



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



isiry

Instituto de Seguridad Industrial,  
Radiofísica y Medioambiental

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO  
ESTACIONARIO Y DINÁMICO DE UNA PILA DE  
COMBUSTIBLE TIPO PEM DE 300 W OPERANDO EN  
LOS MODOS ÁNODO CERRADO O *DEAD-END* Y  
ÁNODO ABIERTO**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada por:

María Pérez Page

Dirigida por:

Dr. Valentín Pérez Herranz

Valencia, Julio 2012



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento:

A mi director el Dr. Valentín Pérez Herranz por darme la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral y conseguir llegar hasta aquí, por su dedicación y por todo lo que me ha enseñado durante todos estos años.

Estos años no hubiesen sido igual sin *“La barraca”* y los miembros que la componen, muchas gracias a todos ellos por los grandes momentos que hemos vivido juntos.

A Rafa, que me ha acompañado desde el primer día que llegué a esta Universidad, con el que he compartido muchas clases, exámenes, prácticas e infinidad de momentos divertidos, y que en estos últimos años siempre ha estado ahí para apoyarme y ayudarme en todo lo que he necesitado. Gracias por tener siempre una ardilla escondida debajo de la manga y saber hacer el payaso mejor que nadie.

A Clara, por ser una chica alegre, divertida y optimista, y estar siempre dispuesta a ayudarme y apoyarme en todo lo que he necesitado.

A Rita, por todos los momentos divertidos que hemos pasado juntas en esas largas tardes de trabajo, y por todo el apoyo que he recibido de tu parte, el optimismo y toda la ayuda incondicional que siempre me ha ofrecido.

Y especialmente a Dioni, mi *“compi”* durante todo este tiempo, juntos hemos vivido sin duda los mejores y peores momentos aquí dentro pero que nunca han dejado de ser especiales. Gracias por estar siempre ahí para lo bueno y para lo malo, por todas las risas y todas las discusiones que hemos tenido, por ayudarme incondicionalmente y llegar a ser un gran amigo. Sin ti nada de esto hubiese sido lo mismo.

A las personas del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear y del grupo de Ingeniería Electroquímica y Corrosión que durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral han mostrado su ayuda y han hecho que el trabajo haya sido ameno y agradable.

También querría agradecer a todas las personas que fuera de aquí han hecho que estos años hayan sido más especiales, a Vicente, y a todos mis amigos, a los que sería difícil numerar, por los buenos momentos y las risas que me han hecho pasar.

A mi familia, en especial a mis padres, por darme la oportunidad de estar aquí, confiar siempre en mí y apoyarme en todas mis decisiones. Sin ellos, nada de esto hubiese sido posible. A mi hermano, que ha hecho que el día a día fuese más divertido, por haber estado a mi lado en todos los momentos y aportar su parte de rebeldía en mi vida.

Para finalizar, me gustaría agradecer esta Tesis a la persona que ha estado a mi lado estos últimos nueve años en mi vida, sin lugar a duda la persona que más ha aguantado mis agobios y mis alegrías. Gracias Rodrigo por tu apoyo incondicional, por tu cariño y comprensión, por hacer que cada día a tu lado sea un día especial y por compartir tu vida conmigo.



D. VALENTÍN PÉREZ HERRANZ, Catedrático de Universidad del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia.

CERTIFICA:

Que la Ingeniero Químico Dña. MARÍA PÉREZ PAGE ha realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia y bajo nuestra dirección el siguiente trabajo para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química: “ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO Y DINÁMICO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM EN LOS MODOS DE OPERACIÓN ÁNODO CERRADO O *DEAD-END* Y ÁNODO ABIERTO”.

Y para que así conste firman la presente en Valencia a 14 de Mayo de 2012.

