



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Evaluación numérica del efecto de la geometría de los canales gaseosos de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico mediante un modelo explícito de orden reducido.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

AUTOR/A: Soler González, Joaquín

Tutor/a: Morena Borja, Joaquín de la

Cotutor/a: Sanchis Pacheco, Enrique José

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi más profundo agradecimiento a mi tutor, Joaquín de la Morena Borja, por darme la oportunidad de realizar este proyecto en el CMT y por haberme ayudado hasta el final. Su orientación y apoyo han sido cruciales para poder finalizar este trabajo.

A mi compañero y ahora amigo, Jose Lalangui Gallegos, a quien no solo le estoy inmensamente agradecido por su constante ayuda, sino también por las innumerables bromas y momentos compartidos que han hecho de esta experiencia algo inolvidable.

A mis amigos, tanto los de siempre como los más recientes, gracias por acompañarme, por distraerme y por siempre sacarme una sonrisa, incluso en los momentos más difíciles. Vosotros me habéis ayudado a madurar como persona y me habéis demostrado la suerte que tengo de teneros.

No puedo olvidar el apoyo incondicional de toda mi familia, especialmente de mis padres, que siempre han estado a mi lado, animándome y soportando mis altibajos. Su amor, apoyo y enseñanzas han sido claves para construir mis logros.

Finalmente, quiero dedicar este trabajo a mi abuela María, que, aunque ya no esté con nosotros, sé que siempre me acompañará y me cuidará, como lo hacía cuando era pequeño. Abuela, tu me has enseñado a ver la vida con otros ojos, haciéndome reír incluso cuando tu ya casi no podías.

RESUMEN

La preocupación por la contaminación, el cambio climático y la conservación de nuestro planeta llevan décadas entre nosotros. Organizaciones intergubernamentales y gobiernos están endureciendo las restricciones de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). En la Unión Europea, la comercialización de automóviles de combustión quedará prohibida a partir del año 2035, dejando a los vehículos eléctricos de baterías y los de pila de combustible como las dos únicas alternativas.

Las baterías presentan limitaciones, como su reducida autonomía y sus elevados tiempos de carga. Sin embargo, las pilas de combustible, como las de hidrógeno, solventan estos problemas y presentan un futuro prometedor, pues no sólo son una fuente de energía limpia, sino que también tienen una elevada eficiencia manteniendo un tamaño compacto, lo que las hace ideales para aplicaciones automovilísticas.

Por todas estas razones, la investigación en el campo de las pilas de combustible resulta de una gran importancia en la actualidad. Este trabajo se enfoca precisamente en este ámbito, utilizando un modelo computacional de pila de combustible tipo PEM. Con este, se llevan a cabo dos estudios: uno analiza el efecto de la geometría de los canales gaseosos y el otro examina la variación del espesor de estos canales. Ambos estudios comparan dos estequiometrías distintas. Las dos geometrías evaluadas son la de serpentin y la de canales rectos paralelos (CRP).

Con el estudio del efecto de la geometría se ha comprobado que, para bajas estequiometrías (normalmente utilizadas), escalando los caudales de alimentación para mantener la velocidad del flujo advectivo, la curva de polarización para la geometría de CRP alcanza mayores densidades de corriente que la de la geometría de serpentin, pues esta última presenta una mayor longitud total. Si el escalado del caudal se realiza para mantener el mismo factor estequiométrico, apenas hay diferencias entre las curvas de polarización, aunque si que cabe destacar que en la geometría de CRP hay una menor variación de la concentración de las especies a lo largo del canal, lo que puede disminuir la degradación la membrana.

Con el estudio de la variación del espesor de los canales, se ha comprobado que, para bajas estequiometrías, el aumento del espesor provoca una disminución de la densidad de corriente alcanzada, mientras que la disminución del espesor provoca un aumento de la misma.

Palabras clave: Pila de combustible tipo PEM, modelo computacional, curva de polarización, estequiometría, geometría de los canales gaseosos, serpentin, canales rectos paralelos, espesor de los canales.

ABSTRACT

Concerns about pollution, climate change and the conservation of our planet have been with us for decades. Intergovernmental organizations and governments are tightening restrictions on greenhouse gas (GHG) emissions. In the European Union, the marketing of combustion cars will be banned from 2035, leaving battery electric and fuel cell vehicles as the only two alternatives.

Batteries have limitations, such as their reduced range and long charging times. However, fuel cells, such as hydrogen fuel cells, overcome these problems and present a promising future, as they are not only a clean source of energy, but also have high efficiency while maintaining a compact size, making them ideal for automotive applications.

For all these reasons, research in the field of fuel cells is currently of great importance. This work focuses precisely on this field, using a computational model of a PEM fuel cell. With this, two studies are carried out: one analyzes the effect of the geometry of the gas channels and the other examines the variation of the thickness of these channels. Both studies compare two different stoichiometries. The two geometries evaluated are serpentine and parallel straight channels (PSC).

By studying the effect of geometry, it has been found that, for low stoichiometries (normally used), by scaling the feed flow rates to maintain the advective flow velocity, the polarization curve for the PSC geometry reaches higher current densities than that of the serpentine geometry, since the latter has a longer total length. If the flow rate is scaled to maintain the same stoichiometric factor, there are hardly any differences between the polarization curves, although it should be noted that in the PSC geometry there is less variation in the concentration of the species along the channel, which may decrease the degradation of the membrane.

With the study of the variation of the thickness of the channels, it has been found that, for low stoichiometries, the increase of the thickness causes a decrease of the current density reached, while the decrease of the thickness causes an increase of the same.

Keywords: PEM fuel cell, computational model, polarization curve, stoichiometry, gas channel geometry, serpentine, parallel straight channels, channel thickness.

RESUM

La preocupació per la contaminació, el canvi climàtic i la conservació del nostre planeta porten dècades entre nosaltres. Organitzacions intergovernamentals i governs estan endurint les restriccions d'emissions de gasos amb efecte d'hivernacle (GEI). A la Unió Europea, la comercialització d'automòbils de combustió quedarà prohibida a partir de l'any 2035 i deixarà els vehicles elèctrics de bateries i els de pila de combustible com les dues úniques alternatives.

Les bateries presenten limitacions, com ara la seva reduïda autonomia i els elevats temps de càrrega. Tot i això, les piles de combustible, com les d'hidrogen, resolen aquests problemes i presenten un futur prometedor, ja que no només són una font d'energia neta, sinó que també tenen una elevada eficiència mantenint una mida compacte, cosa que les fa ideals per a aplicacions automobilístiques.

Per totes aquestes raons, la investigació en el camp de les piles de combustible resulta de gran importància actualment. Aquest treball s'enfoca precisament a aquest àmbit, utilitzant un model computacional de pila de combustible tipus PEM. Amb aquest, es duen a terme dos estudis: un analitza l'efecte de la geometria dels canals gaaseosos i l'altre examina la variació de l'espessor d'aquests canals. Tots dos estudis comparen dues estequiometries diferents. Les dues geometries avaluades són la de serpentí i la de canals rectes paral·lels (CRP).

Amb l'estudi de l'efecte de la geometria s'ha comprovat que, per a baixes estequiometries (normalment utilitzades), escalant els cabals d'alimentació per mantenir la velocitat del flux advection, la corba de polarització per a la geometria de CRP assoleix més densitats de corrent que la de la geometria de serpentí, ja que aquesta última presenta una major longitud total. Si l'escalat del cabal es realitza per mantenir el mateix factor estequiomètric, amb prou feines hi ha diferències entre les corbes de polarització, encara que sí que cal destacar que a la geometria de CRP hi ha una menor variació de la concentració de les espècies al llarg del canal, cosa que pot disminuir la degradació la membrana.

Amb l'estudi de la variació de l'espessor dels canals, s'ha comprovat que, per a baixes estequiometries, l'augment de l'espessor provoca una disminució de la densitat de corrent assolida, mentre que la disminució de l'espessor en provoca un augment.

Paraules clau: Pila de combustible tipus PEM, model computacional, corba de polarització, estequiometria, geometria dels canals gasosos, serpentí, canals rectes paral·lels, gruix dels canals.

Índice general

Índice general	V
Índice de figuras	VII
Índice de cuadros	IX
I MEMORIA	1
1. Introducción	2
1.1. Motivación y justificación	2
1.2. Objetivos	5
1.3. Antecedentes	6
1.4. Relación con los objetivos de desarrollo sostenible	7
2. La pila de combustible	10
2.1. Introducción e historia	10
2.2. Clasificación y tipologías	13
2.2.1. <i>Según la temperatura de funcionamiento</i>	13
2.2.2. <i>Según el electrolito empleado</i>	14
2.2.3. <i>Según el combustible y/o según el oxidante utilizados</i>	16
2.2.4. <i>Según los catalizadores empleados</i>	17
2.2.5. <i>Según el tipo de colectores empleados para suministrar los reactivos</i>	18
2.3. Componentes de la pila tipo PEM	19
2.4. Principio de funcionamiento	20
2.4.1. <i>Funcionamiento de la pila de combustible tipo PEM</i>	20
2.4.2. <i>Curva de polarización</i>	21
2.5. Aplicaciones de la tecnología	23
2.5.1. <i>Transporte</i>	23
2.5.2. <i>Aplicaciones aeroespaciales</i>	23
2.5.3. <i>Aplicaciones portátiles</i>	23
2.5.4. <i>Aplicaciones industriales</i>	23
2.5.5. <i>Generación de energía estacionaria</i>	24
2.5.6. <i>Almacenamiento de energía renovable</i>	24
2.6. Problemáticas	24

3. Modelo de la pila de combustible	26
3.1. Introducción e hipótesis del modelo	26
3.2. Estructura del modelo	28
3.3. Descripción de geometrías	30
4. Estudios de mallado, calibración y validación del modelo	33
4.1. Puntos de operación y adecuación a la geometría de CRP	33
4.2. Estudios de independencia de malla	36
4.2.1. <i>Estudio de independencia de malla para la geometría de serpentín</i>	36
4.2.2. <i>Estudio de independencia de malla para la geometría de CRP</i>	37
4.3. Calibración y validación del modelo	38
4.3.1. <i>Parámetros</i>	38
4.3.2. <i>Algoritmo de calibración</i>	41
4.3.3. <i>Calibración y validación</i>	42
5. Resultados	44
5.1. Estudio del efecto de la geometría de los canales gaseosos	44
5.1.1. Estrategia 1: Escalado en base al área del canal	44
5.1.2. Estrategia 2: Escalado en base a la estequiometría	52
5.2. Estudio de variación del espesor de los canales gaseosos	54
6. Conclusiones	63
6.1. Conclusiones	63
6.2. Trabajos futuros	65
Bibliografía	66
II PRESUPUESTO	69
III ANEXOS	71

Índice de figuras

1.1.	Emisiones brutas de GEI en 2022 por sectores (izquierda) y por tipo de gas (derecha) Fuente: Edición 2024 del Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico) [1].	3
1.2.	Esquema general de una pila de combustible. Fuente: Centro Nacional del Hidrógeno [2]	4
1.3.	Número de publicaciones por año relacionadas con pilas de combustible. Fuente: Scopus [3].	5
2.1.	Tractor Allis-Chalmers propulsado mediante pila de combustible (izquierda) [4] y General Motors Electrovan (derecha) [5].	12
2.2.	Consumo eléctrico mundial por sector (1990-2021). Fuente: Agencia Internacional de la Energía (IEA) [6].	13
2.3.	Despegue del cohete Saturn V para la misión Apollo 11 [7].	14
2.4.	Esquema de una celda de combustible de hidrógeno tipo PEM.	19
2.5.	Curva de polarización típica de una pila de combustible tipo PEM.	21
3.1.	Esquema de una placa bipolar con geometría de canales rectos paralelos.	27
3.2.	Sección transversal de un canal y una costilla con las distintas capas de una pila de combustible tipo PEM así como el volumen de control considerado.	27
3.3.	Esquema general del modelo computacional de la pila de combustible tipo PEM.	28
3.4.	Geometría de la celda de combustible del modelo.	30
3.5.	Ejemplo de una placa bipolar con un único canal en forma de serpentin [8].	31
3.6.	Placa bipolar con geometría de canales rectos paralelos (CRP) de la pila de combustible que va a ser instalada en el banco de gases sintéticos del CMT.	31
4.1.	Curvas de polarización para el estudio completo (izquierda) y curvas de polarización para las simulaciones con mallado de 50, 150, 155 y 160 nodos (derecha).	37
4.2.	Tiempo de cálculo dependiendo del número de nodos del mallado.	37
4.3.	Curvas de polarización para el estudio de mallado de la geometría de CRP.	38
4.4.	Tiempo de cálculo dependiendo del número de nodos del mallado.	38
4.5.	Curvas de polarización experimentales y ajustadas para SP1 y SP2 (izquierda) y curva de densidad de potencia experimental y ajustada para el SP1 (derecha).	43
5.1.	Comparación de las curvas de polarización medias para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 1.	44
5.2.	Comparación del flujo molar adimensional de H_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha). para la estrategia 1.	47

5.3. Comparación del flujo molar adimensional de O_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 1.	48
5.4. Comparación del flujo molar adimensional de H_2O para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha), tanto para ánodo (arriba) como para cátodo (abajo) para la estrategia 1.	50
5.5. Comparación de las curvas de polarización medias para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 2.	52
5.6. Comparación del flujo molar adimensional de H_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha), tanto para ánodo (arriba) como para cátodo (abajo) para la estrategia 2.	53
5.7. Comparación del flujo molar adimensional de O_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 2.	53
5.8. Comparación del flujo molar adimensional de H_2O para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha), tanto para ánodo (arriba) como para cátodo (abajo) para la estrategia 2.	54
5.9. Comparación de las curvas de polarización medias original y de 15 mm de espesor para 160 nodos (izquierda) y para 320 nodos (derecha).	56
5.10. Evolución a través de los nodos del canal, del flujo molar de H_2 (izquierda) y H_2O (derecha) en el ánodo para todo el barrido de voltajes.	57
5.11. Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de serpentín con la de 15 mm de espesor (izquierda) y la de 5 mm de espesor (derecha) para el SP1.	58
5.12. Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de CRP con la de 0.9 mm de espesor (izquierda) y la de 0.3 mm de espesor (derecha) para el SP1.	59
5.13. Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de serpentín con la de 15 mm de espesor para el SP2.	60
5.14. Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de serpentín con la de 15 mm de espesor (izquierda) y la de 5 mm de espesor (derecha) para el SP2.	61
5.15. Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de CRP con la de 0.9 mm de espesor (izquierda) y la de 0.3 mm de espesor (derecha) para el SP2.	61

Índice de cuadros

1.1. Grado de relación del proyecto con los ODS de la agenda 2030.	9
2.1. Especificaciones de cada tipo de pila de combustible según su electrolito.	16
3.1. Resumen de ambas geometrías.	32
4.1. Puntos de operación para la geometría de serpentin.	33
4.2. Humedades Relativas.	34
4.3. Densidades de flujo molar para la geometría de CRP para la estrategia 1 (escalado en base al área de los canales gaseosos.	35
4.4. Densidades de flujo molar para la geometría de CRP para la estrategia 2 (escalado en base a la estequiometría.	35
4.5. Parámetros prefijados para la calibración.	39
4.6. Calibración definitiva.	43
5.1. Cálculo de las nuevas áreas transversales según los nuevos espesores.	55
5.2. Nuevas densidades de flujo molar.	56
6.1. Costes de la mano de obra del proyecto.	70
6.2. Coste del equipo informático empleado en el proyecto.	70
6.3. Coste del software empleado en el proyecto.	70
6.4. Presupuesto total del proyecto.	70

Parte I

MEMORIA

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y justificación

En la segunda mitad del siglo XVIII se empezó a utilizar el carbón como combustible y se desarrollaron las máquinas de vapor, que se empezaron a implementar para todo tipo de usos, desde el movimiento de maquinaria en fábricas hasta el transporte (ferrocarril, barco de vapor...). Esto es lo que conocemos como el inicio de la Revolución Industrial, que se produjo en Gran Bretaña alrededor del año 1780 y que, con el paso de las décadas, se fue extendiendo por Europa y América.

Fue entonces cuando el impacto de los seres humanos en nuestro planeta pasó de un incremento lineal a un incremento exponencial. Las emisiones de gases contaminantes se dispararon. Fue el inicio del cambio climático que estamos experimentando en nuestros días, en los que cada año se convierte en el más cálido hasta la fecha, la sequía ha trascendido a la escena política, los océanos devoran poblaciones costeras y las catástrofes climáticas aumentan tanto de intensidad como de frecuencia alrededor del mundo.

Poco a poco los gobiernos tomaron conciencia de estas repercusiones en la naturaleza debidas a la acción humana, y en 1988 se creó el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), este fue el primer paso hacia la reducción de la emisión de contaminantes. Posteriormente, en 2015, se estableció el Acuerdo de París, cuyo objetivo es reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de forma que el incremento de la temperatura media global sea inferior a 2°C, intentando limitarlo a 1.5°C con respecto a los niveles preindustriales.

Algunos de estos GEI son, por ejemplo, el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) o los óxidos de nitrógeno (NO_x). Con la mayor concentración de estos gases en nuestra atmósfera, se incrementa el efecto invernadero, pues la radiación solar llega a la superficie de la tierra, la calienta y ésta emite radiación infrarroja que es absorbida y reemitida por las moléculas de los GEI, aumentando la temperatura de la superficie terrestre. Es necesario tener en cuenta que el sector del transporte es uno de los que más emisiones de GEI produce, tal y como se puede observar en la figura 1.1, además, uno de los principales problemas que presenta este sector es su extrema dependencia del petróleo.

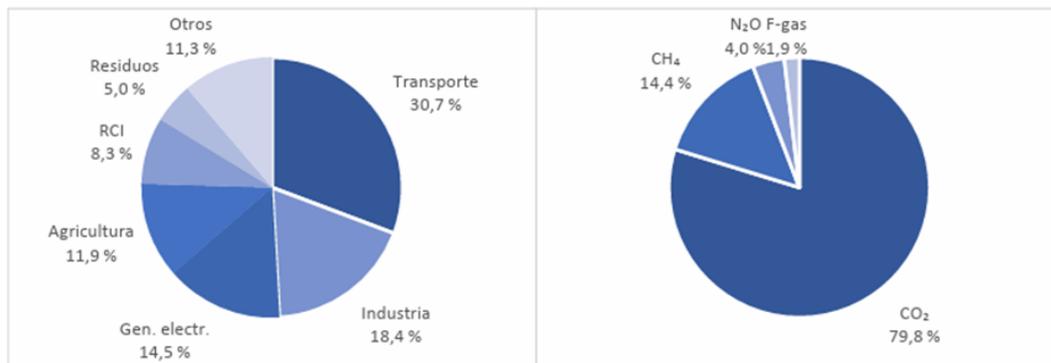


Figura 1.1: Emisiones brutas de GEI en 2022 por sectores (izquierda) y por tipo de gas (derecha) Fuente: Edición 2024 del Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico) [1].

Por todo esto, en 2022, el Parlamento y el Consejo de la Unión Europea aprobaron la prohibición de la comercialización de vehículos de combustión a partir de 2035, con el objetivo de que para 2050 la Unión Europea sea un espacio libre de automóviles contaminantes. Así pues, a partir de 2035 los únicos coches que se podrán comercializar serán los coches eléctricos de baterías o los de pila de combustible de hidrógeno.

Los primeros presentan como principal inconveniente los tiempos de carga de las baterías, así como su autonomía. Actualmente, los coches eléctricos de mayor autonomía llegan aproximadamente a los 600km, acercándose a la de algunos vehículos con motor de combustión, pero todavía lejos de los 1000km que pueden lograr estos últimos. Además, los tiempos de carga de las baterías son considerablemente más lentos en comparación con el tiempo necesario para repostar un coche diésel o de gasolina. El problema radica en que no se puede incrementar significativamente la velocidad de carga de las baterías, ya que cuanto mayor es esta, menor es la vida útil de las baterías debido a una degradación más rápida.

Por todo esto se presentan como una buena alternativa a los coches eléctricos de baterías, los coches de pila de combustible de hidrógeno, pues estos solventan los dos principales problemas de los anteriores. Por un lado, la autonomía mejora, pues al igual que ocurre con los coches de combustión, estos vehículos presentan un tanque donde se almacena el hidrógeno que después se utilizará en la pila para producir electricidad. Ésta irá directamente al motor eléctrico o será almacenada en una batería para los momentos de demanda pico del motor. Por otro lado, la recarga del tanque de hidrógeno se produce como si se tratara del repostaje de un coche con combustible fósil convencional, por lo que tampoco tienen el problema de los elevados tiempos de carga que presentan los coches eléctricos de baterías.

Según el Centro Nacional del Hidrógeno una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma de forma directa la energía química en eléctrica. Existen distintos tipos de pila de combustible como las alcalinas (Alkaline Fuel Cells, AFC) y las de óxido sólido (Solid Oxid Fuel Cells, SOFC), pero las más utilizadas son las de membrana de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) que se usan en vehículos. Este último tipo de pila de combustible va a ser instalada en el banco de gases sintéticos del Instituto Universitario de Investigación CMT-Clean Mobility & Thermofluids.

Pese a los distintos tipos que existen el funcionamiento general de la pila de combustible es el mismo. El combustible (por ejemplo, H_2) es introducido en el ánodo, donde, con la ayuda de un catalizador, se descompone, liberando electrones que crean la corriente eléctrica y protones que atraviesan el electrolito hasta el cátodo. Así pues, en el cátodo, se introduce el oxígeno (comburente) que, gracias al catalizador, reacciona con los protones y los electrones produciendo agua (H_2O) y calor.

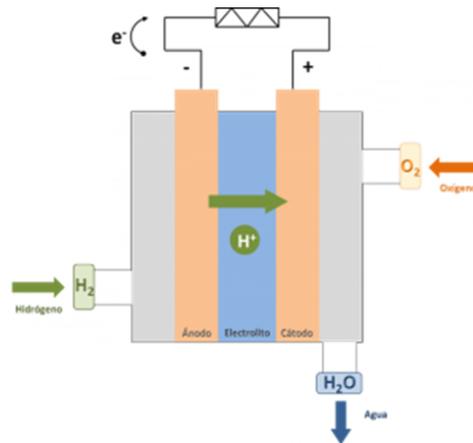


Figura 1.2: Esquema general de una pila de combustible. Fuente: Centro Nacional del Hidrógeno [2]

Como solo obtenemos como productos agua y calor (que puede ser aprovechado) podemos afirmar que el hidrógeno se trata de una alternativa limpia a los combustibles fósiles, pues no produce emisión alguna de GEI. Aunque cabe destacar que esto es así siempre y cuando el hidrógeno utilizado para repostar sea hidrógeno verde, es decir, hidrógeno producido a partir de electricidad renovable.

Así pues, la investigación en el ámbito de las pilas de combustible ha aumentado notablemente durante el presente siglo, como se puede apreciar en la figura 1.3. Este incremento del interés por esta tecnología se debe principalmente a la creciente preocupación mundial por el cambio climático, pero también se debe al hecho de que las pilas de combustible presentan un futuro prometedor como fuente de energía, no solo para la automoción, sino también para muchos otros sectores, como se explicará más adelante en este trabajo.

A modo de enfatizar en el considerable aumento de interés por esta tecnología, es relevante señalar que, según se observa en la figura 1.3, mientras que en 1990 apenas se publicaron 404 artículos científicos relacionados con las pilas de combustible, el año pasado, en 2023, se publicaron 14191. Además, en lo que va de 2024, ya se han publicado alrededor de 6000 artículos relacionados con esta tecnología.

Por todo lo expuesto hasta el momento, se puede observar que la investigación en el campo de las pilas de combustible tiene un futuro prometedor. Por ello, el Instituto Universitario de Investigación CMT-Clean Mobility & Thermofluids de la Universitat Politècnica de València (en adelante, CMT) presenta una línea de investigación dedicada a las pilas de combustible, que incluye un *stack* de celdas de combustible en serie, una instalación de generación de hidrógeno mediante electrolisis y un vehículo de hidrógeno montado en un dinamómetro. Como ya se ha mencionado anteriormente,

a esto se le sumará en un futuro una monocelda de pila de combustible que será instalada en el banco de gases sintéticos. Esta monocelda esta basada en el diseño propuesto por el Centro Común de Investigación (Joint Research Centre, JRC) de la Comisión Europea [9], desarrollado con el fin de establecer un *hardware* de referencia.



Figura 1.3: Número de publicaciones por año relacionadas con pilas de combustible. Fuente: Scopus [3].

Como los materiales utilizados en las pilas de combustible (grafito, platino,...) presentan un costo importante, este trabajo se centra en el estudio del efecto de la geometría elegida para los canales gaseosos de la placa bipolar sobre la curva de polarización de la celda, curva característica que define las prestaciones de la misma, así como del efecto de la variación del espesor de los canales. Para obtener los resultados necesarios se utilizará el modelo computacional de pila de combustible tipo PEM desarrollado por el CMT.

1.2. Objetivos

El primer objetivo de este trabajo de fin de grado es adquirir un conocimiento básico pero amplio sobre las pilas de combustible y su funcionamiento. Además, se pretende profundizar en aspectos tales como las clasificaciones y tipologías actuales de pilas de combustible, así como explorar las diversas, interesantes y útiles aplicaciones que esta tecnología ofrece.

Por otro lado, y cómo será explicado con posterioridad, existen distintas geometrías para las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). La geometría de referencia utilizada para la calibración y validación del modelo, extraída de la literatura, presenta un único canal en forma de serpentin. Sin embargo, la monocelda a instalar en CMT presenta, por el contrario, 24 canales rectos. Así pues, el objetivo fundamental de este proyecto es comparar la operación y prestaciones de estos dos tipos de geometrías, con el fin de obtener información sobre el comporta-

miento esperable del diseño de canales rectos previo a la realización de los ensayos previstos sobre la misma en el banco de ensayos en construcción. Para ello se analizarán los resultados obtenidos con el modelo para ambas geometrías, centrándonos en la curva de polarización media y la distribución nodal de la misma.

Para conseguir llegar a este objetivo se han ido llevando a cabo los siguientes objetivos parciales:

- Calibrar el modelo a partir de datos de la literatura para la geometría de serpentín.
- Desarrollar de una metodología para escalar de forma apropiada los caudales de alimentación gaseosa en ánodo y cátodo para la nueva geometría, que difiere tanto en el tamaño del canal como en la superficie activa de la celda.
- Realizar un análisis comparativo de las prestaciones globales y locales de ambas geometrías bajo dos condiciones de estequiometría.
- Cuantificar la homogeneidad de la distribución de la concentración y flujos molares de las especies más importantes (hidrógeno, oxígeno y agua) y evaluar, de forma cualitativa, el impacto esperable de la geometría sobre la degradación de la celda.

