y., Wang, R., Sheng, X., Xi, F., Zhao, Z., Chen, W., Zhu, Y., Wang, Y., Wang, H., & Jiao, K. (2020). “3D+1D” modeling approach toward large-scale PEM fuel cell simulation and partitioned optimization study on flow field. *ETransportation*, 6.

<https://doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100090>

[19]Zhang, J. (2008). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Springer London.

<https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>

[20]Zhang, J., Yang, W., Xu, L., & Wang, Y. (2011). Simulation of the catalyst layer in PEMFC based on a novel two-phase lattice model. *Electrochimica Acta*, 56(20), 6912–6918.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.026>

- [21]Zhang, L., Liu, Y., Song, H., Wang, S., Zhou, Y., & Hu, S. J. (2006). Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162(2 SPEC. ISS.), 1165–1171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.070>
- [22]Zhou, J., Putz, A., & Secanell, M. (2017). A Mixed Wettability Pore Size Distribution Based Mathematical Model for Analyzing Two-Phase Flow in Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), F530–F539. <https://doi.org/10.1149/2.0381706jes>
- [23] Spiegel, C. (2008). PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB ®.
- [24] Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill.
- [25] Molina, M. C. (2016). Métodos Matemáticos de la Física II: Ecuaciones Diferenciales y Funciones Especiales.
- [26] Zhou, S., Pei, F., & de Lile, J. (n.d.). 2 Theoretical Modeling of Polymer Electrolyte Membranes.
- [27] Delavar, M. A., & Wang, J. (2022). Charge and mass transport and modeling principles in proton-exchange membrane (PEM) fuel cells. (pp. 173–197). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823708-3.00010-9>.