Fdo. Dr. D. Valentín Pérez Herranz



## ÍNDICE GENERAL

---



## ÍNDICE GENERAL

<b>PREFACIO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b> .....	3
<b>1. CONTEXTO ENERGÉTICO ACTUAL</b> .....	5
<b>2. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO</b> .....	7
<b>3. LAS PILAS DE COMBUSTIBLE</b> .....	10
<b>3.1. ORÍGENES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE</b> .....	10
<b>3.2. DEFINICIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE</b> .....	12
<b>3.3. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE</b> .....	13
3.3.1. <i>Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)</i> .....	13
3.3.2. <i>Pilas de Combustible de Membrana Polimérica (PEM)</i> .....	14
3.3.3. <i>Pilas de Combustible de Conversión directa de metanol (DMF)</i> .....	15
3.3.4. <i>Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)</i> .....	15
3.3.5. <i>Pilas de Combustible de Carbono Fundido (MCFC)</i> .....	16
3.3.6. <i>Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)</i> .....	17
<b>3.4. VENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE</b> .....	18
<b>3.5. APLICACIONES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE</b> .....	21
<b>4. PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEM)</b> .....	22
<b>4.1. DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM</b> .....	22
<b>4.2. COMPONENTES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM</b> .....	22
4.2.1. <i>Membrana de intercambio de protones, electrolito</i> .....	24
4.2.2. <i>Electrodos</i> .....	26
4.2.2.1 <i>Capa de catalizador</i> .....	27
4.2.2.2. <i>Capa de difusión</i> .....	28
4.2.3. <i>Canales de gases</i> .....	29
4.2.4. <i>Placas colectoras de corriente</i> .....	29
<b>5. CONFIGURACIÓN DE UN PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM</b> .....	30
<b>5.1. DIFERENTES CONFIGURACIONES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE</b> .....	31
<b>5.2. HUMIDIFICACIÓN DE LA PILA DE COMBUSTIBLE</b> .....	33
5.2.1. <i>Método de funcionamiento en “seco”</i> .....	33
5.2.2. <i>Método de burbujeo en agua a temperatura controlada</i> .....	33
5.2.3. <i>Método de “Inyección Directa”</i> .....	33
5.2.4. <i>Método de “Autohumidificación”</i> .....	34

<b>6. TERMODINÁMICA Y ELECTROQUÍMICA DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.....</b>	<b>34</b>
<b>6.1. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.....</b>	<b>34</b>
<b>6.2. TERMODINÁMICA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE .....</b>	<b>36</b>
6.2.1. Poder calorífico superior e inferior del hidrógeno.....	36
6.2.2. Trabajo eléctrico teórico.....	37
6.2.3. Potencial teórico de una pila de combustible.....	38
<b>6.3. POLARIZACIONES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE.....</b>	<b>40</b>
6.3.1. Polarización por activación, $\eta_{act}$ .....	41
6.3.2. Polarización por caída óhmica, $\eta_{ohm}$ .....	51
6.3.3. Polarización por transferencia de materia, $\eta_{cnc}$ .....	52
<b>7. TRANSPORTE DEL AGUA.....</b>	<b>54</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>57</b>
<b>CAPÍTULO II. OBJETIVO.....</b>	<b>65</b>
<b>1. OBJETIVO.....</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>71</b>
<b>1. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>73</b>
<b>2. CÁLCULO DE LOS CAUDALES DE GASES.....</b>	<b>85</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>86</b>
<b>3.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO Y DINÁMICO.....</b>	<b>86</b>
3.1.1. Modo ánodo cerrado (dead-end).....	87
3.1.2. Modo ánodo abierto.....	88
<b>3.2. ESTUDIO DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE MEDIANTE LA TÉCNICA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS.....</b>	<b>89</b>

<b>CAPÍTULO IV. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE EN MODO ÁNODO CERRADO O <i>DEAD-END</i></b> .....	93
1. INTRODUCCIÓN.....	95
2. CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LA PILA DE COMBUSTIBLE.....	95
3. COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE.....	100
3.1. MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO	100
3.2. EFECTO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DEL AIRE SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN.....	101
3.2.1. <i>Pila de combustible</i> .....	102
3.2.2. <i>Celdas individuales</i> .....	114
3.3. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN.	121
3.3.1. <i>Efecto de la temperatura de operación en ausencia de humidificación</i> .....	121
3.3.2. <i>Efecto de la temperatura de operación a temperatura de humidificación constante</i> .....	125
3.3.3. <i>Efecto de la temperatura de humidificación a temperatura de operación constante</i> .....	129
3.3.4. <i>Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre el potencial de las celdas individuales</i> .....	132
3.4. PARÁMETROS CINÉTICOS.....	138
3.4.1. <i>Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación</i> .....	140
3.4.1.1. <i>Resistencia de las celdas individuales</i> .....	141
3.4.1.2. <i>Resistencia de la pila de combustible</i> .....	143
3.4.2. <i>Efecto del coeficiente estequiométrico del aire</i> .....	145
4. COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE..	146
4.1. EFECTO DE LOS CAMBIOS EN LA DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA.....	147
4.1.1. <i>Cambios positivos en la densidad de corriente <math>\Delta i &gt; 0</math></i> .....	149
4.1.2. <i>Cambios negativos en la densidad de corriente <math>\Delta i &lt; 0</math></i> .....	152
4.2. EFECTO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DEL AIRE.....	155
4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN A TEMPERATURA DE HUMIDIFICACIÓN CONSTANTE.....	172
4.3.1. <i>Control por activación</i> .....	172
4.3.2. <i>Control por caída óhmica</i> .....	175
4.3.3. <i>Control por transferencia de materia</i> .....	179