1.3. Antecedentes

Este trabajo se centra en el estudio de los resultados obtenidos por el modelo de la pila de combustible y su relación con la modificación de ciertos parámetros de entrada al modelo. Cómo la instalación de la pila de combustible individual se trata de un montaje nuevo en el CMT, al igual que el modelo de esta pila de combustible, no hay muchos trabajos que puedan servir de antecedente directo entre los trabajos desarrollados por el Instituto.

No obstante, sí que se pueden citar algunos ejemplos de trabajos previos en el ámbito de las pilas de combustible tipo PEM. El primero es la Tesis doctoral de Marcos López Juárez [10]. Este trabajo se centra en la optimización de la gestión energética y el análisis de ciclo de vida de sistemas de pila de combustible híbridos, en las que la propia pila opera junto con una batería con el fin de limitar su operación dinámica. El segundo trabajo para destacar sería el artículo [11] desarrollado por Pedro Piqueras, Joaquín de la Morena, Enrique J. Sanchís y José A. Lalangui, que evalúa a nivel de modelado la capacidad de un sistema de pila de combustible en el que se enriquece en oxígeno la corriente del cátodo.

Por otro lado, la pila de combustible del CMT está basada en la pila del Joint Research Centre (JRC) del Informe Técnico [9] publicado en 2021, que ha servido de referencia tanto para el desarrollo de la pila y su montaje en el banco de gases sintéticos del departamento, como para modificar los parámetros necesarios en el modelo y adecuarlo a la geometría de la pila del CMT.

Para llevar a cabo el modelado de la pila de combustible se han tomado como referencia distintos artículos científicos sobre desarrollo de modelos para este tipo de sistemas, entre los que se incluyen:

- “Passivity based control of a distributed PEM fuel cell model” de Michael Mangold, Andreas Bück y Richard Hanke-Rauschenbach. [12]
- “In Situ Current Distribution Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells” de M. M. Mench, C. Y. Wang, y M. Ishikawa. [13]
- “Mass transfer enhancement of PEM fuel cells with optimized flow channel dimensions” de Weitong Pan, Xueli Chen, Fuchen Wang y Gance Dai. [14]
- “Free open reference implementation of a two-phase PEM fuel cell model” de Roman Vetter y Jürgen O. Schumacher. [15]

También cabe destacar la Tesis doctoral de María Laura Sarmiento Carnevali [16] de la Universitat Politècnica de Catalunya.

Para tener en cuenta la acumulación de agua líquida en la capa difusiva y sus consecuencias en la distribución de los reactivos se atendió al artículo [17], así como [18].

Por último, del Trabajo de Investigación del Concurso 64/22 para Catedrático de Universidad realizado por Pedro Piqueras Cabrera [19] se obtuvieron las ecuaciones del transporte de especies, así como distintas difusividades que sirvieron para realizar el submodelo de transporte de H_2/O_2 .

1.4. Relación con los objetivos de desarrollo sostenible

En el año 2015, las Naciones Unidas establecieron los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [20]. Tal y como proclama el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), estos 17 objetivos integrados tienen como objetivo acabar con la pobreza y la desigualdad, garantizar la paz y la prosperidad para todas las personas para el año 2030, y focalizarse en la protección del planeta, el cambio climático y la degradación ambiental.

Así pues, la investigación en el ámbito de la pila de combustible tiene una estrecha relación con varios de los ODS, en especial, con los relacionados con promover la innovación tecnológica, abordar los desafíos ambientales y climáticos globales, y proporcionar una fuente de energía limpia y sostenible.

Los ODS con los que este proyecto presenta un vínculo más estrecho son los siguientes:

- ODS 3: Salud y bienestar: La implementación de pilas de combustible de hidrógeno en distintos ámbitos puede contribuir a la reducción de la contaminación atmosférica y al aumento de la calidad del aire, con el consiguiente beneficio en la salud y el bienestar de las personas, reduciéndose las probabilidades de contraer enfermedades respiratorias o cardiovasculares. Además, los vehículos y sistemas de generación de energía con hidrógeno presentan una menor contaminación acústica que los motores de combustión interna, lo que también contribuye al bienestar de las personas que viven en entornos urbanos o cerca de carreteras muy transitadas.

- ODS 7: Energía asequible y no contaminante. Como ya hemos dicho anteriormente las pilas de combustible de hidrógeno son una fuente de energía limpia y sostenible, pues los únicos productos derivados de su funcionamiento son agua y calor. La investigación en esta área busca reducir los elevados costos actuales de esta tecnología, así como aumentar su disponibilidad, contribuyendo así al objetivo de energía asequible y no contaminante.
- ODS 8: Trabajo decente y crecimiento económico: La investigación en pilas de combustible implica la creación de puestos de trabajo para ingenieros, científicos, técnicos y otros profesionales cualificados. Además, la implementación de esta tecnología en distintos sectores puede generar aún más empleo en la fabricación, instalación y mantenimiento de esta tecnología. Por otro lado, la investigación en pilas de combustible impulsa la innovación en campos como la química, la gestión energética y la ingeniería de materiales, esto puede conducir a la creación de nuevas oportunidades de negocio y nuevas empresas, estimulando así el crecimiento económico.
- ODS 9: Industria, innovación e infraestructura. La investigación en pilas de combustible implica innovación en tecnologías de energía limpia, así como el desarrollo de infraestructuras para su implementación. Esto puede incluir la mejora de los sistemas de almacenamiento y distribución de hidrógeno, así como el diseño de aplicaciones específicas en sectores como el transporte y la generación de energía.
- ODS 11: Ciudades y comunidades sostenibles. La implementación de las pilas de combustible de hidrógeno en los vehículos y en futuros sistemas de energía descentralizados puede contribuir a la reducción de la contaminación ambiental y a la creación de comunidades más sostenibles.
- ODS 12: Producción y consumo responsables. Debemos reducir la huella ecológica de la actividad humana en el medio ambiente mediante un cambio en los métodos de producción de bienes y servicios. La pila de combustible de hidrógeno puede contribuir a la producción de energía sostenible y, por tanto, a un consumo energético también más sostenible y responsable. Además, las pilas de combustible tienen una mayor eficiencia que los sistemas convencionales de producción de electricidad, lo que reduce el desperdicio de recursos y la contaminación asociada.
- ODS 13: Acción por el clima. La pila de combustible de hidrógeno proporciona energía limpia, por eso su uso en distintos sectores puede ayudar a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera y paliar así el cambio climático.
- ODS 15: Vida de ecosistemas terrestres: La implementación de la celda de combustible en distintos sectores, como el transporte o la generación de energía eléctrica, sustituyendo los combustibles fósiles por hidrógeno producido de forma sostenible, puede contribuir en gran medida a la acción contra el cambio climático y, por tanto, a la conservación de la biodiversidad de los ecosistemas terrestres.
- ODS 17: Alianzas para Lograr los Objetivos: A menudo, la investigación en pilas de combustible requiere de la colaboración entre distintas empresas, instituciones académicas y otros tipos de organizaciones para avanzar en el desarrollo de la tecnología, compartir conocimiento y superar barreras en la implementación de las nuevas tecnologías sostenibles, que son imprescindibles para la conservación de nuestro planeta y asegurar nuestro futuro como especie.

Todo esto se puede ver reflejado en la tabla 1.4, donde se puede ver de forma simplificada el grado de relación del proyecto con los objetivos de desarrollo sostenible de la agenda 2030:

Cuadro 1.1: Grado de relación del proyecto con los ODS de la agenda 2030.

Objetivos de Desarrollo Sostenible	Alto	Medio	Bajo	No Procede
ODS 1. Fin de la pobreza				X
ODS 2. Hambre cero				X
ODS 3. Salud y bienestar			X	
ODS 4. Educación de calidad				X
ODS 5. Igualdad de género				X
ODS 6. Agua limpia y saneamiento				X
ODS 7. Energía asequible y no contaminante	X			
ODS 8. Trabajo decente y crecimiento económico			X	
ODS 9. Industria, innovación e infraestructuras	X			
ODS 10. Reducción de las desigualdades				X
ODS 11. Ciudades y comunidades sostenibles	X			
ODS 12. Producción y consumo responsables		X		
ODS 13. Acción por el clima	X			
ODS 14. Vida submarina				X
ODS 15. Vida de ecosistemas terrestres		X		
ODS 16. Paz, justicia e instituciones sólidas				X
ODS 17. Alianzas para lograr objetivos			X	

Capítulo 2

La pila de combustible

2.1. Introducción e historia

Pese a que para la mayoría de la población las pilas de combustible son algo novedoso, lo cierto es que sus inicios se remontan a más de 180 años atrás. Toda la historia detallada de las pilas de combustible la podemos encontrar reflejada en distintos artículos y libros, como por ejemplo [21] y [22]. A continuación, nos centramos en realizar un breve resumen del desarrollo de esta tecnología a lo largo de los años.

La invención de la pila de combustible es atribuida al juez y científico galés Sir William Grove quien la presentó en 1839. El dispositivo recibió el nombre de la “celda de Grove” y con ella consiguió demostrar la posibilidad de obtener directamente energía eléctrica a partir de energía química mediante la combinación de hidrógeno y oxígeno en presencia de un electrolito. Durante su investigación también consiguió demostrar que el agua se puede disociar en hidrógeno y oxígeno (electrólisis del agua), así como el proceso inverso (en el que se basa la pila de combustible). Además, Grove apuntó al potencial que tenía esta tecnología para la generación de energía eléctrica de manera limpia y eficiente.

Sin embargo, el término “pila de combustible” no apareció hasta 1889, acuñado por Ludwig Mond y Charles Langer, quienes propusieron este nombre para describir a los dispositivos que generan electricidad a partir de la reacción entre un combustible y un oxidante. Estos se centraron en el objetivo de evolucionar la pila de Grove para obtener un sistema práctico. Intentaron conseguirlo mediante el uso de carbón y coque para obtener un gas con un elevado contenido de hidrógeno, el cual se suministraba al ánodo de la celda. Por ello, podríamos decir que se trataba de una temprana Pila de Combustible de Carbono Indirecta (ICFC), pues el carbón recibía primero un pretratamiento para obtener el hidrógeno a partir de él.

Por otro lado, otros investigadores como William W. Jaques o Emil Baur trataban de desarrollar Pilas de Combustible de Carbono Directas (DCFC). En estas, normalmente, el carbono se introducía directamente en la celda (por ejemplo, como carbono sólido, en forma de carbón o coque) donde se oxidaba electroquímicamente produciendo electricidad.

A pesar de los avances significativos logrados en estas investigaciones de pilas de combustible de carbono a finales del siglo XIX y principios del XX, ninguna alcanzó el éxito completo. Esto se debió principalmente a los numerosos problemas prácticos que surgieron, agravados por el limitado conocimiento sobre materiales y cinética electroquímica que se tenía en la época.

En 1932, el ingeniero británico Francis Bacon comenzó su investigación en pilas de combustible. Este, desarrolló la pila de combustible hidrógeno-oxígeno alcalina (AFC), también conocida como celda de combustible Bacon, que puede considerarse como la primera celda práctica y que posteriormente acabaría utilizándose para el programa espacial Apolo de la National Aeronautics and Space Administration (NASA) de los Estados Unidos. A diferencia de la pila de Mond y Langer, que utilizaba electrodos de platino, la de Bacon utilizaba electrodos de níquel, considerablemente más económicos. En 1959, Bacon presentó una celda de 5 kW capaz de alimentar a una máquina de soldar.

Por otro lado, el químico William Thomas Grubb, que trabajaba para la General Electric Company (GE), inventó en 1955 la Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC). Para ello utilizó como electrolito una membrana de intercambio iónico de poliestireno sulfonado. Más tarde, en 1958, el también químico de la GE Leonard Niedrach halló la manera de depositar platino en la membrana de la celda, para que este sirviera como catalizador para las reacciones de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno. Entonces, las pilas de combustible Grubb-Niedrach empezaron a desarrollarse con la NASA y acabaron siendo el principal componente del sistema de generación de energía eléctrica de las naves espaciales del proyecto Gemini, pues, entre otras cosas, alimentaban a los sistemas de soporte vital de la tripulación, así como a los equipos científicos y de navegación.

Posteriormente, la NASA comenzó a utilizar pilas de combustible alcalinas como sistema de generación de energía eléctrica para sus naves. Estas estaban basadas en la celda de Bacon pero fueron desarrolladas por Pratt & Whitney. No solo suministraban electricidad, sino también agua potable para la tripulación. Las pilas de combustible alcalinas se utilizaron tanto en el Programa Apollo (1961-1972) como en el Programa del Transbordador Espacial (1981-2011).

Dejando de lado la historia de las pilas de combustible en el espacio, vamos a centrarnos ahora en las pilas de combustible en aplicaciones terrestres. En cuanto a aplicaciones automotrices, el primer vehículo terrestre propulsado por pilas de combustible fue el tractor agrícola Allis-Chalmers (1959), desarrollado por el ingeniero norteamericano Harry Karl Ihrig. Este producía 15kW de potencia, es decir 20 CV, y estaba propulsado por 1008 celdas de combustible alcalinas alimentadas por hidrógeno, que generaban la corriente necesaria para un motor eléctrico de corriente continua.

Posteriormente, en 1966, se presentó la General Motors Electrovan, una furgoneta experimental basada en la GMC Handi-van pero propulsada por pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) que se alimentaban de hidrógeno y oxígeno líquidos almacenados en tanques. Pese a que el sistema ocupaba todo el espacio de carga de la furgoneta y solo dejaba dos asientos libres, se considera el primer vehículo de carretera operacional impulsado por pilas de combustible.

Pese a que, a lo largo de los años, hubo otros prototipos de vehículos propulsados por pila de combustible, no fue hasta 2008 cuando se presentó el que se convirtió en el primer coche de pila de combustible de hidrógeno que fue producido en serie. Este fue el Honda FCX Clarity. La mayoría de las unidades llegaron a Estados Unidos, pero también hubo unos pocos que llegaron a Europa y



Figura 2.1: Tractor Allis-Chalmers propulsado mediante pila de combustible (izquierda) [4] y General Motors Electrovan (derecha) [5].

otros que se quedaron en Japón. Su principal problema, igual que el de todos los vehículos de pila de combustible, era el escaso número de hidrogeneras. Por eso este vehículo se ofrecía mediante un *leasing* mensual que incluía el repostaje de hidrógeno y el mantenimiento del vehículo.

En cuanto a la aplicación para la generación de energía eléctrica estacionaria, desde un principio se vio el uso de las pilas de combustible como una buena alternativa a los sistemas tradicionales de generación (turbinas, MCI, etc.) dado que las pilas de combustible presentan una eficiencia mucho mayor. Aun así, factores externos de finales del siglo XIX y principios del XX intercedían en el desarrollo de las pilas de combustible para tal fin. Algunos de estos factores son, por ejemplo, la existencia de distintos intereses económicos, la abundancia de combustibles fósiles asequibles y la ausencia de restricciones de contaminación.

A principios del siglo XX, en pleno incremento del uso de la energía eléctrica y gracias al desarrollo de la corriente alterna, se pasó de los pequeños generadores a las grandes centrales de generación de energía eléctrica. Pero, actualmente, con el incremento incesable de la población mundial, el desarrollo de los países subdesarrollados y el avance de los países desarrollados, la demanda de energía eléctrica se va incrementando año tras año, tal y como podemos ver en la figura 2.2.

Así pues, hoy en día, con el incipiente uso de las energías renovables y su producción arbitraria (que depende de factores como la meteorología) parece que esté surgiendo una nueva tendencia basada en el incremento de la flexibilidad, con sistemas de generación eléctrica distribuidos y no tan centralizados. Pues lo que se espera al utilizar pequeños generadores distribuidos es reducir la inversión para el instalador y aumentar la eficiencia al aprovechar también el calor. Aquí es donde también se podrían introducir las centrales de generación de energía eléctrica de pilas de combustible. Actualmente ya existen algunas de estas centrales, sobre todo en Japón, donde, después del desastre nuclear de Fukushima, se centraron en obtener nuevas formas de generar energía eléctrica sostenibles y seguras.

Con esta introducción queda claro que, pese a que en el imaginario colectivo las pilas de combustible se presentan como una tecnología novedosa, la realidad es completamente distinta. Pues lo cierto es que llevan años en desarrollo, presentando una historia interesante, con aplicaciones tan desconocidas como sorprendentes y trascendentes, incluyendo la llegada del hombre a la Luna 2.3.

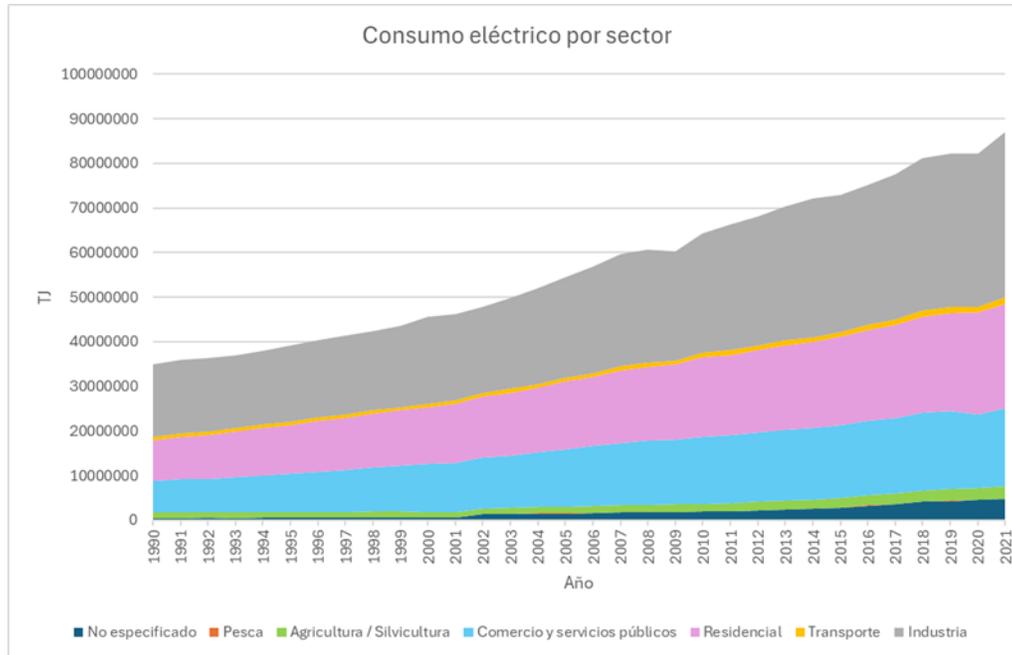


Figura 2.2: Consumo eléctrico mundial por sector (1990-2021). Fuente: Agencia Internacional de la Energía (IEA) [6].

2.2. Clasificación y tipologías

Recordando lo expuesto en apartados anteriores, básicamente, la celda de combustible es un dispositivo que permite obtener energía eléctrica a partir de la energía química. Así pues, al producirse la reacción de oxidación de un combustible en el ánodo, los protones viajan a través de la membrana hasta el cátodo y los electrones empiezan a circular por un circuito externo, creando una corriente que podremos aprovechar. Por otro lado, en el cátodo se produce una reducción, reaccionando los protones y los electrones provenientes del ánodo con el oxidante.

Vemos pues en el párrafo anterior que en ningún momento hemos dicho que el combustible a utilizar deba de ser necesariamente hidrógeno (aunque generalmente es el más utilizado). Por ello, y al contrario de lo que se puede llegar a creer, es necesario recalcar que existen muchos más tipos de pilas de combustible a parte de la de hidrógeno, siendo este un malentendido generalizado debido a que los vehículos que están llegando al mercado poseen este tipo de pila.

Centrémonos ahora en realizar un esbozo de los tipos de pila de combustible existentes en la actualidad para apreciar con una mayor claridad donde se enmarca la pila de combustible a estudiar. Atendiendo a distintos criterios obtenemos diferentes posibles clasificaciones de las pilas de combustible. Veamos algunas de estas.

2.2.1. Según la temperatura de funcionamiento

Dependiendo de su temperatura de operación se suele dividir a las pilas de combustible en dos subfamilias. Las de baja temperatura, que son las que presentan temperaturas entre los 50°C y los 200°C. Y las de alta temperatura, que son las que presentan unas temperaturas superiores a 200°C, alcanzando los 600°C o incluso algunas sobrepasan los 800°C.



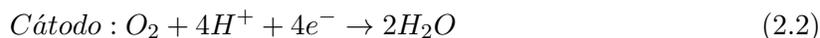
Figura 2.3: Despegue del cohete Saturn V para la misión Apollo 11 [7].

Esta clasificación resulta muy útil, pues la aplicación para la que se pueden utilizar las distintas pilas depende mucho de su temperatura de funcionamiento. Así, por ejemplo, las pilas de combustible de baja temperatura son las que se utilizan sobre todo en vehículos y otras aplicaciones portátiles, pues pueden presentar un tamaño y un peso más reducidos. Por otro lado, las que llegan a temperaturas más elevadas son las que se pueden utilizar en instalaciones de generación de energía eléctrica estacionarias, más concretamente en instalaciones de cogeneración, de forma que se aproveche tanto la energía eléctrica como la térmica. Esto último puede ser de gran provecho en industrias en las que se requieren ambos tipos de energía, por ejemplo, la siderúrgica, pues así se puede aumentar la eficiencia de los procesos considerablemente.

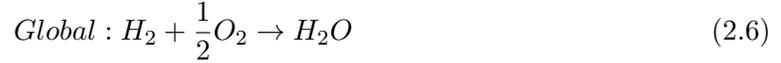
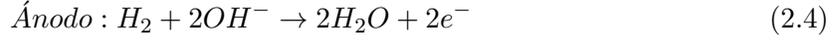
2.2.2. Según el electrolito empleado

Este es el criterio más utilizado para clasificar las pilas de combustible [23]. Esta clasificación determina otros parámetros como el tipo de reacciones, el tipo de catalizadores, la temperatura a la que trabaja la celda, etc. Atendiendo a este criterio se presentan cinco tipos de pilas de combustible:

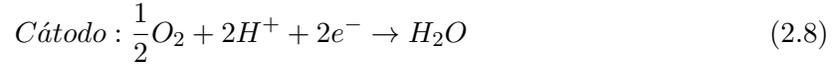
- **Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC*):** Estas pilas de combustible utilizan como electrolito una membrana polimérica permeable selectivamente a los protones (H^+). Las membranas más utilizadas en la actualidad son las de Nafion (DuPont). Son pilas de baja temperatura, pues su temperatura de funcionamiento oscila entre 60°C y 80°C , aunque algunas variantes pueden superar ligeramente los 100°C . El catalizador más común es el platino (Pt) depositado en un sustrato carbonoso, ya que es el que proporciona un mayor rendimiento. Este tipo de pilas es el objeto de estudio en este trabajo. Las reacciones que tienen lugar en estas pilas son:



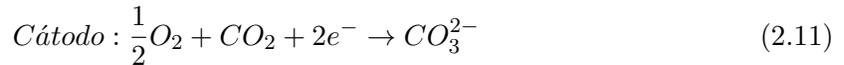
- **Pilas de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cells, AFC*):** Como electrolito se utiliza KOH, que al tratarse de un medio básico aumenta la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno, siendo la pila con mayor eficiencia eléctrica. Hay tanto de baja temperatura como de alta temperatura. Se utilizan catalizadores muy variados (níquel, plata, platino...). Como inconveniente cabe destacar que requiere de gases en estado muy puro. Las reacciones son:



- **Pilas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC*):** Utilizan como electrolito ácido fosfórico en concentraciones superiores al 80% y retenido en una matriz de carburo de silicio (SiC). Se trata de una pila de alta temperatura pues opera a unos 220°C. El electrodo presenta platino (Pt) como catalizador, sobre una base de carbono. La elevada concentración del ácido reduce la corrosión de esta base de carbono y aumenta la conductividad del electrolito. Destacar que estas se utilizan en centrales eléctricas, produciendo entre 0.2 y 20 MW. Presenta las mismas reacciones que la PEMFC:

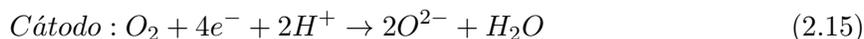


- **Pilas de combustible de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC*):** El electrolito utilizado son carbonatos alcalinos fundidos ($LiCO_3/KCO_3$ o $LiCO_3/NaCO_3$) embebidos en una matriz cerámica ($LiAlO_2$). Se trata de una celda de alta temperatura (600-700°C) lo que la hace perfecta para centrales de ciclo combinado. Como catalizador se utilizan metales no nobles como el níquel (Ni) combinado con cromo (Cr) o aluminio (Al), pues no es necesario el uso de metales preciosos porque las elevadas temperaturas ya aumentan la cinética de la reacción de reducción.



- **Pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFC*):** El electrolito es un óxido metálico sólido, habitualmente óxido de itrio estabilizado con circonio (YSZ, por sus siglas en inglés *Yttria-Stabilized Zirconia*). Se trata de una celda de alta temperatura (600-1000°C), lo que permite alcanzar una elevada conductividad iónica del electrolito al aumentar la movilidad de los aniones de oxígeno (O^{2-}). Estas elevadas temperaturas la hacen especialmente adecuada para la cogeneración y para sistemas de ciclo combinado. En este caso,

en el ánodo, además de la oxidación del hidrógeno (2.13), también puede ocurrir la oxidación del monóxido de carbono (CO) en presencia de oxígeno ionizado (O^{2-}), según la ecuación (2.14).



En la siguiente tabla se pueden apreciar las densidades de corriente y de potencia obtenidas con cada tipo de celda de combustible, clasificadas según el electrolito utilizado [24].

Cuadro 2.1: Especificaciones de cada tipo de pila de combustible según su electrolito.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Densidad de corriente (A/m^2)	20000	4200-10000	3000	1700-3000	3500-4000
Densidad de potencia (kW/m^2)	200000	20-30	8000-92000	8000-13000	160000

2.2.3. Según el combustible y/o según el oxidante utilizados

El combustible más utilizado en celdas de combustible es el hidrógeno pues tiene una muy elevada densidad energética por unidad de masa, es decir, almacena una gran cantidad de energía por unidad de masa. De hecho, de los combustibles convencionales es el que posee una mayor densidad energética, concretamente tres veces mayor que la gasolina.