<b>4.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE HUMIDIFICACIÓN A TEMPERATURA DE OPERACIÓN CONSTANTE.....</b>	182
<b>4.4.1. Control por activación.....</b>	182
<b>4.4.2. Control por caída óhmica.....</b>	184
<b>4.4.3. Control por transferencia de materia.....</b>	187
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	190
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	193
<b>CAPÍTULO V. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE EN MODO ÁNODO ABIERTO.....</b>	199
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	201
<b>2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE.....</b>	202
<b>2.1. EFECTO DEL CAUDAL DE ALIMENTACIÓN DE LOS GASES SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN.....</b>	202
<b>2.1.1. Efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno.....</b>	202
2.1.1.1. Pila de combustible.....	202
2.1.1.2. Celdas individuales.....	206
<b>2.1.2. Funcionamiento de la pila de combustible alimentando los gases a un caudal constante.....</b>	210
<b>2.2. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN.....</b>	218
<b>2.3. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN.....</b>	222
<b>2.4. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE EL POTENCIAL DE LAS CELDAS INDIVIDUALES.....</b>	225
<b>2.5. PARÁMETROS CINÉTICOS.....</b>	232
<b>2.5.1. Efecto de las temperaturas de operación y humidificación sobre la resistencia de las celdas individuales.....</b>	234
<b>2.5.2. Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre la resistencia de la pila de combustible.....</b>	237
<b>2.5.3. Efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno sobre la resistencia de la pila de combustible.....</b>	238
<b>2.5.4. Efecto de la presión sobre la resistencia de la pila de combustible.....</b>	239
<b>3. COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE..</b>	241
<b>3.1. EFECTO DE LOS CAMBIOS DE DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA.....</b>	241
<b>3.1.1. Cambios positivos en la densidad de corriente <math>\Delta i &gt; 0</math>.....</b>	242
<b>3.1.2. Cambios negativos de densidad de corriente <math>\Delta i &lt; 0</math>.....</b>	245

---

<b>3.2. EFECTO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DEL HIDRÓGENO.....</b>	247
<b>3.3. EFECTO DE LA PRESIÓN.....</b>	250
<b>3.4. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN.....</b>	252
<b>3.4.1. Control por activación.....</b>	252
<b>3.4.2. Control por caída óhmica.....</b>	255
<b>3.4.3. Control por transferencia de materia.....</b>	258
<b>4. COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO Y DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE EN MODO ÁNODO CERRADO Y ÁNODO ABIERTO.....</b>	261
<b>4.1. COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE.....</b>	261
<b>4.2. COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE.....</b>	263
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	266
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	271
<b>CAPÍTULO VI. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO UNA PILA DE COMBUSTIBLE MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS (EIS) .....</b>	275
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	277
<b>1.1. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE.....</b>	280
<b>1.1.1. Resistor.....</b>	280
<b>1.1.2. Capacitor.....</b>	281
<b>1.1.3. Inductor.....</b>	281
<b>1.1.4. Elementos distribuidos.....</b>	282
<b>1.1.4.1. Elemento de fase constante (CPE) .....</b>	282
<b>1.1.4.2. Impedancia Warburg.....</b>	284
<b>1.2. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE PEM.....</b>	285
<b>2. MODELIZACIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM MEDIANTE EIS.....</b>	286

---

<b>3. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA SOBRE LOS ESPECTROS DE IMPEDANCIAS.....</b>	<b>294</b>
<b>3.1. PILA DE COMBUSTIBLE.....</b>	<b>295</b>
<b>3.2. CELDAS INDIVIDUALES.....</b>	<b>298</b>
<b>3.3. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.....</b>	<b>301</b>
3.3.1. <i>Pila de combustible.....</i>	301
3.3.2. <i>Celda individual.....</i>	308
<b>4. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE LOS ESPECTROS DE IMPEDANCIAS....</b>	<b>314</b>
<b>4.1. PILA DE COMBUSTIBLE.....</b>	<b>314</b>
4.1.1. <i>Control por activación.....</i>	314
4.1.2. <i>Control por caída óhmica.....</i>	321
4.1.3. <i>Control por transferencia de materia.....</i>	327
<b>4.2. CELDAS INDIVIDUALES.....</b>	<b>333</b>
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>349</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>353</b>
<b>CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>357</b>
<b>1. CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>359</b>
<b>RESÚMENES.....</b>	<b>365</b>

## PREFACIO

La presente Tesis Doctoral está dividida en siete Capítulos a través de los cuales se pretende estudiar el funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM en diferentes condiciones de operación.

En el **Capítulo I**, *Introducción*, se comenta la problemática actual del sistema energético y su impacto medioambiental. Se propone el hidrógeno como posible solución y se definen las pilas de combustible. Se describen con más detalle las pilas de combustible tipo PEM, su funcionamiento y su electroquímica.

En el **Capítulo II**, *Objetivo*, se describe cuál es el objetivo de la Tesis Doctoral y el plan de trabajo que se ha desarrollado para conseguir alcanzar dicho objetivo.

En el **Capítulo III**, *Metodología experimental*, se describe el montaje experimental que se ha desarrollado para llevar a cabo la Tesis Doctoral. También se describen las diferentes técnicas empleadas para estudiar el funcionamiento de la pila de combustible.

Los Capítulos IV, V y VI recogen los resultados más destacados obtenidos de esta investigación.

Por un lado, en el **Capítulo IV**, *Estudio del comportamiento de la pila de combustible tipo PEM en modo ánodo cerrado o dead-end*, se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros de operación en el comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible cuando opera en modo ánodo cerrado. También se ha desarrollado un modelo matemático que permite modelizar el potencial individual de cada celda en su estado estacionario.

Los resultados obtenidos en el estudio de la pila de combustible trabajando en modo ánodo abierto se presentan en el **Capítulo V**, *Estudio del comportamiento de la pila de combustible tipo PEM en modo ánodo abierto*. En este capítulo se determinará como afectan los parámetros de operación en la cinética electroquímica midiendo las curvas de polarización y analizando las pérdidas por activación, óhmicas y másicas tanto en la pila de combustible como en las celdas individuales. La influencia de estos parámetros también se estudia en el

comportamiento dinámico de la pila de combustible. Además, en este modo de operación también se ha realizado la modelización del comportamiento estacionario de las celdas individuales de la pila de combustible.

En el **Capítulo VI**, *Estudio del funcionamiento de la pila de combustible tipo PEM mediante la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas*, se utiliza la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para el estudio del comportamiento de la pila de combustible. A partir de esta técnica se han podido obtener parámetros como las resistencias óhmicas o de la membrana, resistencia a la transferencia de carga, resistencia a la transferencia de materia o la capacitancia que aportan información importante acerca del funcionamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible.

Para finalizar, el **Capítulo VII**, *Conclusiones*, recoge las conclusiones más relevantes que se han podido extraer de la investigación de esta Tesis Doctoral.

## CAPÍTULO I: Introducción

---

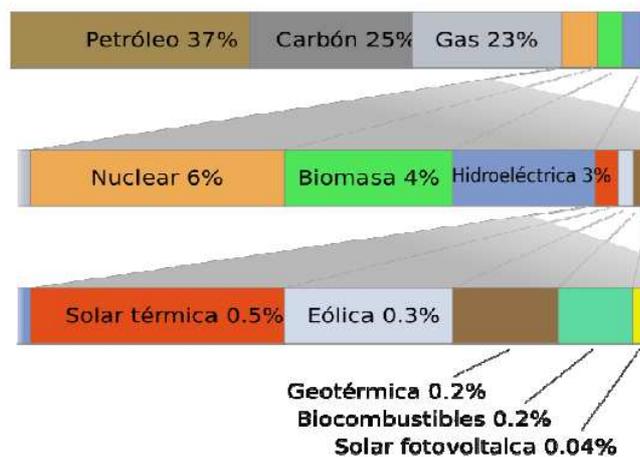


# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

## 1. CONTEXTO ENERGÉTICO ACTUAL

Desde la llegada de la revolución industrial, el consumo energético mundial ha crecido de forma continuada. En 1890 el consumo de combustibles fósiles alcanzó al de biomasa utilizada en la industria y en los hogares. Durante el siglo XX se observó un rápido incremento en el uso de los combustibles fósiles que se multiplicó por veinte. Entre 1980 y 2004, las tasas anuales de crecimiento fueron del 2% [1], crecimiento que según el Ministerio de Industria, lejos de descender, se mantendrá hasta el año 2025 [2].