El problema es que el hidrógeno, a diferencia de otros combustibles, no se encuentra directamente en la naturaleza individualmente. Pues pese a ser el elemento más abundante en nuestro planeta, siempre se encuentra acompañando a otros elementos, es el caso por ejemplo del agua, que se trata de una molécula con dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, o de los hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno. Así pues, para obtener el hidrógeno es necesario suministrar energía para separarlo de los otros elementos con los que esté enlazado. Por eso mismo no hablamos del hidrógeno como una fuente de energía, como sí que lo sería la energía solar, hablamos de él como un vector energético, pues precisamente un vector energético es cualquier instrumento o sustancia que pueda almacenar energía de forma que esta pueda ser utilizada con posterioridad cuando se la necesite.

Así pues, hay distintos procesos para obtener hidrógeno, el problema es obtener hidrógeno verde, que es el único que se puede considerar no contaminante. Procesos como el reformado del gas natural o la electrólisis del agua a partir de energías no renovables, generan un hidrógeno que no se puede considerar verde, pues su producción está ligada a emisiones de gases contaminantes. Sin embargo, si para producir la electrólisis del agua se utilizan energías renovables entonces sí que se puede afirmar que el hidrógeno que se está produciendo es hidrógeno verde.

Por todo lo anterior, actualmente, conseguir hidrógeno verde en grandes cantidades resulta complicado. Además, su almacenamiento y su transporte también resultan complejos y peligrosos si no se realizan con las medidas de seguridad adecuadas, pues el hidrógeno es una sustancia altamente inflamable y puede formar mezclas explosivas con el aire.

Por eso mismo se están llevando a cabo investigaciones con el fin de utilizar u obtener otros tipos de combustible. Así pues, podemos hablar de pilas que utilizan metanol (CH_3OH) o etanol (C_2H_5OH) como combustible, también llamadas pilas de combustible de alcohol directo (DAFC, por sus siglas en inglés). Estas reciben este nombre porque no es necesario reformar el alcohol para obtener hidrógeno. La principal ventaja de este tipo de celdas es que el etanol y el metanol son portadores líquidos de hidrógeno que se pueden manejar y almacenar con mucha más facilidad que el propio hidrógeno gas. Por otro lado, también podemos hablar de combustibles más innovadores, como los desechos humanos [25], los desechos alimenticios o incluso la glucosa [26]. En este último caso, por ejemplo, se puede utilizar la glucosa de distintos fluidos corporales, como la sangre o la saliva, para alimentar dispositivos médicos implantables. El uso de desechos humanos o alimenticios como combustibles también resulta interesante para producir electricidad en zonas afectadas por desastres naturales o donde la generación de electricidad con métodos o combustibles tradicionales resulta complicada.

También se puede variar el oxidante utilizado en el cátodo, por ejemplo, podemos elegir entre utilizar aire u oxígeno puro. Esta variación afecta significativamente al comportamiento de la pila de combustible. Si se quiere producir la misma densidad de corriente, las celdas que son alimentadas con aire deben manejar mayores volúmenes de gas que las celdas que son alimentadas únicamente con oxígeno. Esto es debido a la menor concentración de oxígeno presente en el aire, pues como es bien sabido el aire solo presenta un 21 % de oxígeno mientras que el resto es, en su mayoría, nitrógeno junto con trazas de otros gases (aunque en realidad la composición del aire también varía con la altitud y la temperatura). Por la misma razón, los sistemas de las celdas que utilizan oxígeno pueden llegar a ser más compactas y simples al no tener que manejar grandes volúmenes de gas inerte. Al final, esto se traduce en que las pilas de combustible que utilizan aire como oxidante llegan normalmente a densidades de corriente menores y, por tanto, presentan una potencia y una eficiencia menores. Sin embargo, también cabe destacar que la producción, el almacenamiento y el manejo de oxígeno puro son más caros y complejos, pues requieren de precauciones adicionales debido a su alta reactividad y al riesgo elevado de incendios o explosiones. Esto puede elevar significativamente los costos de operación de la celda, así como de la infraestructura necesaria para su funcionamiento.

A parte de oxígeno o el aire también se pueden utilizar otros oxidantes, aunque son menos comunes. Algunos de estos son el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el bromuro (Br_2), el dióxido de manganeso (MnO_2) o el nitrato (NO_3^-).

2.2.4. Según los catalizadores empleados

Como veremos en próximos apartados, es necesario el uso de catalizadores en las pilas de combustible. Esto es debido a que la reacción de reducción del oxígeno (ORR), que es la que se produce en el cátodo, es muy lenta y necesita una gran energía de activación para iniciarse.

Hasta ahora los catalizadores que se han utilizado son los basados en platino y otros metales preciosos como plata, níquel o paladio. Pues son los que presentan un mejor resultado a la hora de acelerar la reacción de reducción del oxígeno. Pero estos catalizadores también presentan serias desventajas, como lo son por ejemplo su precio elevado, su durabilidad limitada en ciertas condiciones de operación y que los metales preciosos son recursos limitados, lo cual puede derivar en problemas de escasez y un mayor encarecimiento.

Es por esto y también gracias a los avances en biología que, en los últimos años, están apareciendo distintos estudios que se centran en obtener catalizadores alternativos que den un resultado similar al platino, pero sin los inconvenientes anteriormente descritos.

Estos catalizadores alternativos se basan en el uso de enzimas o colonias de microorganismos como catalizadores tal y como se explica en el TFG [27]. Estas pilas de combustible con electrocatalizadores basados en biomasa reciben el nombre de Pilas de Combustible Microbianas (Microbial Fuel Cells - MFC). En el artículo [28], se hace especial hincapié en que la actividad catalítica, tanto del platino como de los catalizadores basados en carbono es mejor en medios alcalinos (en los que se centran la mayoría de los estudios) que en medios ácidos. Sin embargo, como la mayoría de las pilas de combustible son del tipo de membrana de intercambio protónico, se requiere una mayor investigación en catalizadores que presenten una mejor actividad en medio ácido.

Por otro lado, en el artículo [29] se habla del uso de la digestión anaeróbica (AD), es decir, la descomposición de materia biodegradable por parte de microorganismos en ausencia de oxígeno, como pretratamiento para la producción de electrocatalizadores basados en biomasa lignocelulósica, es decir, la materia orgánica derivada de plantas, que poseen celulosa y lignina en su estructura celular. Contrastan que la AD, seguida de un pirólisis (calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno), da lugar a un material de biocarbón con una mayor superficie específica y un abundante contenido en nitrógeno (necesario para que los microorganismos puedan llevar a cabo sus procesos metabólicos). También en el artículo [30] utilizan la fermentación microbiana con el mismo objetivo.

Por las fechas de las anteriores citas podemos apreciar que se trata de una línea de investigación reciente, por lo tanto, se trata de una clasificación aún un tanto prematura. Aun así, cabe destacar que los anteriores artículos presentan unos buenos resultados en cuanto a la actividad de estos catalizadores bioinspirados.

2.2.5. Según el tipo de colectores empleados para suministrar los reactivos

Según la forma de suministrar los reactivos a la pila y de eliminar los productos, las pilas de combustible se pueden dividir en activas o pasivas. Aunque también puede darse el caso de que una misma pila de combustible tenga un electrodo activo y otro pasivo.

En las pilas de combustible activas el transporte de los reactivos y los productos se produce por diferencia de presiones por lo que se requiere de dispositivos auxiliares como compresores o bombas. Gracias al uso de estos dispositivos se puede tener un mayor control sobre las condiciones de operación, lo que puede influir en un mejor rendimiento, sin embargo, también son más complejas y costosas de mantener.

Por otro lado, las pilas de combustible pasivas son aquellas en las que el transporte de los reactivos y los productos se produce por difusión, es decir, por diferencia de concentración, sin ningún dispositivo externo de suministro. Estas pueden alcanzar, por tanto, una menor potencia y pueden ver afectado su rendimiento al no tener un buen control sobre sus condiciones de operación. Sin embargo, son más ligeras que las activas, más sencillas y con un costo de mantenimiento inferior.

2.3. Componentes de la pila tipo PEM

Como se ha mencionado en el apartado de clasificación de las pilas de combustible según el electrolito utilizado, las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico son las que presentan una mayor densidad de potencia, alcanzando hasta $200000 \text{ kW}/\text{m}^2$. Esto significa que son las pilas que otorgan mayor potencia por unidad de área de la superficie del electrodo. Además, se operan a bajas temperaturas, como se había indicado previamente, y presentan costos relativamente bajos en comparación con otros tipos de pila de combustible. Estos aspectos las hacen especialmente adecuadas para aplicaciones portátiles, como en vehículos, razón por la cual casi todos los automóviles de pila de combustible actuales utilizan esta tecnología. Este tipo de pila también se emplea para aplicaciones estacionarias.

Los componentes básicos de este tipo de pilas son dos placas bipolares, dos capas difusivas, dos electrodos y una membrana polimérica [9] [31].

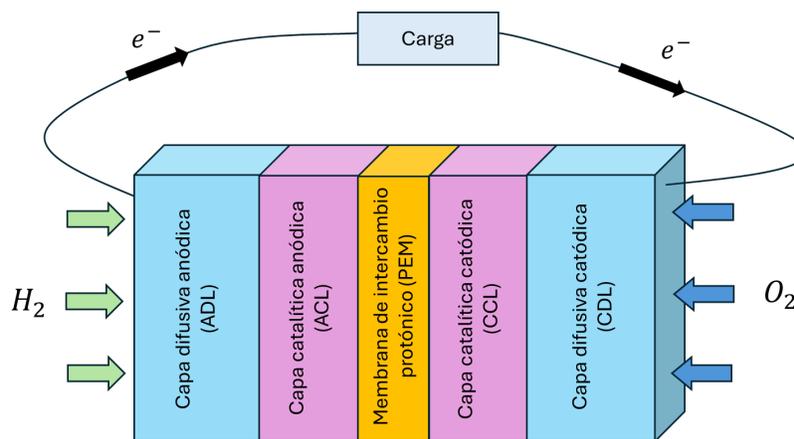


Figura 2.4: Esquema de una celda de combustible de hidrógeno tipo PEM.

Se profundiza ahora en estos componentes de la pila de combustible de membrana de intercambio protónico, así como en sus respectivas funciones:

- **Placas bipolares (*Bipolar Plate, BP*):** Su función principal es la de conducir los gases hasta las capas difusivas a través de los canales mecanizados en estas. Dos de las distintas geometrías que pueden presentar estos canales serán presentadas y analizadas en este trabajo. El material utilizado en las placas bipolares suele ser grafito, debido a sus propiedades de conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y capacidad para soportar el ambiente ácido. También son las responsables de conducir los electrones del ánodo al cátodo por el circuito externo y de disipar el calor generado por las reacciones electroquímicas, así como de aportar integridad estructural a la pila.
- **Capas difusivas (*Gas Diffusion Layer, GDL*):** Su función es transportar mediante difusión el H_2 (ánodo) o el O_2 (cátodo) desde los canales de las placas bipolares hasta los electrodos, donde, gracias al catalizador se producirán las reacciones. Esta difusión de las especies hasta los electrodos se debe realizar de la manera más uniforme posible, asegurando

que estas lleguen al catalizador a la velocidad adecuada y sin obstáculos. También deben permitir la evacuación de agua y el paso de los electrones hacia el circuito externo. El material normalmente utilizado es carbono poroso en forma de papel de carbono o de tela de carbono, pues este material presenta una elevada conductividad eléctrica y una elevada resistencia a la corrosión, además de ser permeable a los gases.

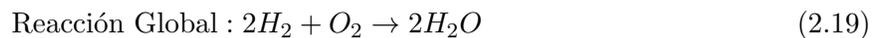
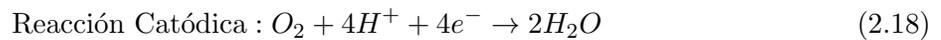
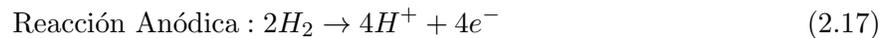
- **Electrodos o capas catalíticas (*Catalyst Layer, CL*):** En ellos se facilitan las reacciones electroquímicas necesarias para generar electricidad, la de oxidación del H_2 en el ánodo y la de reducción del O_2 en el cátodo. Como ya se ha mencionado anteriormente, el material más utilizado como catalizador es el platino (Pt) depositado sobre un soporte de carbono poroso, pues este catalizador es el que proporciona una mayor eficiencia para las reacciones electroquímicas involucradas. Cabe destacar que tanto en el ánodo como en el cátodo se suele utilizar este catalizador, pero, como la reacción de reducción del O_2 presenta una cinética más lenta que la de oxidación del H_2 , se suele requerir una mayor cantidad de catalizador en el cátodo que en el ánodo.
- **Membrana de intercambio protónico (*Proton Exchange Membrane, PEM*):** Es la que otorga el nombre a este tipo de pilas de combustible. Esta membrana polimérica debe impedir el paso de los electrones del ánodo al cátodo, para que estos vayan a través del circuito externo, generando electricidad. A la vez, debe permitir el paso de los protones (H^+) y debe mantener separados los gases anódico y catódico. El material más comúnmente utilizado es el Nafion, desarrollado por DuPont, debido a su elevada conductividad iónica, su estabilidad química y térmica, su selectividad permeable, su durabilidad y su capacidad de gestión del agua.

Cabe destacar que el ensamblaje de la membrana con ambos electrodos y con los dos GDLs recibe el nombre de *Membrane Electrode Assembly (MEA)*.

2.4. Principio de funcionamiento

2.4.1. *Funcionamiento de la pila de combustible tipo PEM*

Una vez conocidos los componentes de la pila de combustible tipo PEM ya se puede realizar una descripción paso a paso de los procesos que se llevan a cabo en su interior [31]. Para ello, cabe tener presentes las reacciones que suceden en este tipo de pilas de combustible:



El H_2 entra a la pila por los canales de la placa bipolar anódica. Posteriormente, llega al ánodo mediante transporte por difusión a través de la GDL. Cuando el H_2 alcanza el ánodo se produce la reacción de oxidación del H_2 (2.17). Los protones H^+ resultantes de esta reacción atraviesan la membrana hasta el cátodo mientras que los electrones, al no poder pasar a través de la membrana, llegan hasta el cátodo a través del circuito externo y generando energía eléctrica.

Al mismo tiempo, el O_2 llega al cátodo, pasando primero por los canales de la placa bipolar catódica y difundiéndose a través del GDL. Una vez la molécula de O_2 llega al cátodo, esta se combina con cuatro electrones y cuatro protones para formar dos moléculas de H_2O , tal y como se aprecia en la ecuación (2.18).

Al combinar las reacciones anódica y catódica se obtiene la reacción global (2.19), en la que se puede apreciar que el único producto de todo este proceso es el H_2O . Este agua puede, posteriormente, ser separada de nuevo en H_2 y O_2 mediante el proceso de la electrólisis del agua, completando así el ciclo. Además, la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, generada por las reacciones electroquímicas, provoca el movimiento de los electrones a través del circuito externo, produciendo una potencia eléctrica aprovechable.

Cabe destacar que, como ya se ha indicado previamente, la reacción de reducción del O_2 presenta una cinética mucho más lenta que la reacción de oxidación del H_2 . Esto se debe a diversos factores. Mientras la reacción anódica es sencilla, pues la disociación del H_2 en protones y electrones es simple desde un punto de vista químico y electroquímico, la reacción de reducción del O_2 es más compleja. Esta complejidad se debe a la necesidad de transferir cuatro electrones y cuatro protones, así como la ruptura de un enlace $O=O$. Además, existen otros factores como la mayor energía de activación requerida para la reacción de reducción y el hecho de que la eficiencia del platino para catalizar la reacción de reducción del O_2 es menor que para la oxidación del H_2 . Por otro lado, el agua generada en el cátodo puede acumularse, bloqueando los poros del GDL e impidiendo el transporte del oxígeno desde el canal al catalizador, reduciendo aún más la velocidad de la reacción.

2.4.2. Curva de polarización

Se define como curva de polarización a la relación entre voltaje y corriente eléctrica que una pila de combustible es capaz de producir para unas determinadas condiciones de funcionamiento (presión, temperatura, gasto y composición de las corrientes de alimentación gaseosa). Esta curva es fundamental, pues es la curva característica que se utiliza para definir las prestaciones de la pila de combustible, ya que proporciona información sobre sus características operativas bajo diferentes condiciones de carga.

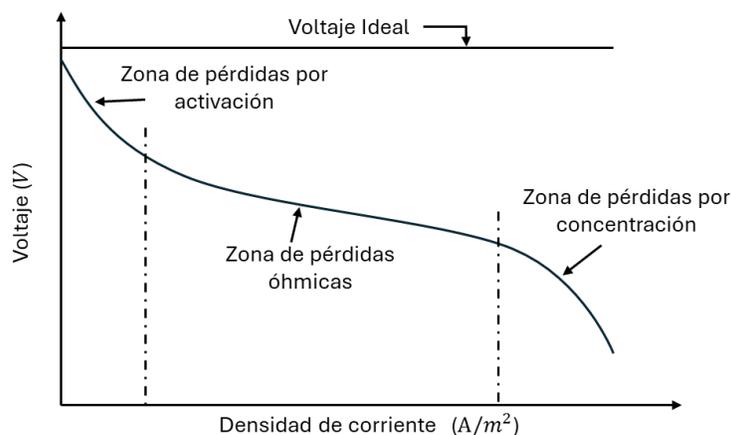


Figura 2.5: Curva de polarización típica de una pila de combustible tipo PEM.

En la figura 2.5 se puede ver un ejemplo de curva de polarización típica de este tipo de sistemas, marcando las tres zonas fundamentales de la misma. Como se puede apreciar, la curva viene dada en términos de voltaje (V) y densidad de corriente (A/m^2), en lugar de la intensidad de corriente, ya que permite comparar de forma más directa pilas de combustible con distinta superficie activa (es decir, distinto tamaño y, por tanto, rango de potencia alcanzable).

En la curva de polarización se pueden distinguir tres zona claramente diferenciadas. Estas reciben el nombre en función del fenómeno predominante que está causando las pérdidas en cada una de ellas. La primera zona, para densidades de corriente bajas, es la denominada zona de pérdidas por activación, a continuación se tiene la zona de pérdidas óhmicas y finalmente, para densidades de corriente elevadas se presentan las pérdidas por concentración.

Se profundiza ahora en cada una de estas zonas:

- **Zona de pérdidas por activación:** Estas representan la energía de activación necesaria para iniciar las reacciones electroquímicas, explicadas con anterioridad. Se ven afectadas por distintos factores. Por ejemplo, mecanismos de reacción más complejos requieren de mayor energía de activación, tal y como ocurre con la reacción de reducción del O_2 . La correcta selección del catalizador también reduce las pérdidas por activación, por ello debe ser seleccionado según las reacciones y las condiciones de operación, además, es necesario que no haya impurezas en el catalizador, pues estas aumentan la energía de activación necesaria para iniciar las reacciones. Por otro lado, a mayor temperatura se requiere una menor energía de activación, por ello las pilas de alta temperatura pueden reducir el uso de metales preciosos en los catalizadores.
- **Zona de pérdidas óhmicas:** Esta zona tiene un comportamiento prácticamente lineal, disminuyendo el voltaje de manera aproximadamente proporcional al aumento de la densidad de corriente. Estas pérdidas son debidas a la resistencia interna de la celda, que es la suma de la resistencia al flujo de los protones a través de la membrana y la resistencia al flujo de los electrones a través de los electrodos y la distintas conexiones eléctricas. La conductividad de los materiales influye en estas pérdidas, por ello siempre se intenta usar materiales con la mayor conductividad eléctrica posible para los catalizadores, los GDLs y las placas bipolares. También influye el espesor del material, cuanto mayor sea este, mayores serán las pérdidas óhmicas. Por último, también cabe destacar que una mayor resistencia de contacto entre la placa bipolar y el GDL también aumenta las pérdidas óhmicas. Un par de apriete adecuado reduciría esta resistencia de contacto.
- **Zona de pérdidas por concentración:** En esta zona se produce un descenso brusco del voltaje alcanzado debido a a las pérdidas por concentración. Estas pérdidas se producen cuando el consumo de reactivos es mayor que la velocidad de difusión de estos hasta el electrodo, por ello se producen cuando la densidad de corriente demandada es elevada. La acumulación del agua producida en el cátodo también puede aumentar estas pérdidas al bloquear los poros del GDL e impedir la llegada del O_2 al electrodo. También pueden aumentar estas pérdidas la acumulación de gases inertes, que se puede producir si el cátodo se alimenta con aire, y la acumulación de impurezas en el catalizador, como es el caso del CO en las pilas de combustible tipo PEM con bajas temperaturas de funcionamiento.

2.5. Aplicaciones de la tecnología

La pila de combustible de hidrógeno presenta una gran variedad de aplicaciones debido a su capacidad de proporcionar energía eléctrica de forma limpia, eficiente, versátil y confiable. Algunas de estas aplicaciones de la pila de combustible son las siguientes.

2.5.1. *Transporte*

Como ya hemos dicho anteriormente las pilas de combustible se pueden utilizar para propulsar vehículos, no solo automóviles si no también autobuses, camiones y otros medios de transporte, son los llamados vehículos eléctricos de celda de combustible (FCEV).

En España solo se comercializan dos coches propulsados por pila de combustible de hidrógeno, el Toyota Mirai y el Hyundai Nexa (el CMT posee una unidad de este último vehículo). Hasta el momento no han cosechado ningún éxito en ventas porque son muy caros y porque hay muy pocas hidrogeneras (puntos de repostaje de vehículos de hidrógeno) en nuestro país, pero se espera que la situación cambie, y que en los próximos años aumente el número de puntos de repostaje y lleguen más vehículos de otras marcas. Además, empresas como Ford y Mercedes-Benz (anteriormente Daimler) están desarrollando camiones de largo recorrido propulsados por celdas de combustible, estos se empezarán a testear con pruebas reales de transporte de mercancías durante el presente año y el 2025.

2.5.2. *Aplicaciones aeroespaciales*

El desarrollo de las pilas de combustible tuvo un importante auge durante la época de la carrera espacial, en la década de los 60, donde se desarrolló la pila de combustible para la generación de electricidad a bordo de los módulos de las misiones Apolo.

Actualmente aún se siguen utilizando pilas de combustible para satélites y otros vehículos espaciales para proporcionar energía eléctrica confiable en casos en los que no es posible utilizar baterías convencionales o paneles solares.

2.5.3. *Aplicaciones portátiles*

Las pilas de combustible se pueden utilizar para alimentar cargadores portátiles y generadores de energía en situaciones donde no hay acceso a la red eléctrica. Así se podrían cargar dispositivos como teléfonos móviles, radios, linternas y ordenadores en lugares remotos. Además, también pueden alimentar equipos médicos portátiles (dispositivos de respiración, monitores de salud y equipos de diagnóstico), estos pueden ser utilizados por equipos médicos en operaciones de rescate o situaciones de emergencia.

2.5.4. *Aplicaciones industriales*

Las pilas de combustible se pueden utilizar en procesos industriales para generar energía eléctrica y al mismo tiempo aprovechar el calor generado por la pila (sobre todo con las pilas de combustible de alta temperatura), aumentando así el rendimiento global. Es decir, las pilas de combustible pueden constituir un sistema de cogeneración (se generan tanto electricidad como calor) o incluso un sistema de trigeneración (la energía térmica también se puede aprovechar para la producción de frío). Algunas de las industrias que pueden aprovechar este doble suministro de energía son, por ejemplo, la industria química y la de producción de acero.

2.5.5. *Generación de energía estacionaria*

Las pilas de combustible pueden servir como generadores de respaldo en caso de cortes de energía. Pero también pueden utilizarse como sistema de alimentación principal de edificios, centros comerciales o incluso residencias individuales, donde además de aprovechar la energía eléctrica, también se puede aprovechar el calor derivado del funcionamiento de la celda. Incluso, el escalado de esta tecnología permite que se pueda utilizar para la generación de energía en grandes potencias con centrales eléctricas de pilas de combustible.

2.5.6. *Almacenamiento de energía renovable*

Las celdas de combustible de hidrógeno se podrían utilizar para almacenar la energía generada por las fuentes renovables, como la solar o la eólica, pues estas no producen una electricidad constante ya que su producción eléctrica es imprevisible al depender de la meteorología. Por esto es necesario almacenar la energía renovable para su posterior uso cuando no haya disponibilidad de esta o para cuando la demanda sea elevada.

Esto se podría llevar a cabo con pilas de combustible en funcionamiento inverso, utilizando la electricidad producida por las fuentes renovables para separar las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno, almacenando el hidrógeno para, posteriormente, generar electricidad con una pila de combustible en funcionamiento normal, cuando no haya energía renovable.

2.6. **Problemáticas**

Pese a que las pilas de combustible presentan un futuro prometedor, actualmente enfrentan muchos inconvenientes, algunos de los cuales ya se han podido entrever a lo largo del trabajo. A continuación, abordaremos algunos de estos problemas.

El principal problema al que nos enfrentamos con las pilas de combustible es la reducción de su costo, pues la producción de esta tecnología presenta unos costos muy elevados en comparación a los procesos de fabricación de otras tecnologías energéticas. Además, algunos de los materiales empleados en la fabricación de celdas de combustible son muy caros, como es el caso de los metales preciosos, como el platino, que se utilizan como catalizadores de las reacciones de la pila. El estudio de la geometría de los canales que se va a llevar a cabo en este trabajo intenta contribuir a la reducción del costo. Para ello se variará el ancho de los canales de la placa bipolar para maximizar la potencia obtenida sin tener que aumentar el tamaño de la pila y, por tanto, sin tener que aumentar el costo al no tener que incrementar la cantidad de platino necesaria.

La producción del hidrógeno necesario para alimentar a las pilas de combustible es otro de los problemas más destacados. Por un lado, y como ya hemos nombrado anteriormente, en la actualidad, la mayor parte del hidrógeno producido se obtiene a partir de combustibles fósiles mediante el reformado de gas natural. En este proceso el vapor de agua reacciona con hidrocarburos como el metano en presencia de un catalizador (níquel o paladio) a elevadas temperaturas (700-1000°C) para producir hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, emisiones de carbono que lo convierten en un proceso poco sostenible. Por otro lado, tenemos la electrólisis del agua, en la cuál se consigue descomponer el agua (H_2O) en sus dos componentes básicos, hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) mediante la aplicación de una corriente eléctrica. En este caso el proceso puede ser sostenible o no, dependiendo de si la electricidad utilizada para ello proviene de fuentes de energía

renovables o de fuentes de energía contaminantes. Pero el proceso de la electrólisis del agua también presenta problemas como lo son los costos iniciales, los costos de mantenimiento y el elevado consumo energético necesario para la obtención del hidrógeno. Por ello, este método no es tan utilizado como el reformado de gas natural.

La falta de infraestructuras para la distribución del hidrógeno también resulta un problema. El escaso número de hidrogeneras dificulta la llegada al mercado y la venta de vehículos de pila de combustible de hidrógeno, lo que al mismo tiempo perpetúa los elevados costos de instalación de las hidrogeneras.

A su vez, el transporte y el almacenamiento del hidrógeno son complejos debido a su propia naturaleza. Por un lado, es extremadamente inflamable y presenta una elevada explosividad, lo que hace que se tengan que utilizar medidas especiales de seguridad para prevenir fugas y explosiones tanto en su manejo como en su almacenamiento y transporte. Además, el hidrógeno se trata del gas más ligero por lo que las moléculas de hidrógeno son tan pequeñas que es fácil que escapen a través de muchos materiales, lo que hace que las fugas sean difíciles de detectar y contener. Por otro lado, el hidrógeno también presenta, en condiciones normales de presión y temperatura, una baja densidad volumétrica, es decir, requiere de mucho más espacio que otros combustibles para almacenar una cantidad significativa de energía en forma de hidrógeno, por ello lo que se hace es comprimirlo o licuarlo, lo que requiere un aporte adicional de energía.

Las pilas de combustible también presentan degradación con el paso del tiempo lo que afecta a su eficiencia y a su vida útil. Por ello hay que llevar a cabo un mantenimiento adecuado, sustituyendo determinadas partes de la celda cada cierto tiempo, como pueden ser la membrana de intercambio de protones junto con el catalizador, las capas difusoras de gas o los electrodos. La temperatura de operación de la celda también puede afectar a su degradación, sobre todo si se trata de pilas de combustible de alta temperatura, como las de óxido sólido (SOFC) que operan en un rango de temperaturas de entre 600°C y 1000°C.

Otro factor de importancia es el desconocimiento sobre esta tecnología del público general y de las empresas. La mayoría de las personas cree que las pilas de combustible son una tecnología demasiado nueva y poco segura, cuando la realidad es totalmente la opuesta. Pues, como se ha ido recopilando en este trabajo, las pilas de combustible llevan años en desarrollo y son una de las formas de generación de energía más fiables que existen.

Todas estas problemáticas necesitan ser abordadas para seguir mejorando esta tecnología y extender su uso como una fuente de energía limpia y sostenible, que ayude a frenar los efectos de la contaminación y el cambio climático.

Capítulo 3

Modelo de la pila de combustible

3.1. Introducción e hipótesis del modelo

Para realizar los estudios llevados a cabo en este proyecto se ha utilizado el modelo computacional de celda de combustible de hidrógeno desarrollado por el I.U..I CMT-Clean Mobility & Thermofluids.

Se trata de un modelo cuasi-estático y no isoterma que se basa en un celda tipo PEM. El modelo incluye los principales fenómenos que afectan al funcionamiento de las pilas de combustible tipo PEM pero mantiene un coste computacional reducido. Esto es gracias a la implementación de una solución explícita de orden reducido para el transporte convectivo-difusivo-reactivo de especies a lo largo de los canales. Esta solución se ha desarrollado a partir de la experiencia del grupo de trabajo en el desarrollo de modelos de sistemas de postratamiento de gases de escape multicapa, que también se caracterizan por combinar flujo difusivo y reactivo en medios porosos de tamaño y propiedades similares [19].

Las hipótesis en las que se basa el modelo son las siguientes:

- Modelo de un único canal. Es decir, si la geometría considerada para la placa bipolar presenta más de un canal, como pasa con la geometría de canales rectos paralelos (CRP), entonces se simula únicamente un canal (es lo que se intenta representar con la figura 3.1) y se considera:
 - Mismo comportamiento para todos los canales de la placa bipolar, es decir, se asume que el flujo se distribuye uniformemente entre los distintos canales.
 - Mismo comportamiento para todas las placas bipolares del *stack* (si es que se utiliza más de una celda).
- Flujo incompresible cuasi-estático y unidimensional en los canales de las placas bipolares anódica y catódica.
- Flujo difusivo despreciable en la dirección Y (a lo largo de la anchura del canal), para ambas capas difusivas. Es decir, se asume que solo se puede producir difusión en la dirección Z (entre las distintas capas de la MEA). Esto se entiende mejor con la figura 3.2.

- Las pérdidas óhmicas se concentran en la membrana.
- Potencial eléctrico y químico se acumulan entre las capas.
- La solución desacopla la cinética química del ánodo y el cátodo de la acumulación de carga eléctrica.
- Se considera una cinética linear para modelizar el comportamiento del canal [32].
- Se tiene en cuenta el comportamiento de las mezclas de gases como reales a través de un factor de compresibilidad.
- Aplicación de la ley de Fick utilizando gradientes de concentración para modelizar la difusión de las especies del canal al electrodo [33].

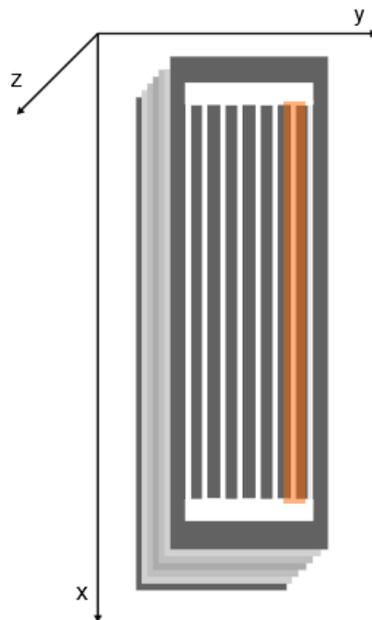


Figura 3.1: Esquema de una placa bipolar con geometría de canales rectos paralelos.

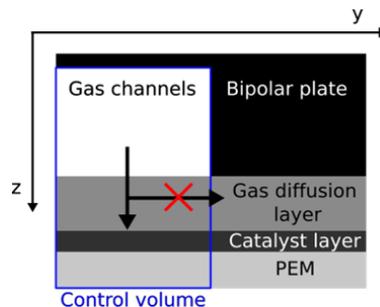


Figura 3.2: Sección transversal de un canal y una costilla con las distintas capas de una pila de combustible tipo PEM así como el volumen de control considerado.

3.2. Estructura del modelo

Este modelo computacional consiste en un código de Matlab, el cual lee los datos de entrada al modelo de un archivo Excel denominado "DataSheet.xlsx". Posteriormente realiza la simulación y escribe sus resultados en otro archivo Excel para facilitar el análisis de los mismos.

Dado que la descripción detallada de este modelo ya se ha llevado a cabo en otros proyectos, en este apartado se va a realizar una descripción general de la estructura y el funcionamiento del modelo.

Para facilitar la comprensión de los distintos submodelos que conforman el modelo y las interacciones entre estos se presenta la siguiente figura:

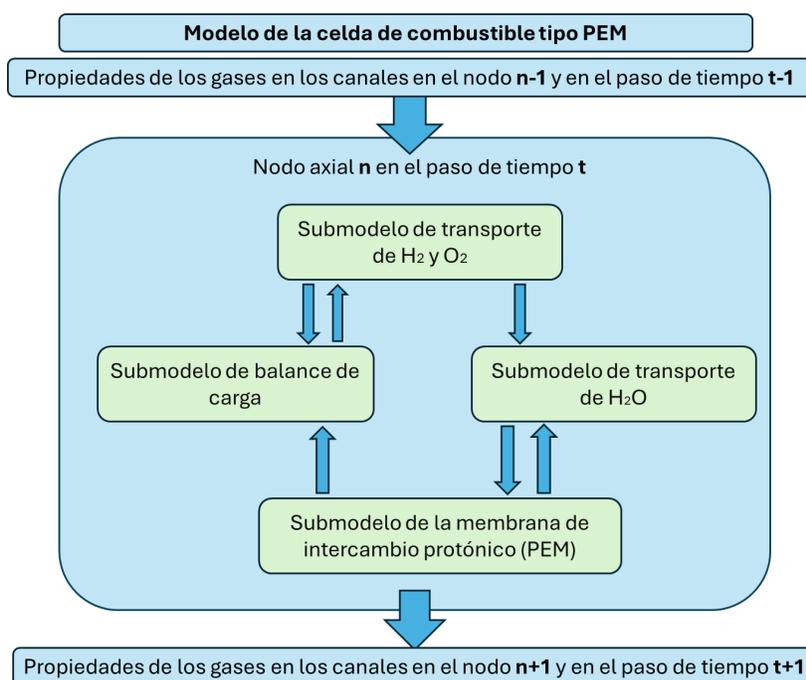


Figura 3.3: Esquema general del modelo computacional de la pila de combustible tipo PEM.

El modelo basa su cálculo en un proceso iterativo donde toma las propiedades de los gases del nodo y del paso de tiempo anteriores para realizar el cálculo de las mismas en el nodo y el paso de tiempo actuales.

El submodelo de transporte de H_2 y O_2 permite el cálculo de la variación de estas especies a través de los canales de las placas bipolares. Este submodelo recibe como dato de entrada la diferencia de potencial entre las dos capas catalíticas (o electrodos) proveniente del submodelo de balance de carga. La tasa de agotamiento del O_2 y del H_2 , la concentración de estas especies a la salida del volumen de control y la producción de agua son salidas de este submodelo.

Por otro lado, el submodelo de transporte de H_2O permite el cálculo de la concentración del agua en cada capa de la celda. Este recibe la intensidad del submodelo de la membrana de intercambio protónico y la tasa de reacción en el cátodo del submodelo de transporte de H_2 y O_2 .

El submodelo de la membrana de intercambio protónico (PEM) permite el cálculo de la intensidad y de las propiedades de la membrana. Estas propiedades se estiman a partir de las condiciones de temperatura y humedad a ambos lados de la membrana, a partir de correlaciones empíricas extraídas de la literatura para el tipo de material de membrana (Nafion) utilizado. Como datos de entrada recibe del submodelo de balance de carga la diferencia de potencial entre los electrodos y del submodelo del transporte del H_2O recibe el contenido de agua de la membrana.

Por último, el submodelo de balance de carga permite el cálculo de la diferencia de potencial entre ambos electrodos. Para ello recibe la intensidad del submodelo de la membrana y la tasa de reacción en el cátodo del submodelo de transporte de H_2 y O_2 . Esto permite actualizar los potenciales de ánodo y cátodo para el siguiente nodo y paso temporal, hasta que se alcance la convergencia en la intensidad calculada en capas catalíticas y membranas para el voltaje de entrada al modelo.

Solamente queda profundizar ahora en dos de las ecuaciones del modelo, la ecuación de Butler-Volmer y la ecuación del flujo difusivo, pues son ecuaciones fundamentales para comprender el transporte de las especies activas y su relación con el mecanismo de las reacciones electroquímicas de la celda. Además, estas reacciones contienen variables y parámetros en los que se profundizará en próximos apartados como la calibración del modelo.

La ecuación de Butler-Volmer [12] [15] es esencial en la electroquímica de las pilas de combustible tipo PEM, ya que describe la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial en un electrodo, permitiendo entender cómo varía la velocidad de la reacción electroquímica con respecto al potencial aplicado.

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3.1)$$

Siendo j la densidad de corriente (A/m^2), j_0 la densidad de corriente de intercambio, es decir, la densidad de corriente en condiciones de equilibrio cuando no hay sobrepotencial ($\eta = 0$), α_A y α_C son los factores de simetría del ánodo y del cátodo, n es el número de electrones implicados en la reacción redox, F es la constante de Faraday (aproximadamente $96485 C/mol$), η es el sobrepotencial, es decir, la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de equilibrio del electrodo, R es la constante universal de los gases (aproximadamente $8.314 J/molK$) y T es la temperatura en Kelvin.

Para la difusión de la masa entre el canal y las distintas capas de la celda tipo PEM se aplica la ley de Fick, al asumir que el medio es finito. Esta ley establece que el flujo de un gas es proporcional al gradiente de su concentración. Esta proporcionalidad se mantiene a través del coeficiente de transferencia de masa ($k_{m,i}$), tal y como podemos ver en la ecuación:

$$J_{i,iDL} = J_{i,iCL} = k_{m,i}(c_i - c_{iCL}) \quad (3.2)$$

Siendo c_i la concentración de las especies en el canal y c_{iCL} la concentración de las especies en la capa catalítica (o electrodo).

La ecuación (3.2) nos indica además que, los flujos difusivos entre el canal y la capa difusiva ($J_{i,iDL}$) y entre esta y la capa catalítica ($J_{i,iCL}$), son iguales, de acuerdo con la hipótesis enunciada anteriormente en la que se despreciaba el flujo difusivo en la dirección Y .

El coeficiente de transferencia de masa ($k_{m,i}$) de la ecuación (3.2) depende, a su vez, de la difusividad molecular (D_m), y de la porosidad (ε) y la tortuosidad (τ) de las capas. Parámetros que se utilizarán posteriormente en la calibración del modelo computacional.

3.3. Descripción de geometrías

Como se ha mencionado anteriormente, se va a realizar la comparación entre dos tipos de geometría de los canales gaseosos de la placa bipolar de una pila de combustible tipo PEM. Estas son la de serpentin y la de canales rectos paralelos. Por ello, este apartado se centra en describir estas geometrías.

Con la siguiente figura se ejemplifica a que se refiere el texto cuando se habla de espesor del canal (α_C) y de la profundidad del mismo (w_C):

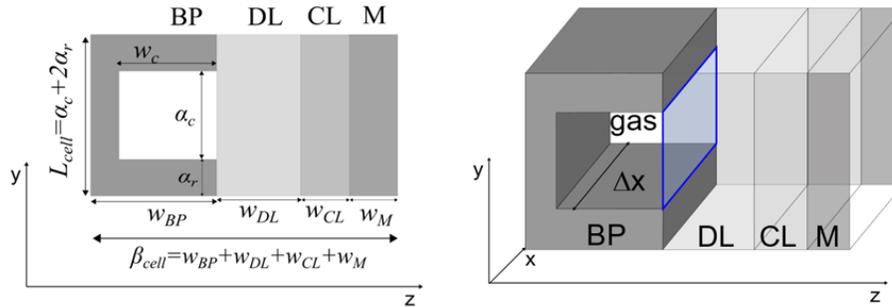


Figura 3.4: Geometría de la celda de combustible del modelo.

La geometría de serpentin recibe este nombre ya que se trata de un único canal en forma de serpentin, tal y como se puede observar en la figura 3.5. En concreto, la geometría a utilizar es la presentada en el artículo [12], geometría con la que se realizará la calibración del modelo. En esta, el canal presenta una longitud (L) de 0.4 m, un espesor (α_C) de 10 mm y una profundidad (w_C) de 0.7 mm. Así, la superficie de contacto entre el canal de la placa bipolar y la capa difusiva (GDL), es decir, la superficie específica (S_{esp}), es de 40 cm^2 . Además la sección transversal del canal (A) es de 7 mm^2 .

Por otro lado, la geometría de canales rectos paralelos (CRP) presenta, en este caso, 24 canales rectos y paralelos como su propio nombre indica y como se puede ver en la figura 3.6. Concretamente la placa bipolar de la figura corresponde con la que se va a utilizar en la celda que va a ser instalada en el banco de gases sintéticos del IUI CMT-Clean Mobility & Thermofluids. Diseño que proviene del informe técnico del Centro Común de Investigación (*Joint Research Centre, JRC*) de la Comisión Europea [9].

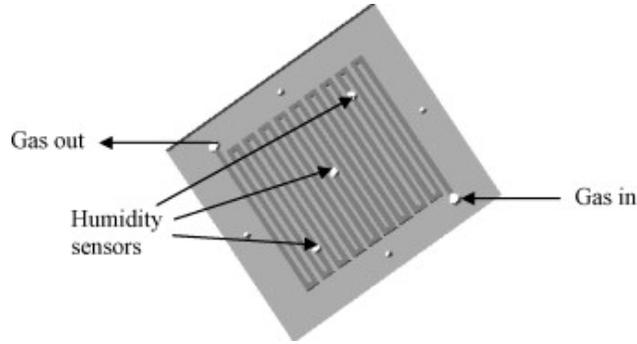


Figura 3.5: Ejemplo de una placa bipolar con un único canal en forma de serpentin [8].

Cada uno de los 24 canales de esta placa bipolar presentan una longitud de 11 cm, pero como la MEA utilizada solo tiene una longitud de 5 cm, se considera que los canales presentan esta última longitud. El espesor de cada uno de estos canales es de 0.6 mm y su profundidad de 0.4 mm. Así pues la superficie específica de esta geometría es de tan solo 7.2 cm^2 . Además, el área transversal de un único canal (A_{indiv}) es de 0.24 mm^2 siendo el área transversal total, considerando los 24 canales, de 5.76 mm^2 .

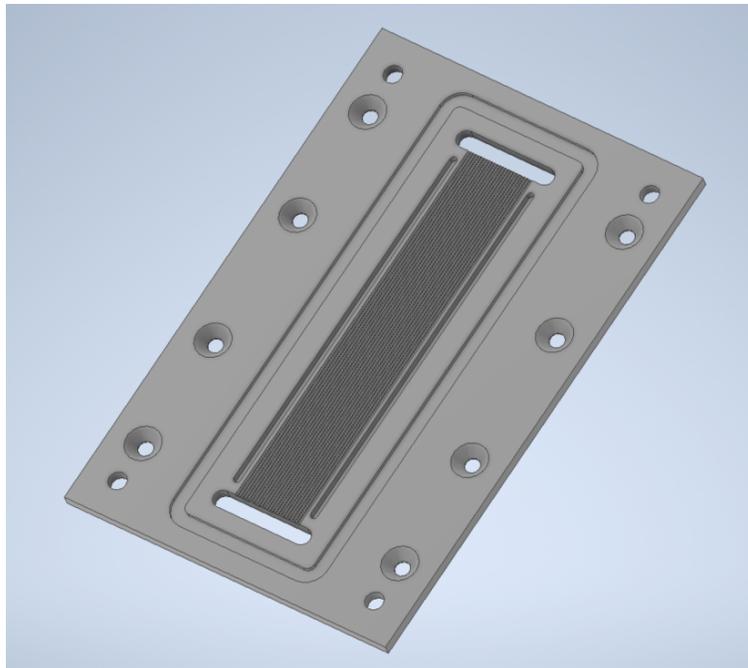


Figura 3.6: Placa bipolar con geometría de canales rectos paralelos (CRP) de la pila de combustible que va a ser instalada en el banco de gases sintéticos del CMT.

En la tabla 3.1 se presenta un resumen de los parámetros que caracterizan a las dos geometrías y que se utilizarán a lo largo del proyecto.

Cuadro 3.1: Resumen de ambas geometrías.

	Unidades	Serpentín	CRP
n ^o de canales	-	1	24
L	m	0.4	0.05
α_C	mm	10	0.6
w_C	mm	0.7	0.4
S_{esp}	cm^2	40	7.2
A_{indiv}	mm^2	7	0.24
A	mm^2	7	5.76

Capítulo 4

Estudios de mallado, calibración y validación del modelo

4.1. Puntos de operación y adecuación a la geometría de CRP

Se presentan ahora los puntos de operación que serán utilizados tanto para la calibración y validación del modelo como para la obtención de los resultados de los estudios a realizar en el siguiente capítulo.

Estos puntos de operación o *setpoints* se obtienen directamente del artículo [12], en el cual se utilizan datos experimentales de una PEMFC para la calibración y validación del modelo presentado en el propio artículo. En la tabla 4.1 podemos apreciar todas las entradas al modelo requeridas para configurar estos puntos de operación.

Cuadro 4.1: Puntos de operación para la geometría de serpentín.

	Unidades	Setpoint 1 (SP1)	Setpoint 2 (SP2)
$J_{H_2,e}^A$	mol/m^2s	3.5	4
$J_{H_2O,e}^A$	mol/m^2s	1	0.5
$J_{Aire,e}^C$	mol/m^2s	10	30
$J_{N_2,e}^C$	mol/m^2s	35	7
$J_{H_2O,e}^C$	mol/m^2s	10	18
$T_{membrana}$	K	350	355
$T_{gases,e}^A$	K	353	353
$T_{gases,e}^C$	K	353	353

A la información otorgada por la tabla anterior cabe añadir que, para ambos puntos de operación, los gases entran a la pila a una presión de 1.1 bar y salen a presión atmosférica. Esta presión de entrada es muy común ya que una ligera sobrepresión ayuda a distribuir uniformemente los gases en la celda sin afectar a la durabilidad de ciertos componentes como la membrana de intercambio protónico.

Atendiendo a las densidades de flujo molar expuestas en la tabla 4.1, podemos obtener que el SP1 presenta un factor de exceso de aire (λ) de 1.42, mientras que el SP2 presenta una estequiometría bastante más elevada, con un λ de 4.26.

En este punto es necesario poner en contexto estos factores de exceso de aire con los utilizados actualmente en aplicaciones reales. En automoción se utiliza un λ en el rango de 1.5 a 2.5 mientras que las aplicaciones estacionarias presentan unos λ algo menores, entre 1.2 y 2.0. Esto es debido a que mientras en aplicaciones estacionarias las demandas de carga son más estables y predecibles, en aplicaciones automovilísticas se suelen dar cambios de carga rápidos, por ello, es necesario un λ mayor que consiga una buena eficiencia para la reacción electroquímica asegurando que se suministra el suficiente O_2 para que el H_2 se consuma de manera más completa. Al mismo tiempo, en ambos rangos, el aire adicional que se introduce está contribuyendo al enfriamiento de la celda así como a la eliminación del agua producida en la reacción.

Tras lo expuesto en el párrafo anterior, se puede afirmar que el SP1 es un punto de operación cercano a la realidad, mientras que el SP2 se distancia de esta, con un exceso de O_2 muy elevado. Así pues, este segundo punto de operación, con un mayor exceso y un consumo de H_2 superior, llegará a densidades de corriente más elevadas que el primero, el cual presentará unas pérdidas por concentración más pronunciadas.

También a partir de la tabla 4.1 se obtienen las humedades relativas (HR) para ambos puntos de operación, tanto para el ánodo como para el cátodo. Esta información queda reflejada en la tabla 4.1. Las HR cobrarán especial importancia en el capítulo de resultados, pues indicarán cómo ocurre el transporte de agua en el interior de la celda.

Cuadro 4.2: Humedades Relativas.

		Setpoint 1 (SP1)	Setpoint 2 (SP2)
HR Ánodo	(%)	33.89	16.94
HR Cátodo	(%)	27.73	49.91

Los *setpoints* presentados anteriormente, procedentes del artículo [12], corresponden a la geometría de serpentín utilizada en el propio artículo y que ha sido descrita en el capítulo 3 de este trabajo. Por ello, es necesario abordar la adaptación de estos puntos de operación a la geometría de canales rectos paralelos (CRP).

Para llevar a cabo esta adaptación, es necesario tener en cuenta que las geometrías utilizadas en el estudio difieren no solo en lo relativo a la distribución de los canales, sino también en cuanto a las características geométricas de los mismos. En particular, existen diferencias tanto en el área de paso del flujo a través de los canales gaseosos de alimentación labrados en los platos bipolares, que afectan al flujo convectivo, como en lo que se refiere al área transversal o de contacto entre las distintas capas de la celda (canales gaseosos, capas de difusión, capas catalíticas y membrana), que controlan el flujo difusivo. En este sentido, a lo largo del documento se van a seguir y comparar dos estrategias diferentes.

La primera de estas estrategias consiste en escalar las densidades de flujo molar presentadas en la tabla 4.1 en función de las áreas de paso del fluido en los canales gaseosos de ambas geometrías de acuerdo con la ecuación (4.2).

$$J_{CRP,e} = J_{Serp,e} \cdot \frac{A_{Serp}}{A_{CRP}} \quad (4.1)$$

Así pues, estas nuevas densidades de flujo molar adaptadas para la geometría de CRP quedan recogidas en la siguiente tabla:

Cuadro 4.3: Densidades de flujo molar para la geometría de CRP para la estrategia 1 (escalado en base al área de los canales gaseosos).

	Unidades	Setpoint 1 (SP1)	Setpoint 2 (SP2)
$J_{H_2,e}^A$	mol/m^2s	4.25	4.86
$J_{H_2O,e}^A$	mol/m^2s	1.22	0.61
$J_{Aire,e}^C$	mol/m^2s	12.15	36.46
$J_{N_2,e}^C$	mol/m^2s	42.54	8.51
$J_{H_2O,e}^C$	mol/m^2s	12.15	21.88

La segunda estrategia consiste en mantener la misma estequiometría de ambas geometrías, escalando las densidades de flujo de entrada teniendo en cuenta el área activa en cada geometría, para obtener los valores de λ 1.42 y 4.26 anteriormente citados para los dos puntos de operación en estudio. Siguiendo esta estrategia, la tabla de densidades de flujo quedaría de la siguiente manera:

Cuadro 4.4: Densidades de flujo molar para la geometría de CRP para la estrategia 2 (escalado en base a la estequiometría).

	Unidades	Setpoint 1 (SP1)	Setpoint 2 (SP2)
$J_{H_2,e}^A$	mol/m^2s	0.766	0.875
$J_{H_2O,e}^A$	mol/m^2s	0.219	0.61
$J_{Aire,e}^C$	mol/m^2s	2.188	6.563
$J_{N_2,e}^C$	mol/m^2s	7.656	1.531
$J_{H_2O,e}^C$	mol/m^2s	2.188	3.938

Como se puede observar, esta nueva estrategia resulta en caudales de alimentación sensiblemente menores. Teniendo en cuenta que la diferencia en el área de los canales de alimentación es mucho menor, se espera que la velocidad del flujo disminuya considerablemente, afectando a la relación entre difusivo y advectivo con que opera la celda, conocida como número de Péclet:

$$Pe = \frac{A_{canal}/D}{L/u} \quad (4.2)$$

Donde D es la difusividad másica, L la longitud característica del flujo advectivo y u la velocidad del flujo en el canal. En este sentido, considerando únicamente los efectos de la geometría y de las densidades de flujo molar proporcionadas en las tablas anteriores, se estima un Péclet de aproximadamente el doble para la geometría de canales rectos paralelos respecto al del serpiente.

cuando se sigue la estrategia 1, mientras que para la estrategia 2 se reduce a aproximadamente una tercera parte del valor de la geometría original. No obstante, hay que tener en cuenta que conforme el flujo avanza a lo largo del canal, los efectos geométricos sobre el flujo difusivo afectarán a las condiciones de composición en los canales, por lo que la estimación de Péclet realizada es sólo válida para los primeros nodos de la simulación.