En la Figura I.1 se puede observar la distribución de fuentes energéticas a nivel mundial. De ella se puede concluir que aproximadamente el 85% de la energía consumida a nivel mundial proviene de combustibles fósiles. Dentro de éstos, el petróleo es, como se conoce, el de mayor peso con un 37% y como se puede observar en la Figura I.2, en el año 2035 más del 30% de la energía mundial provendrá de combustibles líquidos [3].



*Figura I.1:* Situación del consumo energético a nivel mundial.

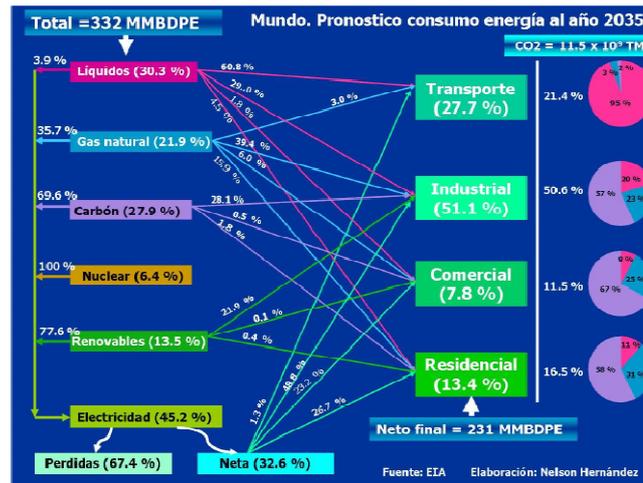


Figura I.2: Pronóstico de consumo mundial de energía en 2035.

El nivel de consumo de combustibles fósiles está íntimamente ligado a la situación geopolítica de los países de Oriente Medio, ya que estos son precisamente los que poseen la mayoría de las reservas mundiales de petróleo y gas natural (un 64% aprox). Estos países cuentan con una producción de casi un 30% de los barriles de petróleo diarios, y unas reservas del 63%, únicamente suman el 6% del consumo mundial. En contraposición, entre América del Norte, Europa y Euroasia consumen el 56% de la producción petrolífera mundial, mientras que únicamente cuentan con el 14% de las reservas [4].

El informe más actual de la asociación para el estudio de los Picos de Petróleo y Gas (ASPO), basándose en datos de extracción obtenidos de Oriente Medio, concluye que las reservas de petróleo no son tan abundantes como se pensaba en un principio. Es muy difícil estimar para cuántos años se dispondrá de reservas de petróleo ya que depende de muchas variables desconocidas, y no se sabe cuántos depósitos nuevos se van a descubrir ni cual va a ser el ritmo de consumo. En 1990 había suficientes depósitos localizados de petróleo para otros 40 años (hasta el 2030) y de gas natural para unos 60 años. Actualmente, con el promedio de consumo de los últimos años, hay estudios que estiman que existen reservas petrolíferas a nivel mundial para abastecer la demanda hasta 2045 [4].

Del consumo energético total, el mayor consumo corresponde al transporte, siendo los vehículos propulsados por motores térmicos los responsables de la mayor parte de las emisiones de gases de efecto invernadero; dichas emisiones son, principalmente, gases como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y compuestos nitrogenados y sulfurados. De hecho,

las últimas estimaciones realizadas por la Agencia Internacional de la Energía (AIE) concluyen que las emisiones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera en 2010 fueron las más altas de la historia, llegando a los 30.6 millones de toneladas [3]. En cuanto a los combustibles, el 44% de las emisiones estimadas de CO<sub>2</sub> en 2010 llegó a partir del carbón, el 36% del petróleo, y el 20% del gas natural.

El aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera podría ocasionar un aumento de la temperatura media del planeta de hasta 58°C de aquí a 100 años, así como una subida del nivel del mar de casi un metro.

## 2. ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

Llegados a este punto, se hace necesaria la búsqueda de alternativas que permitan seguir disfrutando de la calidad de vida actual. El sistema sostenible cabría esperar se basara en las fuentes de energía renovables, pero esta opción no se puede aplicar en todos los campos, ya que en campos como la automoción es inviable la utilización de paneles solares o aerogeneradores como única fuente de energía.

Ante esta situación, el hidrógeno y las pilas de combustible se presentan como una alternativa para la aplicación en transporte, hogares autosuficientes, generación estacionaria de potencia y hasta misiones espaciales [5-15].