4.2. Estudios de independencia de malla

A fin de garantizar la robustez de los resultados del modelo que se analizarán posteriormente, se comienza realizando un estudio de independencia de malla, en la que se analizarán tanto la respuesta del modelo como el tiempo de cálculo en función del número de nodos en que se divide la geometría. Hay que tener en cuenta que la longitud de los canales de alimentación cambia de forma muy significativa entre las dos geometrías a estudiar, siendo de 0.4 m para la geometría de serpentín y de tan solo 0.05 m para la geometría de CRP. Por esta razón, en este apartado se realizan dos estudios de mallado, uno para cada geometría. Para ambos estudios de mallado se utiliza el SP1 como punto de operación.

4.2.1. Estudio de independencia de malla para la geometría de serpentín

Los resultados del estudio de sensibilidad de malla para la primera geometría pueden verse en la figura 4.1. Como se puede apreciar en el gráfico de la derecha de la figura, para menos de 160 nodos el modelo no estabiliza para voltajes bajos (es decir, densidades de corriente elevadas). Por ejemplo, en el caso del mallado de 50 nodos la simulación solo es capaz de alcanzar un voltaje de 0.52 V, mientras que en el de 155 nodos se llega hasta 0.48 V, a pesar de que en ambos casos se intenta simular hasta los 0.47 V que representan el mínimo voltaje del que existen datos disponibles en el ensayo de referencia. Esto puede deberse a que para bajos valores del número de nodos, la longitud de cada nodo es mayor, existiendo un alto tiempo de residencia del flujo dentro de cada nodo. Dado que en condiciones de bajo voltaje la reactividad en las capas catalíticas es máxima, la combinación de esta alta reactividad y tiempos de residencia elevados conlleva un aumento excesivo de los del flujo difusivo estimado por el modelo, especialmente en los últimos nodos donde los gradientes de concentración se acentúan, afectando a su estabilidad.

En el gráfico de la izquierda se puede observar cómo, una vez superado el umbral de los 160 nodos, el resultado de la simulación es independiente del mallado elegido, pues las curvas de polarización de todas las simulaciones quedan superpuestas.

Así pues, para mantener la economía en el cálculo, se elige un mallado de 160 nodos considerando que este es el mínimo número de nodos con el que la simulación es estable para voltajes reducidos. Esto proporciona un tiempo de cálculo de aproximadamente 31 segundos para la curva de polarización completa, tal y como se puede apreciar en la figura 4.2. Cabe destacar que este tiempo es sensiblemente menor al tiempo físico necesario para completar la curva de polarización a nivel experimental, lo que demuestra que el modelo sería adecuado si se quisiera utilizar en un sistema de control para, por ejemplo, predecir eventos que puedan dañar la membrana y tomar acciones de control en consecuencia.

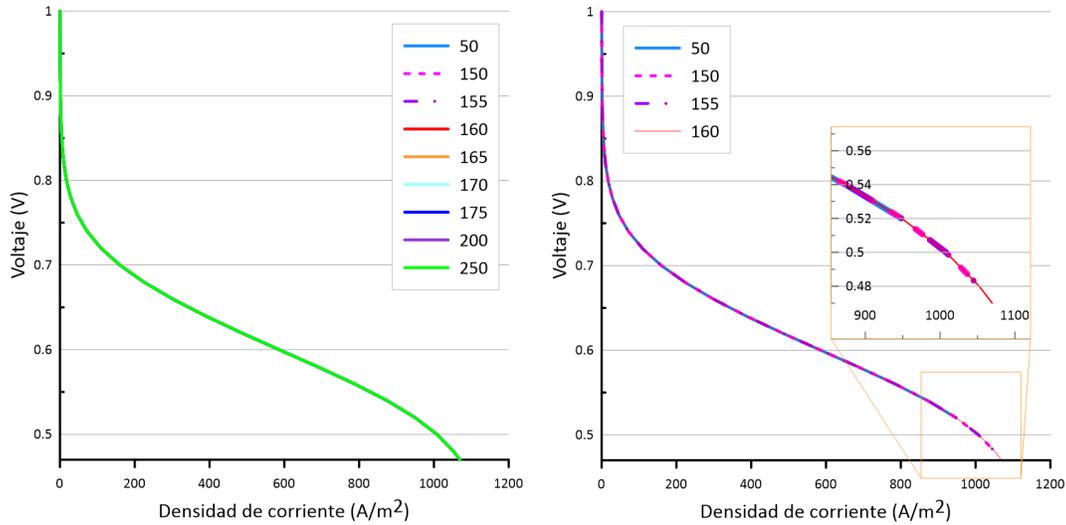


Figura 4.1: Curvas de polarización para el estudio completo (izquierda) y curvas de polarización para las simulaciones con mallado de 50, 150, 155 y 160 nodos (derecha).

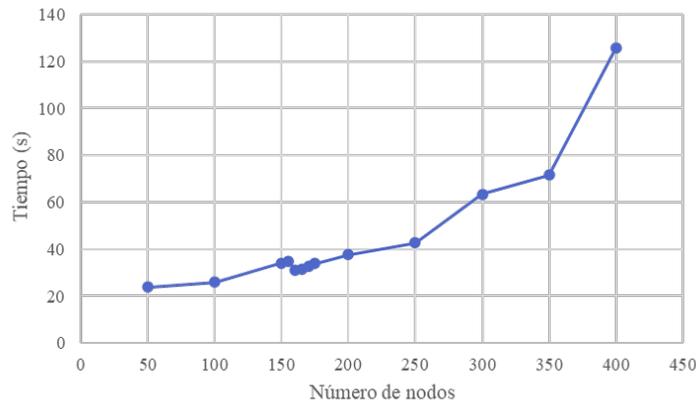


Figura 4.2: Tiempo de cálculo dependiendo del número de nodos del mallado.

4.2.2. Estudio de independencia de malla para la geometría de CRP

Como se puede observar en la figura 4.3, en este caso, el modelo converge cualquiera que sea el número de nodos del mallado, pues todas las curvas de polarización se superponen.

Por ello, en esta geometría se podría optar por un mallado más grueso para reducir el tiempo de cálculo. No obstante, se elige un mallado de 20 nodos para hacer coincidir el tamaño de los nodos (Δ_x) con el del mallado elegido para la geometría de serpentin, siendo este $\Delta_x = 0.0025$ m. De esta forma se podrá realizar una comparación directa entre ambas geometrías para poder discernir mejor su efecto en el comportamiento general del modelo, y en particular la respuesta en función de la posición axial estudiada.

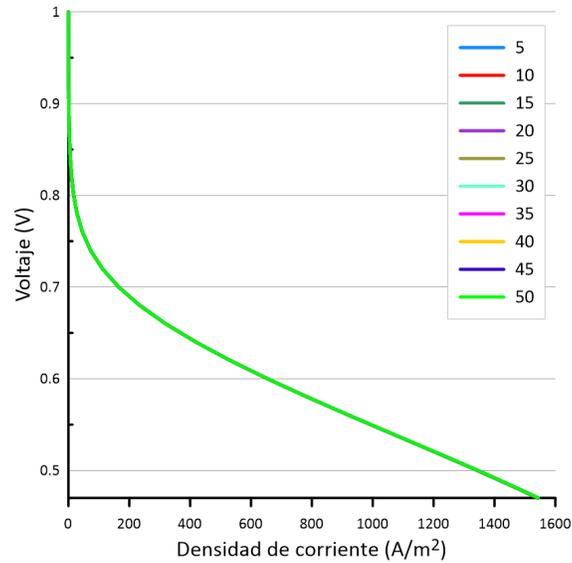


Figura 4.3: Curvas de polarización para el estudio de mallado de la geometría de CRP.

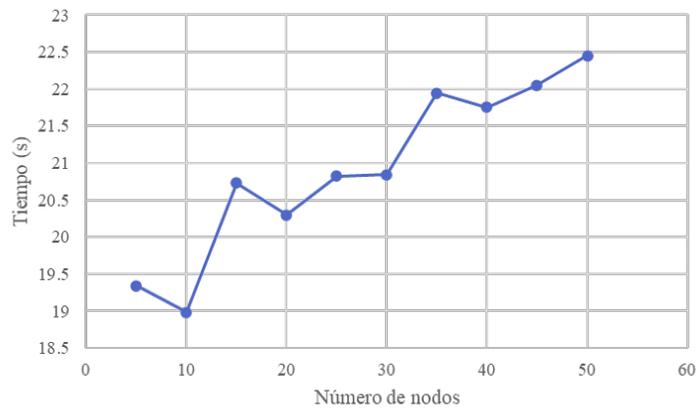


Figura 4.4: Tiempo de cálculo dependiendo del número de nodos del mallado.

En el gráfico anterior se puede apreciar que para el mallado elegido el tiempo de cálculo es de aproximadamente 20 segundos, de nuevo sensiblemente menor al tiempo físico simulado.

También es importante mencionar que para ambos estudios se ha mantenido la misma discretización temporal, con un paso (Δ_t) de 0.001 segundos.

4.3. Calibración y validación del modelo

4.3.1. *Parámetros*

Para llevar a cabo la calibración del modelo se obtienen del artículo [12] los valores de los parámetros coincidentes con el modelo del CMT. Así pues, se fijan con esos valores los parámetros presentes en la siguiente tabla.

Cuadro 4.5: Parámetros prefijados para la calibración.

Parámetro	Unidades	Valor
C^A	F/m^3	8.25×10^6
C^C	F/m^3	8.25×10^6
f^V	-	60
i_0^A	A/m^2	100
i_0^C	A/m^2	0.187×10^{-3}
L	m	0.4
α_C	m	10^{-3}
p^{amb}	Pa	101325
ΔG_0	J/mol	7.3×10^4
w_C^A	m	0.7×10^{-3}
w_C^C	m	0.7×10^{-3}
w_{CL}^A	m	4×10^{-5}
w_{CL}^C	m	1.1×10^{-4}
w_{DL}^A	m	0.34×10^{-3}
w_{DL}^C	m	0.34×10^{-3}

De este modo, quedan libres para la calibración del modelo los siguientes parámetros:

Potenciales de referencia o sobrepotenciales de activación (η)

Es la energía necesaria o la diferencia de potencial adicional necesaria para iniciar y mantener las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción que se producen en los electrodos de la celda. Cada electrodo presenta un potencial de referencia diferente debido a que la energía necesaria para vencer las barrera de activación de ambas reacciones es distinta. Además, cabe destacar que esta energía está influida las características del material base y carga de platino de la capa catalítica en estudio, por lo que resulta difícil conocer su valor exacto *a priori*.

Para el caso de la calibración del modelo se considera que en el ánodo, donde se produce la reacción de oxidación del H_2 , el valor del sobrepotencial puede oscilar entre 0.0001 V y 1 V. Por otro lado, en el cátodo, donde se produce la reacción de reducción del O_2 , su valor puede ser mayor, oscilando entre 0.5 V y 2 V, esto es debido a que esta reacción de reducción es mucho más lenta que la reacción de oxidación.

Así pues estos sobrepotenciales están directamente relacionados con las pérdidas de activación. Por un lado, si aumentamos el potencial de referencia del ánodo las pérdidas por activación aumentan provocando un desplazamiento de la curva hacia abajo, es decir, provocando que para un mismo voltaje la densidad de corriente obtenida sea menor. Por otro lado, al aumentar el sobrepotencial del cátodo se presenta el efecto contrario, las pérdidas por activación disminuyen produciéndose una traslación de la curva hacia arriba.

Factor de simetría (α)

Se trata de un número adimensional que indica cómo se distribuye la energía de activación entre las dos reacciones electroquímicas que se producen en la pila de combustible. Su valor se encuentra entre 0 y 1, siendo 0 si la barrera de activación afecta solamente a la reacción de oxidación y 1 si ésta afecta solamente a la reacción de reducción. Típicamente el valor de este parámetro suele estar alrededor de 0.5, indicando que la barrera de activación afecta por igual a ambas reacciones.

Al centrarse en cómo este parámetro modifica la curva de polarización, cabe destacar que afecta tanto a las pérdidas por activación como a las pérdidas óhmicas. De este modo, el aumento del factor de simetría se traduce en una disminución de las pérdidas por activación, lo que provoca un desplazamiento de la curva hacia arriba, y también de las pérdidas óhmicas, reduciéndose la pendiente de la parte central de la curva de polarización.

Porosidad (ε)

Este parámetro es la fracción de volumen de un material que está ocupada por poros (huecos) respecto del volumen total del material, es, por tanto, adimensional. Presenta una gran importancia para las pilas de combustible, pues afecta significativamente a la difusión de las especies y al transporte de agua a través de las distintas capas que conforman la celda. Así pues, por definición, puede variar entre 0 y 1, pero para la calibración se considera un rango más estrecho y adecuado a la realidad de las pilas, considerando como límites de este parámetro los valores de 0.17 y 0.65.

En el modelo se puede modificar la porosidad tanto de las capas difusivas como de las catalíticas pero este último caso no tiene gran repercusión en los resultados debido a que la capa catalítica tiene un espesor mucho menor que la capa difusiva, siendo esta, por tanto, la que realmente está limitando el transporte de las especies.

Como es de esperar, un aumento de la porosidad contribuye a una mejor difusión de las especies y un mejor transporte de agua, lo que permite que la curva de polarización se extienda horizontalmente, alcanzando densidades de corriente mucho más elevadas para un mismo voltaje.

Tortuosidad (τ)

Es un factor adimensional que cuantifica cómo de sinuoso es el camino a través de un medio poroso en comparación con un camino directo, es decir, es la relación entre la longitud real (L_{real}) que recorre el gas al difundirse a través del medio poroso y el camino medio del flujo de gas en el espacio libre (L_{libre}) [34].

$$\tau = \frac{L_{real}}{L_{libre}} \quad (4.3)$$

La tortuosidad es, por tanto, un parámetro de gran importancia en las pilas de combustible. Pues, al igual que pasaba con la porosidad, afecta a la difusión de los reactivos y los productos, así como al transporte de agua, pero también a la permeabilidad y la conductividad (iónica y térmica) de las capas difusivas. Al igual que pasaba con la porosidad, la tortuosidad de las capas catalíticas no tiene casi repercusión a gran escala.

El aumento de la tortuosidad dificulta la difusión de las especies lo que se traduce en la curva de polarización como un desplazamiento horizontal hacia la izquierda, es decir, disminuye la densidad de corriente alcanzada para un mismo voltaje. El valor de este parámetro puede oscilar entre 1.5 y 10.

4.3.2. Algoritmo de calibración

Para realizar la calibración, se combinan la calibración manual con el uso de un algoritmo de calibración. Por ello, en este apartado, se presenta el funcionamiento general de dicho algoritmo [35].

El algoritmo se subdivide en cuatro archivos de Matlab, un script principal, llamado *rr* y tres funciones (*fminsearchbnd*, *Solver_H2_2* y *prueba*) cuyo funcionamiento se describe a continuación.

- ***rr***: Este es el script principal que llama a la función *fminsearchbnd*. En él se deben introducir tres vectores:
 - *u*: En el que se deben introducir los valores iniciales de los parámetros a modificar por el algoritmo. Este partirá de estos valores para empezar la calibración.
 - *u_min*: En el que se deben introducir los valores mínimos de los parámetros. El algoritmo de calibración no escogerá valores inferiores a estos mínimos.
 - *u_max*: En el que se definen los valores máximos de los parámetros que puede alcanzar el algoritmo.

Para introducir los parámetros en estos vectores hay que seguir el siguiente orden: sobrepotencial del ánodo, sobrepotencial del cátodo, factor de simetría, porosidades de las capas catalíticas de ánodo y cátodo, tortuosidades de las capas difusivas de ánodo y cátodo, porosidades en las capas difusivas de ánodo y cátodo, y tortuosidades en las capas catalíticas de ánodo y cátodo.

- ***fminsearchbnd***: Función creada por D' Errico [36] basándose en la función *fminsearch* del complemento *Matlab Optimization*. Esta última función encuentra los valores mínimos de una función sin límites mediante el método de Lagarias [37], sin embargo, la función *fminsearchbnd* sí que permite aplicar límites a las variables. Esta función recibe los valores iniciales de los parámetros y sus límites inferior y superior del script *rr*. Posteriormente realiza la llamada en cada iteración y otorga los valores de los parámetros a la función *Solver_H2_2*. También recibe el valor de la función de error desde la función *prueba* y gráfica la evolución del error con cada iteración.
- ***Solver_H2_2***: Esta función es una modificación de la función *Solve* de Matlab que facilita la simulación en serie las diversas pruebas que se contemplarán en la calibración. Los datos de entrada al modelo se encuentran en un archivo de Excel llamado "*Data_sheet_mangold.xls*". Así pues, la función *Solver_H2_2* escribe un archivo Excel que contiene los resultados de la simulación, denominado "*validation_1_Data_sheet_mangold.xlsx*".

- **prueba:** Finalmente, esta función lee del archivo Excel "*voltage_currentdensity.xlsx*" los valores experimentales de la curva de polarización que se está intentando ajustar y lee los resultados de la simulación de "*validation_1_Data_sheet_mangold.xlsx*". Posteriormente, calcula el error entre ambas curvas con la función de Matlab *rmse* (*root mean square error between arrays*) y comprueba si el error total es menor que el error obtenido en la iteración anterior. En el caso de que así sea, escribe el error obtenido y la nueva calibración en el archivo Excel "*SOLVER.xls*".

4.3.3. *Calibración y validación*

Conociendo el funcionamiento del algoritmo de calibración, y tras la descripción de los parámetros a modificar para llevar a cabo la calibración, así como el establecimiento de los rangos en los cuales pueden variar estos parámetros, se procede a la calibración y validación del modelo propiamente dichas. La calibración se realizará con el SP2, presentado anteriormente, ajustando la curva de polarización media del modelo a los datos experimentales dados en el artículo [12]. La validación se realizará comprobando que para esa calibración, la curva de polarización media del SP1 también ajuste adecuadamente a la experimental presentada en el artículo.

Inicialmente, se consigue una primera aproximación de la curva de polarización media del modelo a la curva experimental del SP2 mediante una primera calibración manual. Posteriormente, se procede a configurar el algoritmo de calibración, introduciendo, entre otros elementos, los valores obtenidos en la primera calibración manual, así como los rangos dentro de los cuales pueden variar los parámetros, expuestos anteriormente. Finalmente, tras haber conseguido una reducción del error considerable con el algoritmo de calibración, se toma la última aproximación otorgada por este y se realiza una última calibración manual atendiendo a cómo cada parámetro afecta a la curva de polarización media, tal y como se ha explicado en el subapartado *Parámetros*. Así pues, en la tabla 4.3.3 se muestran los valores de los parámetros para la calibración definitiva.

Cabe destacar que, como se puede apreciar en la tabla, se han mantenido los mismos valores para las porosidades y tortuosidades de ánodo y cátodo, tanto para ambas capas catalíticas como para ambas capas difusivas. Se ha procedido de esta forma, dado que es así como se suelen presentar estos parámetros en las pilas de combustible reales.

Cuadro 4.6: Calibración definitiva.

Parámetro	Unidades	Ánodo	Cátodo
η	V	0.21	1.229
α	—	0.4	
ε_{CL}	—	0.3	0.3
ε_{DL}	—	0.3	0.3
τ_{CL}	—	4	4
τ_{DL}	—	4	4

Como se puede apreciar en la figura 4.5, con esta calibración se consigue que la curva modelada para el SP2 se ajuste correctamente a los datos experimentales. Además, esta calibración puede considerarse validada, dado que se observa que tanto la curva de polarización media modelada como la de densidad de potencia, ambas para el SP1, también se ajustan a las curvas experimentales correspondientes a este SP1.

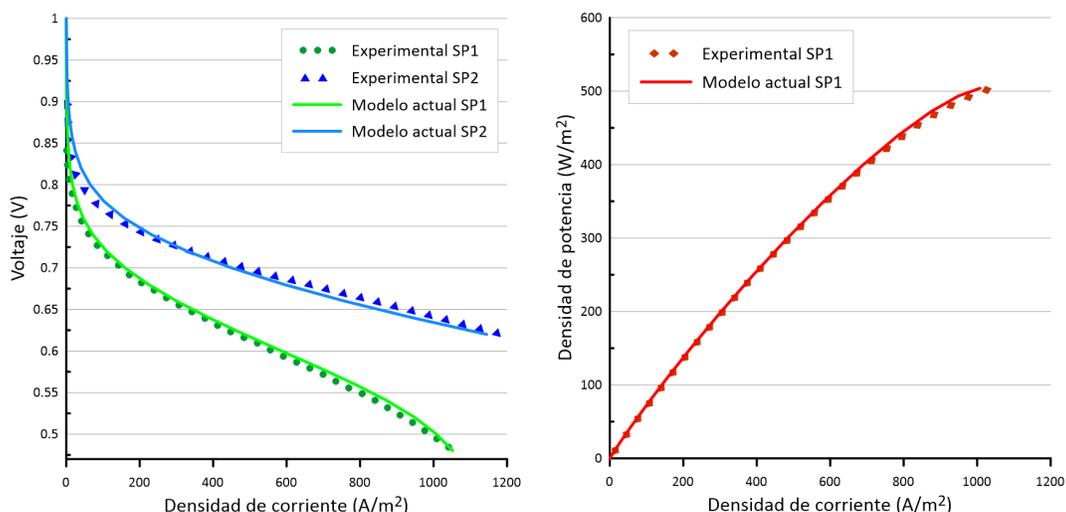


Figura 4.5: Curvas de polarización experimentales y ajustadas para SP1 y SP2 (izquierda) y curva de densidad de potencia experimental y ajustada para el SP1 (derecha).

Es relevante mencionar que, en el artículo de referencia [12], la curva de polarización experimental del SP1 es cortada a los 0.6 V, aproximadamente 556 A/m^2 . Sin embargo, al observar la curva de densidad de potencia dada en el propio artículo para ese mismo punto de operación, vemos cómo ésta llega realmente a una densidad de corriente de algo más de 1000 A/m^2 . Por ello, para obtener la curva de polarización experimental extendida que se muestra en el gráfico, se han calculado mediante la Ley de Ohm los valores de voltaje desde 0.6 V hasta 0.47 V a partir de las densidades de potencia y de corriente.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Estudio del efecto de la geometría de los canales gaseosos

En este apartado se lleva a cabo una comparación de los resultados obtenidos para las dos geometrías de canales gaseosos, previamente descritas, la geometría de serpentin y la geometría de canales rectos paralelos (CRP). Primero se realizará el estudio completo para la estrategia 1, en la que se han escalado las densidades de flujo molar respecto al área de paso de los canales, y a continuación se mostrarán las diferencias establecidas con la estrategia 2, en las que se respeta la estequiometría de la celda.

5.1.1. Estrategia 1: Escalado en base al área del canal

A continuación se muestra el primer resultado de la comparación en términos de las curvas de polarización medias:

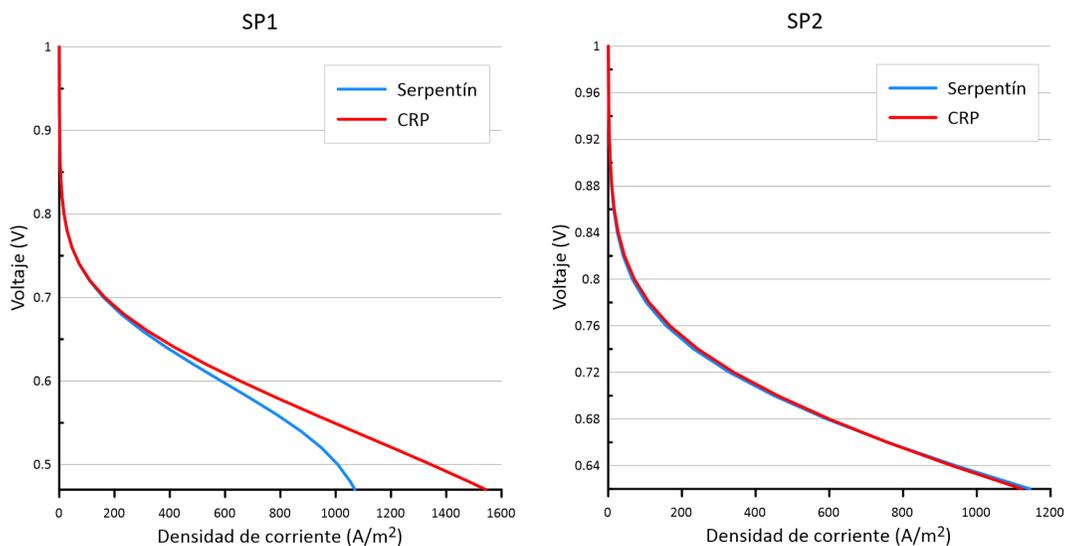


Figura 5.1: Comparación de las curvas de polarización medias para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 1.

Pese a que la curva de polarización expresada en términos de densidad de corriente ya adimensionaliza parcialmente el efecto de la diferente superficie activa de la celda en sus prestaciones, puede observarse en el gráfico de la izquierda, perteneciente al SP1, que existe una clara diferencia entre las curvas de polarización de ambas geometrías, diferencia que va aumentando conforme vamos disminuyendo el voltaje. Esto se debe a que, mientras que para mantener voltajes elevados, es decir, bajas densidades de corriente, no es necesario un gran consumo de especies, para alcanzar densidades de corriente elevadas sí es necesario un mayor consumo de estas, implicando una caída más acentuada de la concentración de las especies activas (oxígeno en el cátodo e hidrógeno en el ánodo), así como un aumento del paso de protones (H^+) del ánodo al cátodo con el consiguiente aumento de la reactividad. En la geometría de serpentín, debido a su configuración de un único canal de mayores dimensiones y longitud considerablemente mayor, se produce una caída más acentuada de la concentración de oxígeno al atravesar el canal, especialmente en los nodos más alejados de la entrada. Esto provoca un aumento de las pérdidas por concentración y, en consecuencia, un acortamiento horizontal de la curva. Por lo tanto, para un mismo valor de voltaje, la celda con geometría de serpentín alcanza densidades de corriente menores que la de CRP, una diferencia que se vuelve considerable por debajo de los 0.6 V. Por ejemplo, para 0.5 V, mientras la celda con geometría de serpentín nos está dando una densidad de corriente de aproximadamente $1000 A/m^2$, la de CRP nos está dando una densidad de corriente mucho mayor, de casi $1345 A/m^2$, y si se reduce el voltaje hasta 0.47 V la diferencia es máxima, siendo esta de $475 A/m^2$ aproximadamente.

Este mayor consumo total de O_2 en la configuración de serpentín, también puede inducir diferencias en el transporte y acumulación del agua en el cátodo para voltajes reducidos. Esto ocurre porque, al aumentar la densidad de corriente, necesariamente se intensifica la reacción de reducción en el cátodo, aumentando la generación de H_2O en éste. Además, existe una velocidad del flujo en el canal superior en el caso de la configuración CRP, lo que resulta en un arrastre más eficiente del agua generada, amplificando las diferencias observadas anteriormente respecto a lo que cabría esperar atendiendo únicamente al aumento de la longitud del canal.

En cambio, en el gráfico de la derecha, correspondiente al SP2, se observa que las curvas de polarización de ambas geometrías quedan prácticamente superpuestas. Esto se deriva de que, como se mencionó en el capítulo anterior, en el SP2 se trabaja con un exceso significativo de aire. Mientras el SP1 presenta un λ de 1.42, el del SP2 es de 4.26, es decir, se está introduciendo 4.26 veces más O_2 del estequiométricamente necesario. Como resultado, aunque la geometría de serpentín es más propensa a disminuir la concentración del O_2 en el canal conforme se alcanzan posiciones axiales mayores del mismo, al partir de valores de concentración muy superiores el efecto del consumo de O_2 es mucho menos significativo sobre el valor del flujo difusivo alcanzado, que está fundamentalmente controlado por la difusividad efectiva. En otras palabras, este exceso de estequiometría evita la aparición de pérdidas por concentración, al menos en el rango de voltajes considerado para el SP2.

Por último, se puede apreciar de nuevo que, para un mismo voltaje, la curva de polarización del SP2 llega a densidades de corriente mucho más elevadas que la del SP1 por el efecto de la estequiometría ya analizado en el capítulo anterior cuando se presentaron los resultados de la validación. Cabe tener en cuenta, además, que el incremento de 5 grados en la temperatura del SP2 respecto al SP1 también está contribuyendo a esta diferencia en las curvas de polarización, ya que la conductividad iónica de la membrana depende de la temperatura, mejorando con el aumento de esta

y reduciendo las pérdidas óhmicas. No obstante, estos aspectos afectan de forma similar a ambas geometrías, excepto en lo que se refiere a la zona de pérdidas de activación en la geometría de CRP, que se ve ampliamente mejorada por no ser tan propicia a incurrir en condiciones de agotamiento local de oxígeno.

Para ahondar más en estos fenómenos, se procederá a comparar la evolución de las distintas especies en los canales de la pila (tanto en el ánodo como en el cátodo) para todo el rango de voltajes estudiado.

Para ello, se grafican en las figuras sucesivas los flujos molares (mol/s) de las especies más significativas en tres nodos de cada canal: inicial, medio y final. Esto permite cuantificar el rango de variación existente en estos flujos, y por tanto de las concentraciones molares en los canales, a lo largo de toda la superficie activa de la celda. Para ello, se deben implementar las líneas correspondientes en el código del modelo para que éste calcule las ecuaciones (5.1) (5.2) y escriba en el Excel de resultados el flujo molar. Una vez graficados los flujos molares, se llega a la conclusión de que la mejor opción para comparar las dos geometrías es adimensionalizar estos flujos, dividiendo los flujos molares de cada uno de los nodos por el flujo molar del nodo 1, según las ecuaciones (5.3) (5.4).

$$\dot{n}_{iA,j,k}^A = C_{iA,j,k}^A \cdot v_{j,k}^A \cdot A^A \quad \forall iA, j, k \quad (5.1)$$

$$\dot{n}_{iC,j,k}^C = C_{iC,j,k}^C \cdot v_{j,k}^C \cdot A^C \quad \forall iC, j, k \quad (5.2)$$

$$\dot{n}_{adim,iA,j,k}^A = \frac{\dot{n}_{iA,j,k}^A}{\dot{n}_{iA,1,k}^A} \quad \forall iA, j, k \quad (5.3)$$

$$\dot{n}_{adim,iC,j,k}^C = \frac{\dot{n}_{iC,j,k}^C}{\dot{n}_{iC,1,k}^C} \quad \forall iC, j, k \quad (5.4)$$

Siendo:

\dot{n} : Flujo molar (mol/s)

C : Concentración (mol/m^3)

v : Velocidad media del gas (m/s)

A : Área transversal del canal (m^2)

con:

$iA = H_2, H_2O$

$iC = H_2O, O_2, N_2$

$j = \{1, \dots, n_{nodos}\}$

$k = \{1, \dots, v_{min}\}$

A (Ánodo), C (Cátodo), n_{nodos} (Número de nodos), v_{min} (Voltaje mínimo)

De esta forma, se obtienen los gráficos de la figura 5.2 y sucesivas.

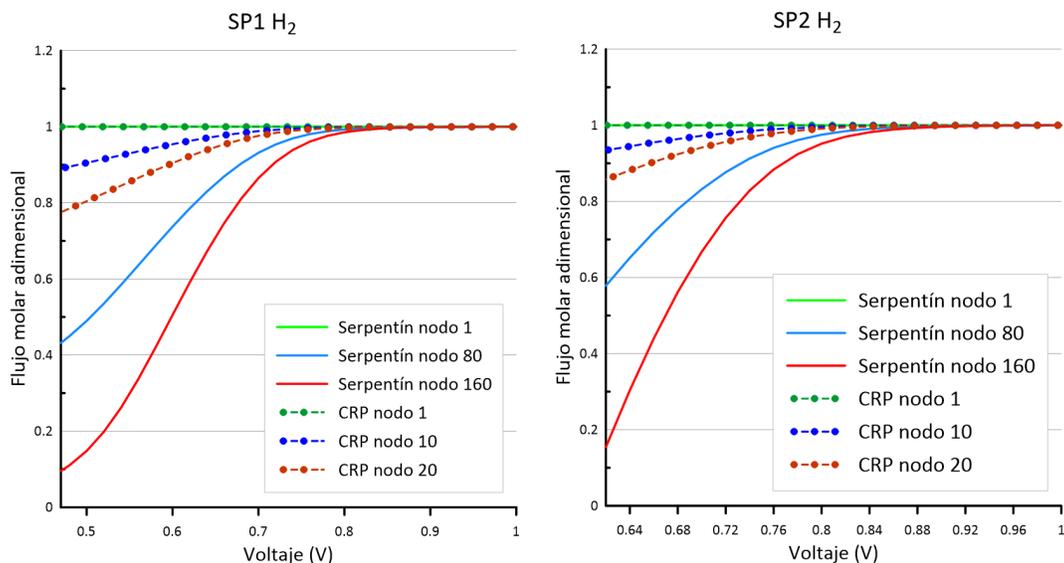


Figura 5.2: Comparación del flujo molar adimensional de H_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha). para la estrategia 1.

Atendiendo a la figura 5.2, en ambos gráficos y para ambas geometrías, se puede apreciar que, para elevados voltajes (a partir de 0.8 V para el SP1 y de 0.84 V para el SP2) no hay diferencia entre el flujo molar adimensional del primer nodo del canal y los flujos de los nodos intermedio y final, presentando todos un valor de aproximadamente 1. Esto se explica porque, tal y como vemos en las curvas de polarización de la figura 5.1, para esos voltajes elevados se está obteniendo una densidad de corriente prácticamente nula, pues estamos en la zona de pérdidas de activación de la curva de polarización. Es decir, el voltaje aportado a la celda está siendo consumido en la activación de las reacciones electroquímicas de ánodo y cátodo, por lo que no se está produciendo densidad de corriente.

Conforme se reduce el voltaje, dejando de lado la zona de pérdidas por activación y entrando en la zona de pérdidas óhmicas de las curvas de polarización, se puede apreciar cómo el consumo de H_2 se incrementa paulatinamente. Esto se ve porque, para ambas geometrías, a medida que se va reduciendo el voltaje, las curvas de los flujos molares adimensionales del nodo inicial y de los nodos intermedio y final van separándose. Mientras el flujo molar adimensional del primer nodo del canal se mantiene en 1, los de los otros dos nodos van cayendo, pues la celda ya está produciendo densidad de corriente, lo que provoca pérdidas óhmicas.

Tanto en el gráfico correspondiente al SP1 como en el correspondiente al SP2 se puede ver una clara diferencia entre ambas geometrías en relación con el consumo de H_2 . Se aprecia que la disminución del flujo molar de H_2 en los últimos nodos del canal gaseoso es mucho más palpable para la geometría de serpentin que para la geometría de CRP. Por ejemplo, para un voltaje de 0.65 V, el flujo molar en el último nodo del SP1 se reduce un 25 % más para la geometría de serpentin que para la de CRP, aumentando esta diferencia hasta el 52 % en el SP2. Además, si se

continúa disminuyendo el voltaje, esta diferencia se sigue incrementando, como se puede ver para un voltaje de 0.5 V en el SP1, donde el flujo molar en el último nodo para la celda de serpentín es aproximadamente un 15 % del flujo molar del primer nodo, mientras que en la geometría de CRP solo se ha reducido a un 80 % del flujo del nodo 1, es decir, el flujo molar ha disminuido un 65 % más en la geometría de serpentín que en la de CRP.

Estos resultados corroboran lo que se ha explicado anteriormente al hablar de las curvas de polarización. En la geometría de serpentín, al tratarse de un único canal de mayores dimensiones y, por tanto, con una mayor longitud y una mayor superficie específica, se lleva a cabo un mayor consumo de H_2 que en la geometría de CRP conforme se avanza en la longitud del canal. En esta última, debido a la mejor distribución del flujo entre los 24 canales de la placa bipolar y a la menor longitud de estos, no es tan fácil que se produzca una caída significativa de la concentración de las especies al inicio del canal, con el consiguiente aumento de las pérdidas por concentración, la disminución de las densidades de corriente alcanzadas.

Al observar los gráficos correspondientes al O_2 , presentes en la figura 5.3, se aprecia que el comportamiento de la celda con respecto al consumo de O_2 en ambas geometrías es muy similar al del consumo de H_2 , como cabía esperar. Esto se debe a la reacción electroquímica fundamental que ocurre en el dispositivo, la cual relaciona intrínsecamente el consumo de H_2 y O_2 , y que ha sido explicada en detalle en el Capítulo 2 de este trabajo. Por lo tanto, necesariamente, los gráficos descritos anteriormente y los que se discutirán ahora presentan la misma forma.

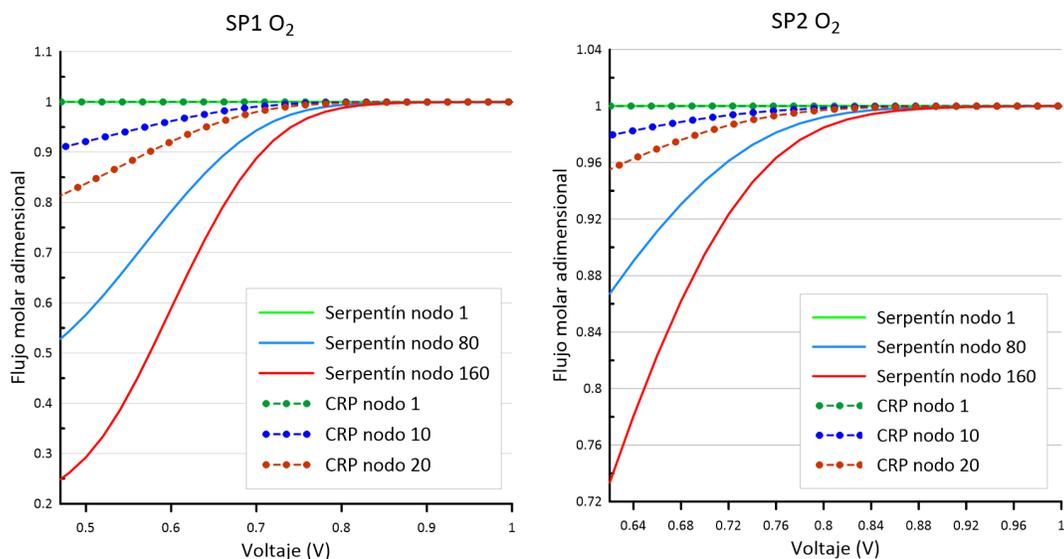


Figura 5.3: Comparación del flujo molar adimensional de O_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 1.

Así pues, para voltajes elevados, por encima de 0.8 V para el SP1 y por encima de 0.84 V para el SP2, se observa que, al igual que ocurría en los gráficos del H_2 , no hay apenas consumo de O_2 . Esto se debe a que la celda se encuentra funcionando en la zona de pérdidas por activación, donde todo el voltaje aplicado se utiliza como energía de activación para las reacciones de reducción y oxidación, sin que se genere densidad de corriente.

Tal y como ocurría en los gráficos del H_2 , tanto en el SP1 como en el SP2 se observa cómo los flujos molares de O_2 en los últimos nodos del canal para la geometría de serpentín disminuyen abruptamente al reducirse el voltaje. La razón de esto es que, al estar bajo demanda de elevadas densidades de corriente y requerir de una mayor reactividad, en los primeros nodos del canal hay un mayor consumo de O_2 , debido a la concentración de la especie en estos. Por ejemplo, para 0.55 V, en el SP1, se produce una reducción del flujo molar en el último nodo respecto del flujo del primer nodo que es un 45 % superior para la geometría de serpentín que para la de CRP.

Al comparar los gráficos para ambos puntos de operación se puede apreciar a simple vista que, el consumo de O_2 en el SP1 es aparentemente mayor que en el SP2 para voltajes por debajo de 0.65 V. Concretamente, para el mínimo voltaje alcanzado por el SP2, 0.62 V, se puede apreciar que en la geometría de serpentín, el flujo molar del último nodo es un 73 % del flujo del primer nodo, mientras que en el SP1 el flujo molar para ese voltaje y para esa geometría solo se reduce al 66 % del inicial. Se puede pensar que realmente esto no es así y que es un efecto del mayor exceso de aire del SP2 y de la adimensionalización del flujo molar. Sin embargo, si a partir de la tabla 4.1 obtenemos las densidades de flujo molar consumidas, observamos que, realmente, sí que se consume más O_2 en el SP1 ($1.19 \text{ mol}/\text{m}^3\text{s}$) que en el SP2 ($1.08 \text{ mol}/\text{m}^3\text{s}$). Esto se debe a la propia diferencia entre la configuración de ambos puntos de operación y/o al distinto transporte de agua que se produce en estos. Se procede ahora a estudiar este transporte de agua.

Atendiendo primero a los gráficos del SP1, se puede observar que, dado que tenemos una humedad relativa mayor en el ánodo (HR=33.89 %) que en el cátodo (HR=16.94 %), se está produciendo transporte de agua del ánodo al cátodo. Esto se evidencia en el ánodo, donde el flujo molar de agua disminuye a medida que se avanza por los nodos del canal. En contraste, en el cátodo, el flujo molar de agua aumenta, siendo mayor en el último nodo que en el nodo intermedio, y mayor en este que en el nodo inicial.

Se puede apreciar en los gráficos del SP1 que, para voltajes elevados, por encima de 0.8 V, pese a estar en la zona de pérdidas por activación de la curva de polarización, ya se está produciendo la migración de agua del ánodo al cátodo. Esto se debe principalmente a que las diferentes HR en ambos electrodos provocan una diferencia de concentración entre ellos, lo que a su vez impulsa la difusión de agua a través de la membrana. En este caso, para la geometría de serpentín, se observa una ligera migración de agua superior a la de la geometría de CRP. Al mismo tiempo, esta migración de agua para voltajes elevados se produce de forma bastante más abrupta en la celda de serpentín que en la de CRP. Esto se evidencia porque el flujo molar de agua en el ánodo para el nodo 80 de la configuración en serpentín disminuye hasta un 80 % del flujo inicial, mientras que en el nodo 10 de la geometría de CRP solo se reduce al 92 % del inicial. Además, para la configuración de serpentín, del nodo 80 al nodo 160 el flujo molar adimensional de agua apenas se reduce, es decir, la mayor parte de la migración de agua se ha producido en los primeros nodos del canal. Esto se debe a que se trata de un canal más ancho y de mucha más longitud que los canales rectos paralelos y, por tanto, presenta una mayor superficie específica inicial, a través de la cual pueda concentrarse la migración de agua en los primeros nodos del canal.

Conforme va disminuyendo el voltaje, el transporte de agua del ánodo al cátodo aumenta. Esto se refleja en los gráficos con el paulatino descenso de los flujos molares adimensionales de agua en el ánodo y con el correspondiente aumento de estos flujos en el cátodo. Este incremento de la migración del agua del ánodo al cátodo para voltajes bajos se debe en gran medida a que, al aumentar la densidad de corriente, se incrementa el flujo de portones a través de la membrana, del

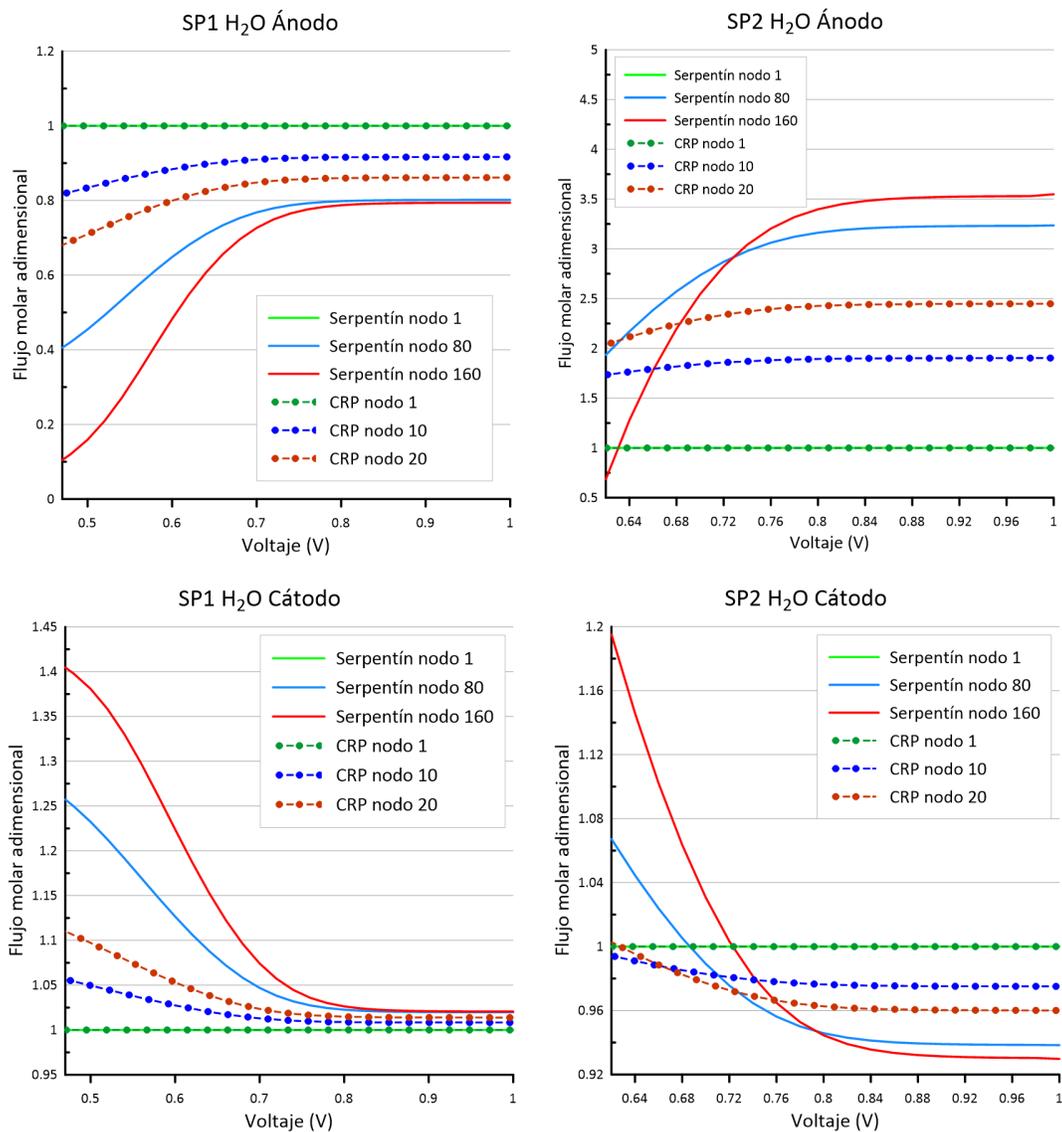


Figura 5.4: Comparación del flujo molar adimensional de H_2O para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha), tanto para ánodo (arriba) como para cátodo (abajo) para la estrategia 1.

ánodo al cátodo, y estos protones arrastran moléculas de agua, fenómeno conocido como arrastre electroosmótico. También cabe destacar que este aumento de la migración es mayor en la celda con configuración de serpentin que en la de CRP, a causa de la propia geometría, tal y como se ha explicado en el párrafo anterior. Por ejemplo, para un voltaje de 0.5 V, el flujo del último nodo para la geometría de serpentin se ha visto reducido a un 16% del flujo del primer nodo, mientras que en la geometría de CRP, este flujo es del 70% del flujo inicial. Es decir, ha habido un 54% más de migración de agua del ánodo al cátodo en la pila con configuración de serpentin que en la de CRP.

Es necesario puntualizar que el aumento de los flujos molares adimensionales de agua en el cátodo de un nodo al siguiente no se corresponde con la disminución de los flujos en el ánodo, ya que en el cátodo, la propia reacción de reducción del O_2 produce H_2O . Además, al aumentar la densidad de corriente, la velocidad de la reacción se incrementa, aumentando la producción de agua

en el cátodo. Como se ha mencionado anteriormente, esto, junto con la menor velocidad de los gases en el canal del cátodo de la celda de serpentín, puede contribuir al aumento de las pérdidas por concentración en esta configuración, al producirse acumulación de agua en el cátodo, bloqueando los poros de la capa difusiva.

Se procede ahora a examinar los gráficos de la derecha de la figura 5.4, es decir, los del SP2. En este caso la humedad relativa es mayor en el cátodo ($HR=49.91\%$) que en el ánodo ($HR=27.73\%$). Es por esto que, para voltajes elevados, por encima de 0.84 V , es decir, para la zona de pérdidas por activación, se está produciendo migración de agua del cátodo al ánodo debida el gradiente de concentración que aparece entre estos. Esto se ve reflejado en las gráficas con el hecho de que los flujos molares adimensionales en el ánodo del SP2 aumentan por encima de 1 para los nodos intermedio y final, mientras que en el cátodo, se refleja el efecto contrario, con una disminución de los flujos molares adimensionales por debajo de 1 conforme se avanza por los nodos del canal.

Así pues, cabe destacar que, para estos voltajes elevados, se observa un efecto similar en el SP2 al que ya se había explicado en el SP1, en cuanto a que se produce un ligero mayor transporte de agua del cátodo al ánodo en la configuración de serpentín en comparación con la de CRP. Por ejemplo, para un voltaje de 0.92 V , el flujo de agua en el último nodo para la geometría de serpentín es del 93% del flujo inicial, mientras que para la geometría de CRP, es del 96% del flujo del primer nodo.

A medida que se disminuye voltaje por debajo de 0.84 V y se empieza a producir densidad de corriente, entrando en la zona de pérdidas óhmicas de la curva de polarización, se puede apreciar que los flujos molares adimensionales de agua en el cátodo empiezan aumentar y los del ánodo empiezan a disminuir. Esto se debe fundamentalmente a dos factores: el aumento de la producción de agua en el cátodo a elevadas densidades de corriente a causa de la intensificación de la reacción de reducción del cátodo, y al arrastre electroosmótico, es decir, al aumento del arrastre de moléculas de agua a través de la membrana debido al incremento de flujo de protones del ánodo al cátodo al aumentar la densidad de corriente.

Cabe destacar que, en los gráficos se aprecia como estos dos efectos son mucho más acusados en la celda con configuración de serpentín que en la de CRP. Mientras en el ánodo, para la geometría de CRP, no se produce un cruce entre los flujos molares de los nodos intermedio y último (por lo menos en el rango de voltajes considerado), para la geometría de serpentín sí que se produce este cruce por debajo de 0.73 V , quedando el flujo molar de agua en el nodo intermedio por encima del correspondiente al nodo final, es decir que, para la segunda mitad del canal, del nodo 80 al 160, se está produciendo un mayor arrastre electroosmótico que para la primera mitad del canal, provocando una mayor migración de agua del ánodo al cátodo. Por otro lado, en el cátodo de la celda con geometría de serpentín, por debajo de 0.73 V , la combinación de ambos efectos provoca que el flujo molar adimensional del agua aumente conforme se avanza por los nodos del canal gaseoso. Sin embargo, esto no se traslada a la de CRP. No obstante, observando la tendencia de las curvas de los nodos intermedio y final para esta geometría, es probable que este efecto se manifieste por debajo del voltaje mínimo considerado, 0.62 V .

5.1.2. Estrategia 2: Escalado en base a la estequiometría

A continuación se realiza un análisis similar para los resultados obtenidos escalando las densidades de flujo molar para igualar los coeficientes estequiométricos o λ tanto para ánodo como para cátodo. Dichos resultados pueden verse en primer lugar en términos de la curva de polarización en la figura 5.5.

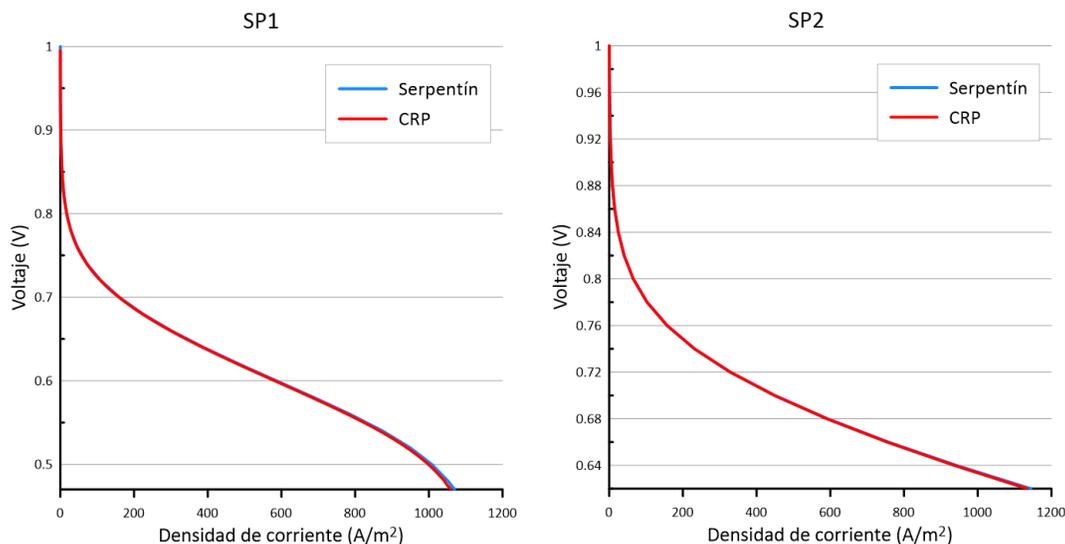


Figura 5.5: Comparación de las curvas de polarización medias para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 2.

Como puede apreciarse, al trabajar con la misma estequiometría las prestaciones eléctricas observadas se vuelven prácticamente idénticas para ambas geometrías. Únicamente puede observarse una diferencia apreciable en la zona de pérdidas por concentración para el caso del SP1, donde la geometría de serpentín muestra una ligera ventaja, alcanzando una densidad de corriente de 1068.63 A/m^2 para el mínimo valor de voltaje simulado (0.47 V), frente a los 1058.76 A/m^2 obtenidos por la geometría de canales rectos paralelos. Este hecho se debe a que, al trabajar a la misma estequiometría, las diferencias observadas en términos de la evolución axial de la concentración de O_2 y H_2 son mucho menores, obteniéndose una ligera ventaja para el serpentín por efecto positivo de su mayor superficie específica, si bien este efecto se ve parcialmente compensado por el aumento del número de Péclet.

En las siguientes figuras se muestra de nuevo la evolución en los tres nodos característicos (inicial, central y final) de los flujos molares adimensionales en función del voltaje.

La figura 5.6 muestra como primer ejemplos resultados para el flujo adimensional de hidrógeno. A pesar de que la respuesta electroquímica de la celda es prácticamente idéntica, sí que puede apreciarse que la caída de flujo molar es de nuevo menos pronunciada para la geometría CRP para voltajes inferiores a 0.8 V . Esto puede interpretarse como una ventaja desde el punto de vista de la tolerancia del sistema a la degradación, ya que el diseño CRP mantiene una operación más homogénea a lo largo de toda la superficie activa de la celda, siendo menos proclive a sufrir de fenómenos de agotamiento local de hidrógeno o a deformaciones mecánicas en la membrana producto de diferencias en la distribución local de carga eléctrica. Un resultado análogo puede verse respecto al oxígeno en la figura 5.7.

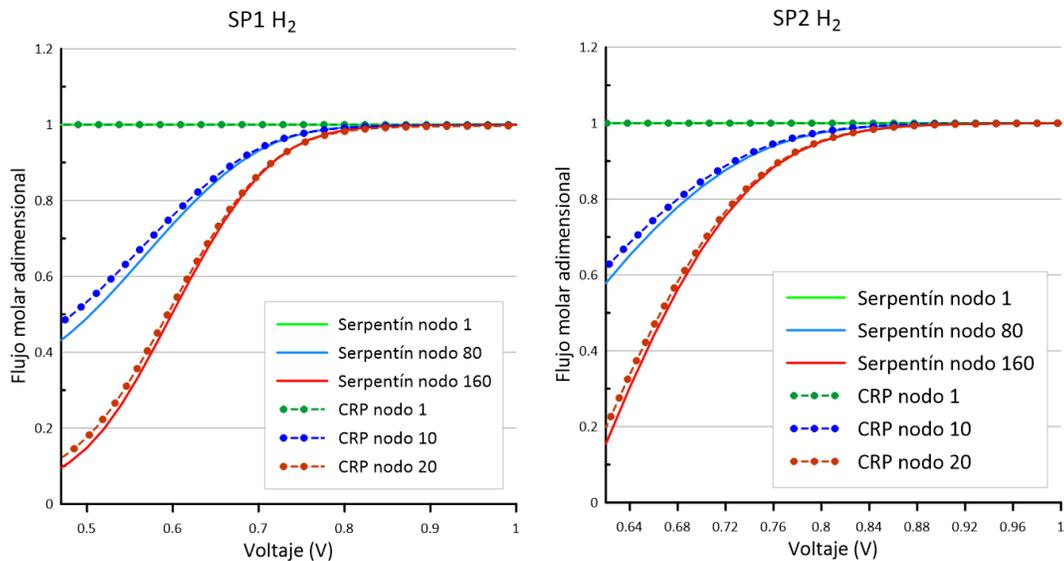


Figura 5.6: Comparación del flujo molar adimensional de H_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha), tanto para ánodo (arriba) como para cátodo (abajo) para la estrategia 2.

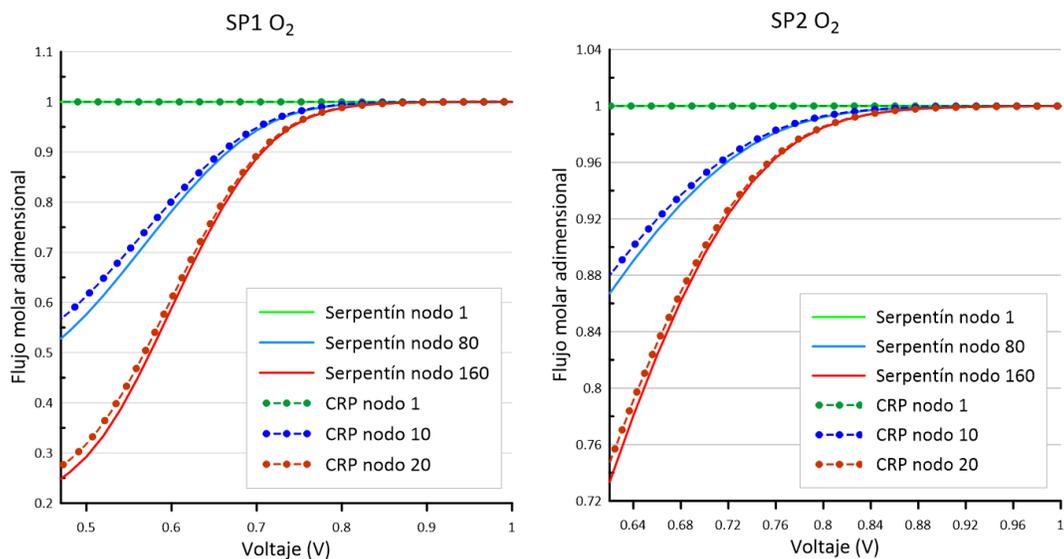


Figura 5.7: Comparación del flujo molar adimensional de O_2 para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha) para la estrategia 2.

Finalmente, la figura 5.8 muestra la distribución de flujos adimensionales de agua tanto en el ánodo como en el cátodo. De nuevo, puede observarse una ligera ventaja para la geometría CRP al mantenerse un nivel de acumulación de agua más homogéneo, lo que resulta en mayores garantías para mantener la correcta humectación de la membrana en un amplio rango de condiciones de trabajo de la celda.

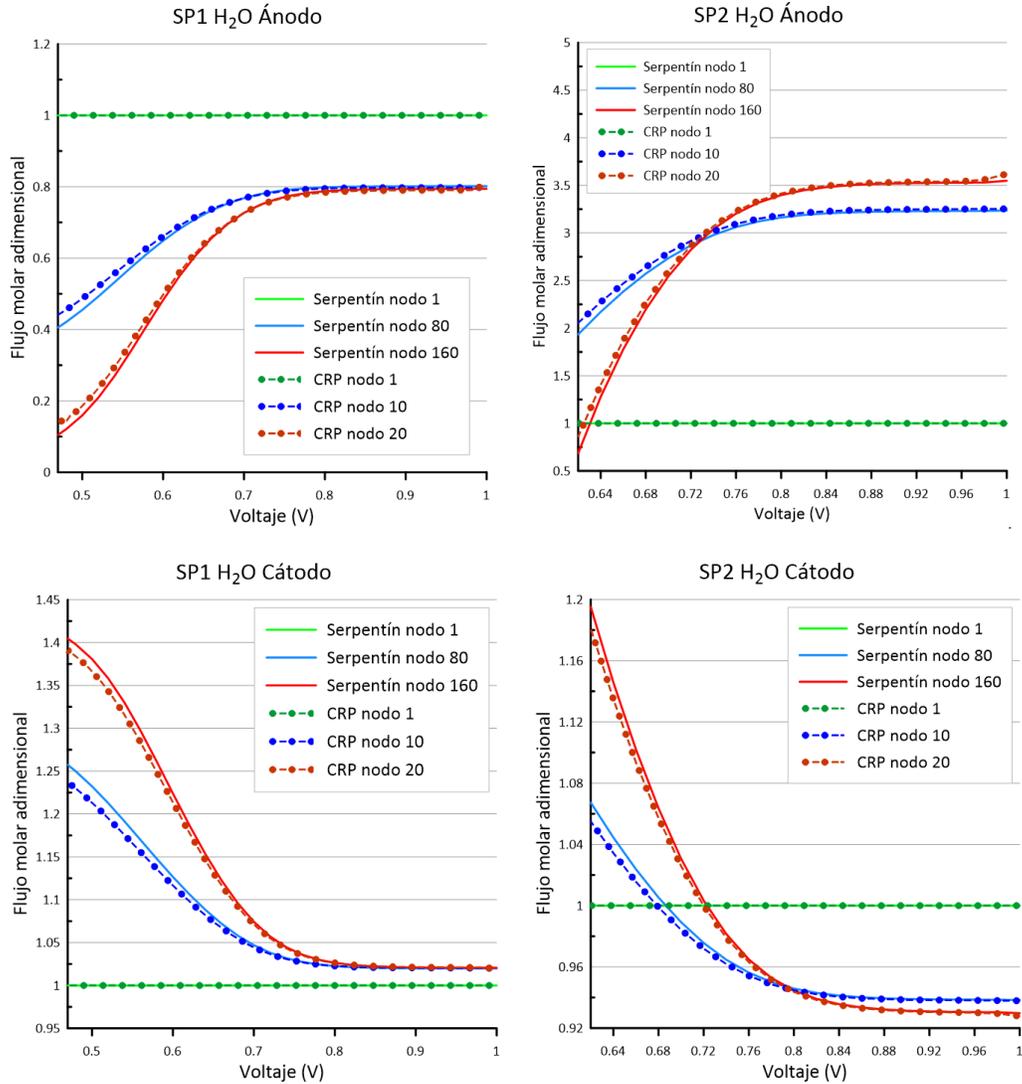


Figura 5.8: Comparación del flujo molar adimensional de H_2O para el SP1 (izquierda) y para el SP2 (derecha), tanto para ánodo (arriba) como para cátodo (abajo) para la estrategia 2.

5.2. Estudio de variación del espesor de los canales gaseosos

Este estudio tiene como objetivo analizar el impacto de la variación del espesor de los canales gaseosos en cada una de las geometrías para ambos puntos de operación.

Se decide llevar a cabo un aumento y una reducción del espesor de los canales gaseosos (α_c) en un 50% respecto al espesor original, tanto para la geometría de serpentin como para la geometría de CRP, en este caso manteniendo únicamente las condiciones del escalado original (estrategia 1). De este modo, siendo el espesor original del canal con configuración de serpentin de 10 mm, se considerarán también los espesores de 15 mm y 5 mm para este canal. Por otro lado, como el espesor de los canales de la celda de CRP es de 0.6 mm, los nuevos espesores a tener en cuenta en este caso serán 0.9 mm y 0.3 mm.

Se plantean entonces 8 casos a estudiar:

- Espesor de 15 mm en la geometría de serpentín para el SP1
- Espesor de 5 mm en la geometría de serpentín para el SP1
- Espesor de 0.9 mm en la geometría de CRP para el SP1
- Espesor de 0.3 mm en la geometría de CRP para el SP1
- Espesor de 15 mm en la geometría de serpentín para el SP2
- Espesor de 5 mm en la geometría de serpentín para el SP2
- Espesor de 0.9 mm en la geometría de CRP para el SP2
- Espesor de 0.3 mm en la geometría de CRP para el SP2

Para llevar a cabo estas variaciones de espesor, es necesario adaptar también las densidades de flujo molar de entrada a la celda para cada uno de los nuevos espesores y para cada uno de los *setpoints*. Para ello, se calculan las nuevas áreas transversales de los canales gaseosos correspondientes a cada uno de los nuevos espesores. Estas nuevas áreas transversales se reflejan en la siguiente tabla.

Cuadro 5.1: Cálculo de las nuevas áreas transversales según los nuevos espesores.

Parámetros	Serp. Original	15 mm	5 mm	CRP Original	0.9 mm	0.3 mm
α_c (mm)	10	15	5	0.6	0.9	0.3
ω_c (mm)	0.7	0.7	0.7	0.4	0.4	0.4
n ^o de canales	1	1	1	24	24	24
A_{transv} (mm ²)	7	10.5	3.5	5.76	8.64	2.88

En la tabla 5.2 quedan reflejadas las densidades de flujo molar para los nuevos espesores. Estas densidades de flujo molar se obtienen mediante la ecuación (5.5) considerando las áreas calculadas en la tabla 5.2 y las densidades de flujo molar originales de la tabla 4.1. Se procede de esta manera para mantener el mismo gasto.

$$J_{nueva} = J_{original} \cdot \frac{A_{original}}{A_{nueva}} \quad (5.5)$$

Para comenzar se examinará el primer caso, es decir, el de geometría de serpentín con un espesor de 15 mm para el SP1.

Al graficar este caso (gráfico de la izquierda de la figura 5.9) se puede apreciar que la simulación no logra realizar el barrido completo de voltajes, ya que no desciende hasta 0.47 V, quedándose en 0.58 V. Es preciso analizar la causa de este comportamiento.

Cuadro 5.2: Nuevas densidades de flujo molar.

Parámetros	Serpentín				CRP			
	SP1		SP2		SP1		SP2	
	15 mm	5 mm	15 mm	5 mm	0.9 mm	0.3 mm	0.9 mm	0.3 mm
$J_{H_2,e}^A$ (mol/m^2s)	2.33	7	2.67	8	2.33	7	2.67	8
$J_{H_2O,e}^A$ (mol/m^2s)	0.67	2	0.33	1	0.67	2	0.33	1
$J_{Air,e}^C$ (mol/m^2s)	6.67	20	20	60	6.67	20	20	60
$J_{N_2,e}^C$ (mol/m^2s)	23.33	70	4.67	14	23.33	70	4.67	14
$J_{H_2O,e}^C$ (mol/m^2s)	6.67	20	12	36	6.67	20	12	36

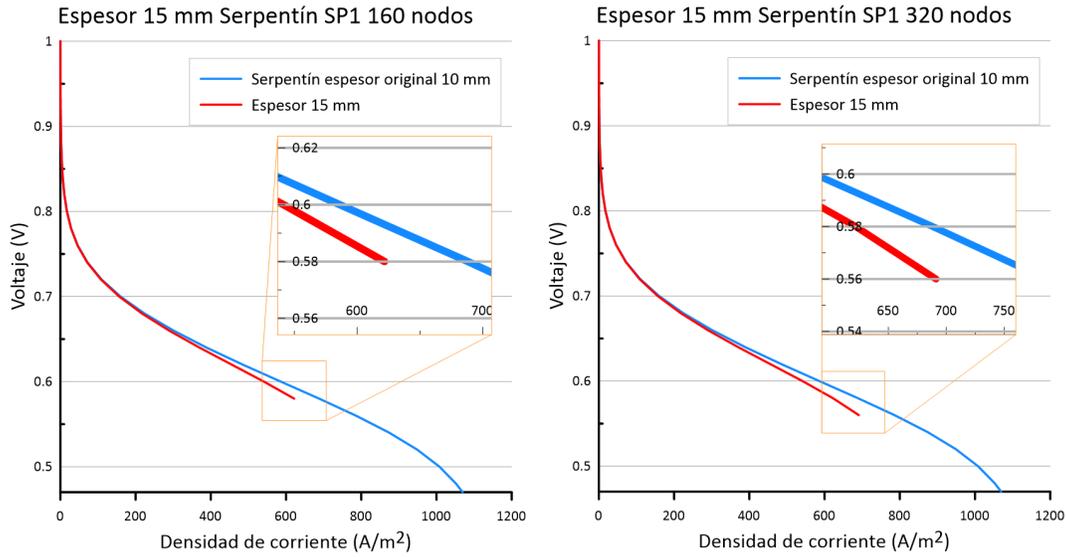


Figura 5.9: Comparación de las curvas de polarización medias original y de 15 mm de espesor para 160 nodos (izquierda) y para 320 nodos (derecha).

Una hipótesis sería que lo que está sucediendo está relacionado con la velocidad del gas. Pues, al estar introduciendo el mismo gasto que en la geometría original pero para un área un 50 % mayor que la original, la velocidad necesariamente disminuye a la mitad, de acuerdo con la ecuación:

$$\dot{m} = v \cdot A \cdot \rho \quad (5.6)$$

Esta excesiva disminución de la velocidad puede estar provocando un desacople en la relación entre esta velocidad física y la velocidad de malla, relación que se conoce como número de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL o C):

$$C = \frac{v\Delta t}{\Delta x} \quad (5.7)$$

La solución para evitar este desacople implica aumentar el número de nodos al doble, pasando de 160 a 320 nodos. Pero tal y como se ve en el gráfico de la derecha de la figura 5.9 la mejora obtenida es muy leve, ya que solo se pasa de alcanzar 0.58 V a 0.56 V.

Con esto, se llega a la conclusión de que la reducción de la velocidad del gas no es la culpable de que la simulación no calcule por debajo de 0.56 V.

Otra hipótesis sería que al aumentar el espesor del canal en un 50% e incrementarse la superficie específica al doble de su valor original, esto provoque que para bajos voltajes (elevadas densidades de corriente), las especies se agoten al inicio del canal y no lleguen a los últimos nodos, impidiendo que la simulación obtenga la curva de polarización media por debajo de 0.56 V. Para comprobar esta hipótesis, se grafican los flujos molares de H_2 y H_2O en el ánodo.

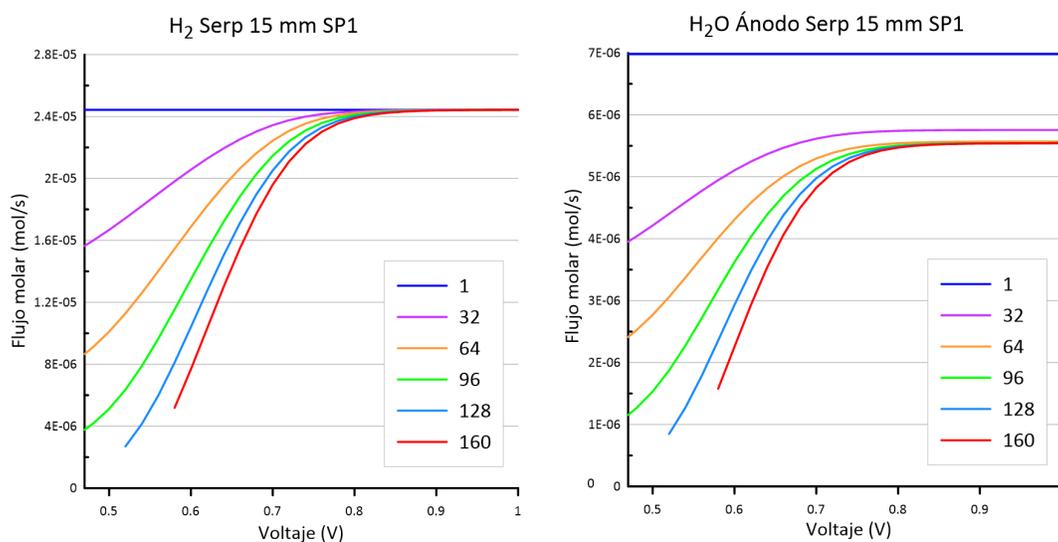


Figura 5.10: Evolución a través de los nodos del canal, del flujo molar de H_2 (izquierda) y H_2O (derecha) en el ánodo para todo el barrido de voltajes.

Como se puede apreciar en la figura 5.10, la hipótesis del párrafo anterior se confirma. Pese a que el flujo molar de H_2 no llega a anularse (aunque está cerca), se reduce tanto que el gradiente de concentraciones entre el canal y la capa difusiva es tan pequeño que no es posible que se produzca la difusión efectiva a través de esta última. Por lo tanto, no se logra un transporte de protones suficiente a través de la membrana para mantener la densidad de corriente requerida.

Atendiendo al gráfico del agua en el ánodo, se observa que se está produciendo un fenómeno similar al del H_2 , aunque en este caso también se explica por la migración de agua del ánodo al cátodo. Como se ha mencionado a lo largo del trabajo, en el caso del SP1, la HR del ánodo es superior a la del cátodo, lo que ocasiona transporte de agua del ánodo al cátodo incluso para voltajes elevados. Además, para bajos voltajes, se suma el efecto del arrastre electroosmótico, explicado previamente, lo que resulta en un secado del canal en sus últimos nodos. Por lo tanto, no solo se observa una reducción significativa de H_2 al final del canal, sino también una disminución general de la masa debida a la escasez de H_2O .

Se puede concluir que este fenómeno no es atribuible a un error del modelo computacional de la pila de combustible, sino que es un efecto físico que también se presentaría en una celda real con esas dimensiones de canal ($\alpha_c = 15\text{mm}$), donde se está introduciendo un gasto insuficiente. Para resolver este problema, sería necesario aumentar el gasto. Sin embargo, debido a la necesidad de centrarse únicamente en el efecto de la variación de espesor, se opta por mantener el gasto actual y limitar la gráfica hasta un voltaje de 0.56 V, que es el mínimo voltaje alcanzado por la simulación de 320 nodos.

De este modo, ya se pueden comparar los dos primeros casos de variación de espesor: el aumento y la reducción en un 50% del espesor del canal de serpentín para el SP1.

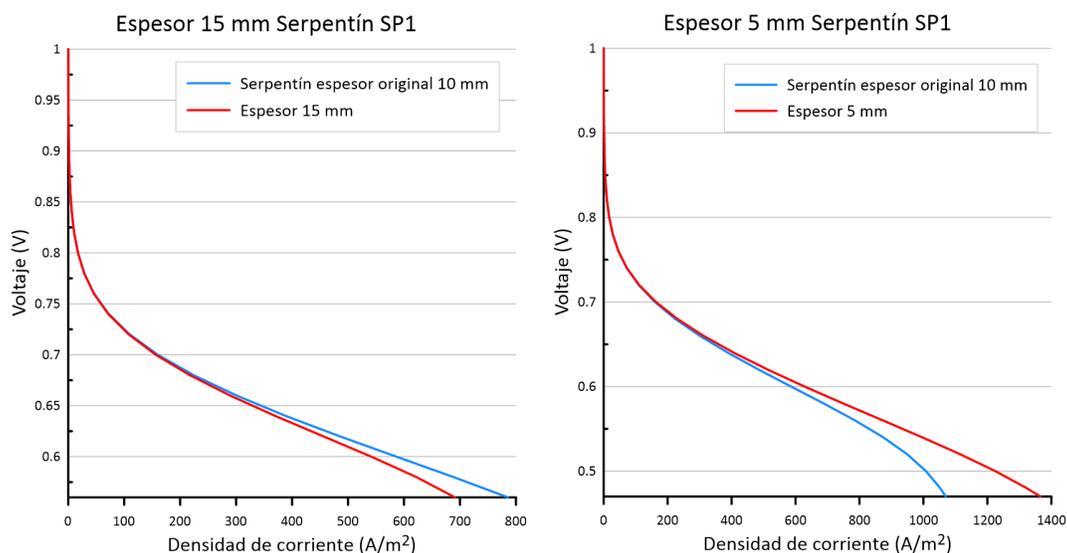


Figura 5.11: Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de serpentín con la de 15 mm de espesor (izquierda) y la de 5 mm de espesor (derecha) para el SP1.

Según el gráfico izquierdo de la figura 5.11, al aumentar el espesor del canal gaseoso a 15 mm, la nueva curva de polarización (en rojo) queda por debajo de la curva de polarización de la geometría de serpentín con el espesor original (en azul). Esto se explica por el aumento del área específica a través de la cuál se produce la difusión entre el canal gaseoso y la capa difusiva. Este efecto en la curva de polarización media se aprecia por debajo de 0.62 V, es decir, para densidades de corriente por encima de los 400 A/m^2 . En estas condiciones, al haber una mayor demanda de densidad de corriente y una superficie específica superior, se produce una mayor concentración y, por tanto, un mayor consumo de especies al inicio del canal. Esto se debe al incremento en la generación de agua en el cátodo, lo que provoca el bloqueo de los poros de la capa difusiva, aumentando las pérdidas por concentración y reduciendo las densidades de corriente alcanzables en comparación con el espesor original de 10 mm. Tal y como se ha explicado anteriormente, este aumento del espesor del canal también es el responsable de que el consumo del flujo molar de especies se concentre al inicio de este, provocando que no llegue suficiente flujo al final del canal para mantener la densidad de corriente requerida, dando lugar al corte de la curva de polarización media por debajo de 0.56V.

Si se observa ahora la curva de polarización media para un espesor de 5 mm (gráfico de la derecha de la figura 5.11), se aprecia un efecto contrario al observado con el aumento del espesor. Así pues, para voltajes por debajo de aproximadamente 0.6 V, la curva de polarización del canal de espesor reducido queda por encima de la curva de espesor original, logrando hasta un 28 % más de densidad de corriente para un mismo gasto. Esto se debe a que, al reducirse el espesor del canal gaseoso a la mitad, la superficie específica también es un 50 % menor. Luego, para bajos voltajes, cuando se requiere una densidad de corriente mayor, la menor superficie específica al inicio del canal limita el aumento del consumo en esta zona. Esto contribuye a que el consumo de reactivos se distribuya de manera más uniforme a lo largo del canal, a diferencia de lo que ocurre en el caso con un mayor espesor. De esta forma, se reduce el efecto de las pérdidas por concentración.

Al comparar ambos gráficos, se observa que el efecto producido por el aumento o la reducción del espesor en un 50 % en la curva de polarización es contrario pero de las mismas proporciones. Por ejemplo, para un voltaje de 0.56 V, al aumentar el espesor del canal se obtiene una reducción de la densidad de corriente de aproximadamente el 12 %, mientras que, al reducir el espesor, se obtiene una densidad de corriente un 11 % mayor que la obtenida con el espesor original.

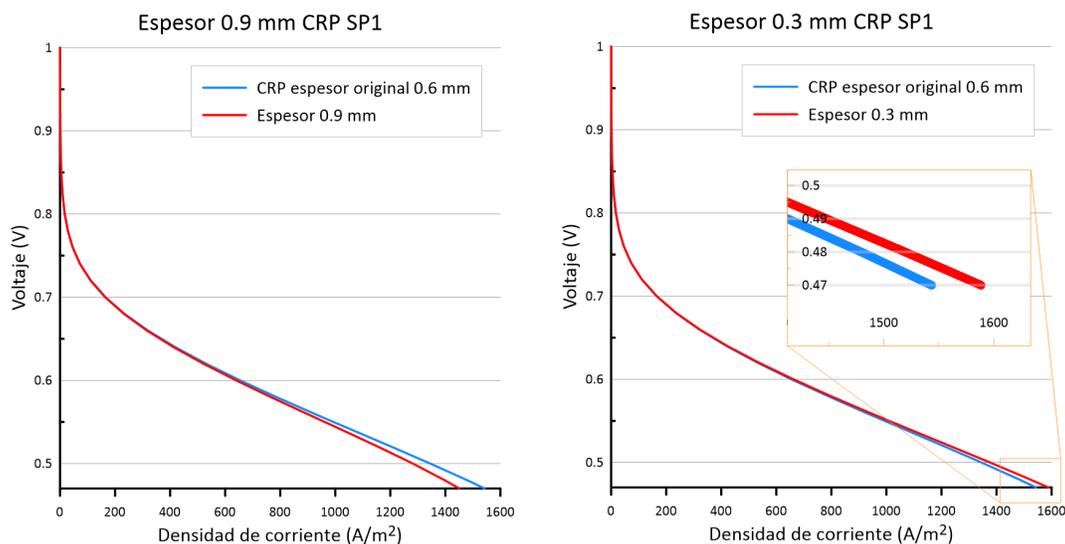


Figura 5.12: Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de CRP con la de 0.9 mm de espesor (izquierda) y la de 0.3 mm de espesor (derecha) para el SP1.

Continuando con los dos siguientes casos, que implican el aumento y la reducción del espesor del canal en la geometría de CRP para el SP1, se aprecia en la figura 5.12 que, en ambos casos, los efectos son muy similares a los observados con la geometría de serpentín, aunque con un impacto mucho menor en la curva de polarización media de la geometría de CRP.

Al aumentar el espesor del canal de 0.6 mm a 0.9 mm, se empieza a notar una diferencia entre ambas curvas por encima de los 1000 A/m^2 , mientras en la geometría de serpentín esta diferencia ya era apreciable por encima de los 350 A/m^2 . Además, la diferencia entre ambas densidades de corriente no es tan significativa, pues con el aumento del 50 % del espesor del canal, la densidad de corriente solo se reduce un 6 % como máximo. Esto se explica porque, como se observó en el estudio de comparación de geometrías realizado en el primer apartado del presente capítulo, la geometría de serpentín, al tratarse de un único canal más ancho y considerablemente más largo, es más propensa

a sufrir mayores pérdidas por concentración que la geometría de CRP. Por lo tanto, al aumentar el espesor del canal en la geometría de CRP, se reduce la densidad de corriente alcanzada debido al aumento de las pérdidas por concentración, pero esta reducción es mucho menos acusada que en la geometría de serpentín.

Con la disminución del espesor, esta diferencia en las densidades de corriente es aún menor, alcanzando como máximo una densidad de corriente un 3% mayor que con el espesor original, mientras en la geometría de serpentín se lograba una densidad de corriente hasta un 28% mayor que con el espesor original.

Se pasará ahora al SP2 con el aumento y la reducción del espesor del canal con configuración de serpentín.

Al graficar el caso del aumento de espesor para el SP2 (figura 5.13), se observa el mismo problema que en el SP1, la curva de polarización descende hasta 0.66 V cuando debería de llegar a 0.62 V.

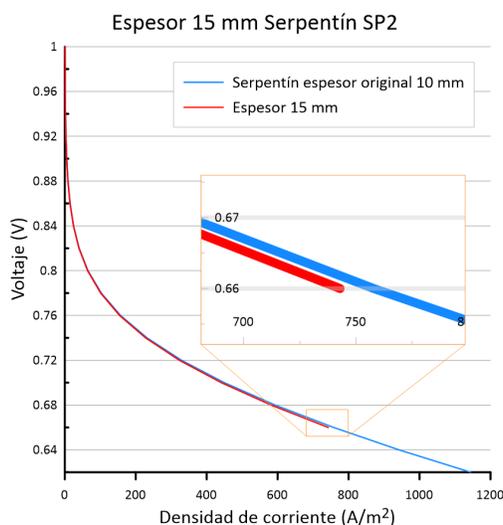


Figura 5.13: Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de serpentín con la de 15 mm de espesor para el SP2.

Pese a que ya se conoce que la causa de esto es el agotamiento de la masa hacia el final del canal a elevadas densidades de corriente, se aumenta el número de nodos al doble, tal como se hizo para el SP1. Al no obtener mejora alguna, se mantienen los 160 nodos originales y se limita el gráfico al mínimo voltaje alcanzado, 0.66 V.

Al observar ambos gráficos se puede considerar que las curvas de polarización, tanto para el aumento como para la reducción del espesor de la geometría de serpentín, se superponen con la de espesor original. En las maximizaciones presentes en los gráficos, se aprecia que las variaciones se reducen a la milésima de voltio en el caso del aumento del espesor y a la diezmilésima en el

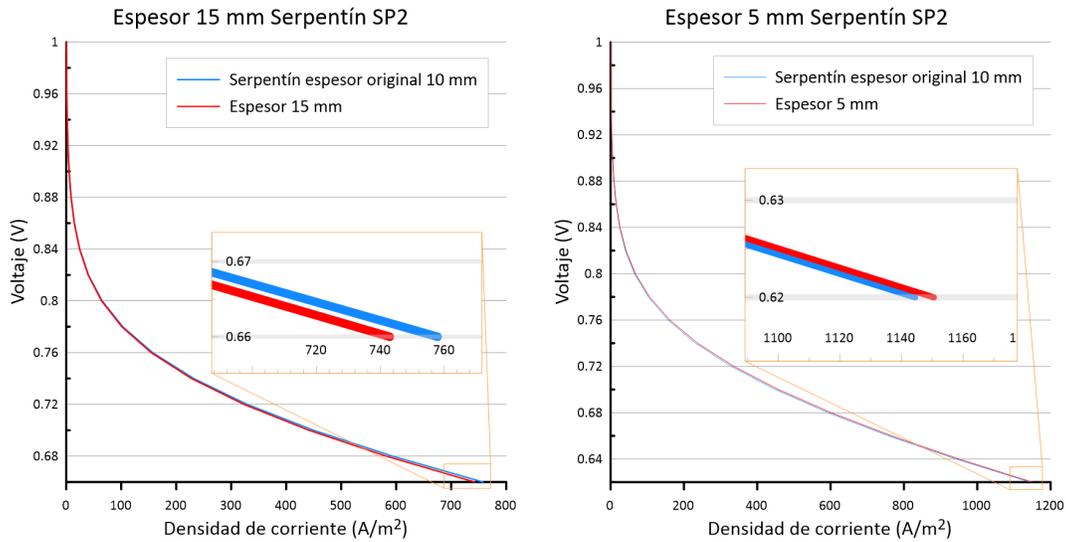


Figura 5.14: Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de serpentin con la de 15 mm de espesor (izquierda) y la de 5 mm de espesor (derecha) para el SP2.

caso de la reducción del espesor, siendo estas diferencias muy poco remarcables, a diferencia de las observadas con el SP1. Esto se debe a que, como ya sucedía en el primer estudio de este proyecto, el SP2 presenta una estequiometría tan elevada, con un exceso tan considerable, que las variaciones del espesor, al igual que pasaba con el cambio de geometría, no presentan un repercusión significativa en la curva de polarización.

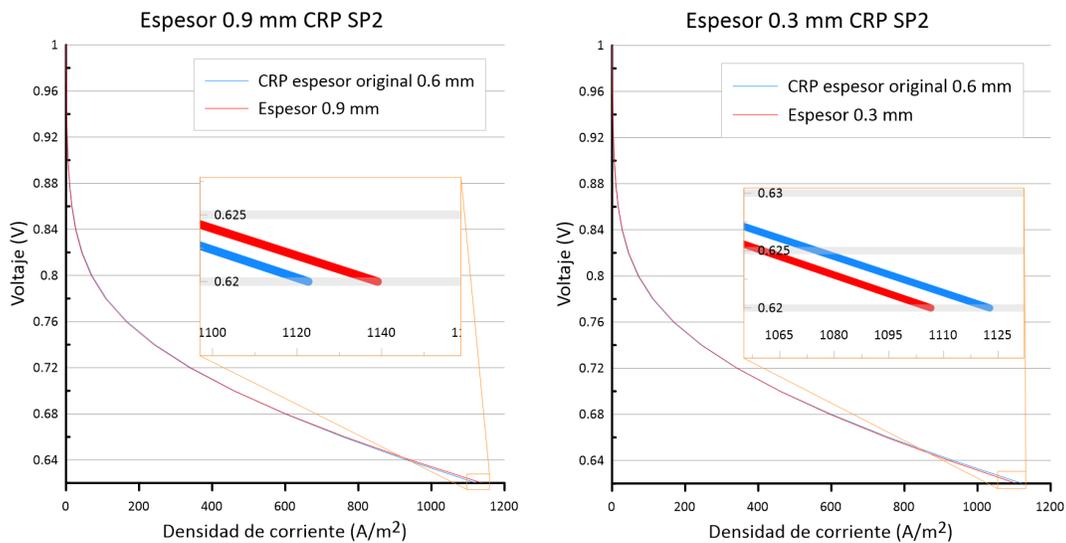


Figura 5.15: Comparación de la curva de polarización media original para la geometría de CRP con la de 0.9 mm de espesor (izquierda) y la de 0.3 mm de espesor (derecha) para el SP2.

Atendiendo ahora a los gráficos para los dos últimos casos (figura 5.15), donde se ha aumentado y reducido el espesor en un 50% en la geometría de CRP para el SP2, se observa que, al igual que en los dos casos anteriores, a simple vista las curvas de polarización se superponen. En las ampliaciones se puede apreciar como la diferencia entre las curvas con el espesor modificado y las curvas con el espesor original es insignificante, pues las variaciones son de milésimas de voltio en ambos casos.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio computacional sobre la influencia de la configuración de los canales de alimentación gaseosa sobre la operación de una celda de pila de combustible de intercambio protónico (PEM).

Para ello, se ha partido de una revisión acerca de la tecnología de la pila de combustible, abordando aspectos como su principio de funcionamiento y su clasificación, para profundizar posteriormente en los componentes de las pilas de combustible tipo PEM, tipo de celda en el que se centran los estudios de este trabajo. También se ha realizado una revisión sobre las aplicaciones de esta tecnología y las problemáticas que la rodean, así como una revisión acerca de la historia y la relevancia de las celdas de combustible. Además, se han descrito los dos tipos de geometría de celda a comparar en los estudios del proyecto: una extraída de un estudio de la literatura, consistente en un único serpentín que recorre toda su superficie activa, y otra consistente en canales rectos paralelos, diseñada para mejorar la homogeneidad de la respuesta de la celda, y que está actualmente en fase de instalación en los laboratorios del Instituto Universitario de Investigación CMT-Clean Mobility & Thermofluids para su posterior caracterización. Para el estudio computacional se ha utilizado un modelo de pila de combustible también desarrollado por el IUI CMT-Clean Mobility & Thermofluids, que ha sido utilizado para poder realizar los estudios planteados en este proyecto.

El primer paso del trabajo ha consistido en la calibración y validación del modelo basándose en los datos experimentales presentados en los estudios de Mangold et al. [12]. Estos datos contemplan dos condiciones de trabajo, que se diferencian fundamentalmente en el coeficiente de exceso de oxígeno disponible en el caudal de alimentación del cátodo. No obstante, en dicho estudio se ha utilizado nitrógeno de dilución para cambiar dicho coeficiente estequiométrico sin afectar de forma significativa a la velocidad del flujo. Una vez calibrado, el modelo ha sido capaz de adaptarse a las dos condiciones de trabajo con un alto nivel de precisión en todo el rango de funcionamiento de la pila.

Una vez validado el modelo, se ha desarrollado la nueva geometría, contemplando dos métodos diferentes para realizar el escalado del caudal de alimentación a la misma. A continuación se muestran las conclusiones principales de este estudio:

- Estudio del efecto de la geometría de los canales gaseosos:
 - Cuando se escala el caudal de alimentación teniendo en cuenta únicamente el área de paso del canal (es decir, manteniendo de forma aproximada la velocidad del flujo advectivo), el tipo de geometría de la placa bipolar de la celda influye significativamente en su curva de polarización cuando el punto de operación presenta una estequiometría relativamente baja. Esto se debe a que la geometría de serpentín presenta una mayor longitud total, por lo que se produce un mayor consumo relativo de especies activas (oxígeno e hidrógeno) y se alcanzan concentraciones locales más bajas.
 - Para estequiometrías elevadas, con mucho exceso de oxígeno, como la del SP2 ($\lambda = 4.26$), el tipo de geometría utilizado no tiene apenas influencia en la curva de polarización de la pila.
 - El tipo de geometría influye sobre la curva de polarización para voltajes medios y bajos. Para el caso de estudio (SP1) la diferencia empieza a ser apreciable por debajo de 0.65V.
 - Con la geometría de CRP se alcanzan densidades de corriente significativamente superiores que con la configuración en serpentín. Concretamente, para el caso de estudio (SP1), se alcanza una diferencia máxima de aproximadamente 475 A/m^2 .
 - La geometría de CRP, con 24 canales de menor longitud, consigue una mejor distribución del flujo de especies y un menor agotamiento estas al final del canal, evitando la entrada en pérdidas por concentración. Esto se aprecia en los gráficos de los flujos molares adimensionales, donde los flujos de H_2 y O_2 en el último nodo del canal son de aproximadamente el 80% del flujo del primer nodo para el caso de CRP, mientras que para el de serpentín el flujo en el último nodo queda en un 20% del flujo inicial.
 - En el caso de que el escalado de caudal se realice para mantener el mismo factor estequiométrico (cociente entre gasto real y gasto teórico necesario para un determinado valor de corriente producida) las diferencias entre ambas geometrías para el SP1 (condición de baja estequiometría) es muy inferior, incluso apreciándose una ligera ventaja para la geometría del serpentín por su mayor superficie específica. No obstante, la geometría de canales paralelos sí que muestra una menor variación de la concentración de especies activas a lo largo del canal, lo que puede verse como una ventaja en cuanto a resistencia a la degradación.
- Estudio de variación del espesor de los canales gaseosos:
 - Al igual que pasaba en el primer estudio, la variación del espesor del canal influye en la curva de polarización cuando el punto de operación presenta una estequiometría relativamente baja, afectando del mismo modo a ambas geometrías, para voltajes medios y bajos.

- Para estquiometrías elevadas, como la del SP2, la variación del espesor no provoca cambios significativos en la curva de polarización, ni para la geometría de serpentín ni para la de CRP.
- Un aumento del espesor provoca una disminución de la densidad de corriente obtenida, pues el aumento del espesor conlleva un mayor consumo de especies al inicio del canal y una reducción de los flujos molares al final de este, aumentando las pérdidas por concentración.
- Por contra, al reducir el espesor se produce un aumento de la densidad de corriente obtenida. Esto se explica porque, con un menor espesor, hay un menor consumo de especies al inicio del canal y, por tanto, el flujo molar que llega al final del mismo es mayor, lo que resulta crucial para la demanda de elevadas densidades de corriente.
- Como era de esperar tras las conclusiones del primer estudio, los efectos anteriormente expuestos tienen un mayor impacto para la geometría de serpentín, donde empiezan a ser apreciables por debajo de los 0.65 V, en comparación con la geometría de CRP, en la que los efectos no se reflejan en la curva de polarización hasta descender de los 0.55 V. Así, para la geometría de CRP, el aumento del espesor conlleva una menor disminución de la densidad de corriente que en la geometría de serpentín. Del mismo modo, el aumento de la densidad de corriente que se obtiene con la reducción del espesor también es considerablemente menor para la geometría de CRP que para la geometría de serpentín.

6.2. Trabajos futuros

A continuación se detallan algunas propuestas de trabajos futuros en el ámbito del proyecto:

- Validar experimentalmente el comportamiento del modelo para la geometría de canales rectos paralelos a través de ensayos en el banco de gases sintéticos, actualmente en construcción
- Profundizar en el análisis de la importancia de la geometría de los canales de alimentación en condiciones de baja estequiometría
- Aumentar el rango de condiciones del estudio a otros niveles de presión, temperatura y humedad, así como realizar una sensibilidad al material de la membrana de intercambio protónico.
- Evaluar la capacidad del diseño de canales rectos paralelos para aumentar la durabilidad de la celda a través de ensayos de degradación acelerada.

Bibliografía

- [1] “Inventario nacional de emisiones a la atmósfera. emisiones de gases de efecto invernadero.” [Online]. Available: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1>.
- [2] “Centro nacional del h2.” [Online]. Available: <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/>
- [3] “Scopus - analyze search results.” [Online]. Available: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sort=plf-f&src=s&sid=6d619a4c9b80dad745560a45930657b5&sot=a&sdt=a&sl=28&s=TITLE-ABS-KEY%28fuel+AND+cell%29&origin=resultslist&count=10&analyzeResults=Analyze+results>
- [4] “Allis-chalmers fuel cell tractor — smithsonian institution.” [Online]. Available: https://www.si.edu/object/allis-chalmers-fuel-cell-tractor:nmah_687671
- [5] “50 years of hydrogen at general motors - h2today.” [Online]. Available: <https://hydrogentoday.info/en/50-years-of-hydrogen-at-general-motors/>
- [6] “Energy statistics data browser – data tools - iea.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=ElecConsBySector>
- [7] “Nasa apollo 11 saturn v.” [Online]. Available: <https://images-assets.nasa.gov/image/6901001/6901001~orig.jpg>
- [8] N. S. M. Hassan, W. R. W. Daud, K. Sopian, and J. Sahari, “Water management in a single cell proton exchange membrane fuel cells with a serpentine flow field,” *Journal of Power Sources*, vol. 193, pp. 249–257, 8 2009.
- [9] T. Bednarek and G. Tsotridis, “Development of reference hardware for harmonised testing of pem single cell fuel cells.” [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/jrc>
- [10] M. L. Juárez, R. Novella, and R. Valencia, “Analysis of hydrogen fuel cell powerplant architectures for future transport applications,” 2022.
- [11] P. Piqueras, J. de la Morena, E. J. Sanchis, and J. A. Lalangui, “Potential of proton-exchange membrane fuel-cell system with on-board o2-enriched air generation,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 14, 1 2024.

- [12] M. Mangold, A. Bück, and R. Hanke-Rauschenbach, “Passivity based control of a distributed pem fuel cell model,” *Journal of Process Control*, vol. 20, pp. 292–313, 3 2010.
- [13] M. M. Mench, C. Y. Wang, and M. Ishikawa, “In situ current distribution measurements in polymer electrolyte fuel cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, p. A1052, 2003.
- [14] W. Pan, X. Chen, F. Wang, and G. Dai, “Mass transfer enhancement of pem fuel cells with optimized flow channel dimensions,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 29 541–29 555, 8 2021.
- [15] R. Vetter and J. O. Schumacher, “Free open reference implementation of a two-phase pem fuel cell model,” 2018.
- [16] M. Laura and S. Carnevali, “Modelling and control of pem fuel cells,” 2017.
- [17] A. Jamekhorshid, G. Karimi, and I. Noshadi, “Current distribution and cathode flooding prediction in a pem fuel cell,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 42, pp. 622–631, 7 2011.
- [18] S. Strahl, A. Husar, and A. A. Franco, “Electrode structure effects on the performance of open-cathode proton exchange membrane fuel cells: A multiscale modeling approach,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 9752–9767, 6 2014.
- [19] P. P. Cabrera, “Desarrollo teórico modelo catalizador,” 2022.
- [20] “Objetivos de desarrollo sostenible — programa de las naciones unidas para el desarrollo.” [Online]. Available: <https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals>
- [21] M. L. Perry and T. F. Fuller, “A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, p. S59, 2002.
- [22] E. E. de Organización Industrial, *Conceptos y estado tecnológico de las pilas de combustible*. [Online]. Available: https://www.eoi.es/sites/default/files/savia/documents/pilas_de.combustible.conceptos.pdf
- [23] A. C. F. Blanco, “Estudio de la oxidación de compuestos orgánicos en fuel cells.”
- [24] J. Javier and M. Sánchez, *PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM*.
- [25] M. Taghavi, A. Stinchcombe, J. Greenman, V. Mattoli, L. Beccai, B. Mazzolai, C. Melhuish, and I. A. Ieropoulos, “Self sufficient wireless transmitter powered by foot-pumped urine operating wearable mfc,” *Bioinspiration and Biomimetics*, vol. 11, 12 2015.
- [26] S. Cosnier, A. L. Goff, and M. Holzinger, “Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: Review,” *Electrochemistry Communications*, vol. 38, pp. 19–23, 1 2014.
- [27] L. M. G. Borra, “Desarrollo de catalizadores bioinspirados para la reducción de oxígeno.”

- [28] A. Dessalle, J. Quílez-Bermejo, V. Fierro, F. Xu, and A. Celzard, “Recent progress in the development of efficient biomass-based orr electrocatalysts,” *Carbon*, vol. 203, pp. 237–260, 1 2023.
- [29] J. Yang, S. Tang, W. Mei, Y. Chen, W. Yi, P. Lv, and G. Yang, “Valorising lignocellulosic biomass to high-performance electrocatalysts via anaerobic digestion pretreatment,” *Biochar*, vol. 6, pp. 1–12, 12 2024. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42773-024-00311-8>
- [30] J. Yang, W. Liu, Y. Sun, W. Yi, and G. Yang, “Improved oxygen reduction activity on biomass derived carbon catalysts via microbial fermentation pre-treatment and oxygen etching,” *Fuel Processing Technology*, vol. 248, p. 107797, 9 2023.
- [31] *INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM*. Universidad de Sevilla.
- [32] C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li, and P. Kozak, “Pem fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °c,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2552–2561, 2 2007.
- [33] Z. Abdin, C. J. Webb, and E. M. A. Gray, “Pem fuel cell model and simulation in matlab–simulink based on physical parameters,” *Energy*, vol. 116, pp. 1131–1144, 12 2016.
- [34] A. Suzuki, T. Hattori, R. Miura, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. C. Williams, and A. Miyamoto, “Porosity and pt content in the catalyst layer of pemfc: effects on diffusion and polarization characteristics,” pp. 1948–1961, 2010. [Online]. Available: www.electrochemsci.org
- [35] C. C. Cortabitarte and J. E. S. Pacheco, “Implementación del mecanismo de reacción detallado de nox y h2 en un modelo de catalizador de oxidación para el post-tratamiento de gases de escape,” 2022.
- [36] J. D’Errico, “fminsearchbnd, fminsearchcon - file exchange - matlab central,” 2006. [Online]. Available: <https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8277-fminsearchbnd-fminsearchcon>
- [37] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, P. E. Wright, and S. J. Optim, “Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimensions,” pp. 112–147. [Online]. Available: <http://www.siam.org/journals/ojsa.php>

Parte II

PRESUPUESTO

Presupuesto

Como se trata de un proyecto interno del IUI CMT-Clean Mobility & Thermofluids, se lleva a cabo un presupuesto de ejecución y no uno de contrata, es decir, sin considerar beneficio industrial ni IVA.

El presupuesto de este proyecto engloba tanto los gastos de personal como los gastos de hardware y licencias de software que han sido utilizados durante su ejecución.

Cuadro 6.1: Costes de la mano de obra del proyecto.

Gastos de personal	Dedicación (h)	Tasa horaria (€/h)	Coste (€)
Estudiante	360	10	3600
Profesor tutor	20	35	700
Profesor	10	25	250
Alumno tutor	80	15	1200
		TOTAL:	5750

Cuadro 6.2: Coste del equipo informático empleado en el proyecto.

Hardware	Coste de adquisición (€)	Coef.amortización	Tiempo (meses)	Coste (€)
Asus Vivobook 14S	700	0.25	4	58.33

Cuadro 6.3: Coste del software empleado en el proyecto.

Software	Coste anual (€/año)	Tiempo de uso (meses)	Coste (€)
Matlab	250	4	83.33
Grapher	329	4	109.67
Microsoft Office	61.2	4	20.4
		TOTAL:	213.4

Cuadro 6.4: Presupuesto total del proyecto.

Presupuesto general	Coste (€)
Gastos de personal	5750
Hardware	58.33
Software	213.4
TOTAL:	6021.73

El coste total del proyecto de de seis mil veintiún euros con setenta y tres céntimos.

Parte III

ANEXOS

Anexo I: Resumen ejecutivo del proyecto

CONCEPT (ABET)	CONCEPTO (traducción)	¿Cumple? S/N	¿Dónde? (Páginas)
1. IDENTIFY	1. IDENTIFICAR		
1.1 Problem statement and opportunity	1.1 Planteamiento del problema y oportunidad	Sí	5-6
1.2 Constraints (standards, codes, needs, requirements & specifications)	1.2 Restricciones (normas, códigos, necesidades, requisitos y especificaciones)	Sí	34-35, 38-43, 46
1.3 Setting of goals	1.3 Establecimiento de objetivos	Sí	5-6
2. FORMULATE:	2. FORMULAR:		
2.1 Creative solutions generation (analysis)	2.1 Generación de soluciones creativas (análisis)	Sí	33-35, 44-62
2.2 Evaluation of multiple solutions and decision making (synthesis)	2.2 Evaluación de múltiples soluciones y toma de decisiones (síntesis)	Sí	64-65
3. SOLVE:	3. RESOLVER:		
3.1 Fulfilment of goals	3.1 Cumplimiento de objetivos	Sí	63-65
3.2 Overall impact and significance (contributions and practical recommendations)	3.2 Impacto global y alcance (contribuciones y recomendaciones prácticas)	Sí	63-65