El hidrógeno es el elemento químico con número atómico 1, con masa atómica de 1.00794 u.m.a, es el elemento más ligero y es, también, el elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia visible del universo. Su átomo está formado por un protón y un electrón y es estable en forma de molécula diatómica (H<sub>2</sub>). A temperatura ambiente y presión atmosférica se presenta en estado gaseoso, es incoloro, inodoro, insípido y no es tóxico.

En la Tierra es muy abundante, pero se encuentra unido al oxígeno formando agua, o al carbono formando compuestos orgánicos. Por tanto, no es un combustible que pueda tomarse directamente de la naturaleza, sino que es un vector energético (como la electricidad) y por ello se tiene que obtener de otras fuentes [16].

Un kilogramo de hidrógeno es capaz de liberar más energía que un kilogramo de cualquier otro combustible (casi el triple que la gasolina o el gas natural), pero lo mejor es que para liberar esa energía no emite nada de dióxido de carbono, tan sólo vapor de agua, por lo que su impacto ambiental es nulo.

En la Tabla I.1 se muestran las propiedades físicas y químicas del hidrogeno comparándolas con las de otros combustibles [16]:

**Tabla I.1:** Propiedades físicas y químicas de los combustibles.

	<b>Hidrógeno</b>	<b>Gasolina</b>	<b>Propano</b>	<b>Metano</b>
Poder calorífico inferior (kJ/gr)	<b>120</b>	43	46	50
Densidad gas (kg/Nm <sup>3</sup> )	<b>0.090</b>	-	2.010	0.717
Densidad energética (MJ/Nm <sup>3</sup> )	<b>10.8</b>	-	92.5	35.8
Densidad líquido(kg/L)	<b>0.071</b>	0.733	-	-
Densidad energética liq (MJ/L)	<b>10.8</b>	21.5	-	-
Límites de inflamabilidad (%)	<b>4.0-75</b>	1.0-7.6	2.1-9.5	5.3-15.0
Límites de detonación (%)	<b>18.3-59</b>	1.1-3.3	3.1-7	6.3-13.5
Mínima energía de activación (m <sup>3</sup> )	<b>0.02</b>	0.24	0.26	0.29
Tem. de comb. Espontánea (K)	<b>858</b>	501-744	760	813
Emisiones (mg CO <sub>2</sub> /kJ)	<b>0</b>	80	65	55
Visibilidad de la llama	<b>no</b>	sí	sí	sí
Toxicidad (combustible y emisiones)	<b>no/no</b>	sí/sí	sí/sí	sí/sí

Como se observa en la Tabla I.1, el hidrógeno es el mejor combustible en cuanto a poder calorífico por unidad de masa. Sin embargo, esta propiedad se ve limitada por su baja densidad por unidad de volumen. Un metro cúbico de hidrógeno libera mucha menos energía que otros combustibles gaseosos y si se compara en estado líquido, un litro de hidrógeno contiene menos de un 10% de la energía que contiene un litro de gasolina o gasóleo.

La economía del hidrógeno está basada en poder utilizar, fundamentalmente, energías de origen renovable para tratar los recursos que contienen hidrógeno en su composición, separar ese hidrógeno, y a partir de ahí, utilizarlo, tanto para la producción de electricidad como para la producción de calor. La visión de la economía del hidrógeno se basa en las expectativas de que

el hidrógeno pueda producirse a partir de los recursos domésticos que tenga cada país, de forma económica y medioambientalmente aceptable, de modo que las tecnologías de uso final del hidrógeno ganen una cuota de mercado significativa, lo cual ofrecerá siempre una mayor seguridad energética, y una mayor calidad ambiental [17].

El hidrógeno se puede utilizar directamente en una máquina térmica, desarrollando su potencial térmico, o emplearlo en una pila de combustible. La pila de combustible permite obtener la energía eléctrica a partir de la oxidación del hidrógeno. Ahora bien, el hidrógeno es un portador de energía, no un recurso natural, por lo que hay que obtenerlo.

Los métodos de producción de hidrógeno son muchos, ya que se pueden utilizar combustibles fósiles, fuentes renovables o agua para obtenerlo. Hay que definir la forma más económica y medioambientalmente sostenible para alcanzar el fin que es la obtención de hidrógeno. En definitiva, el hidrógeno se puede obtener a partir de [17]:

- Combustibles fósiles (petróleo, carbón o gas natural): utilizando su energía o utilizando el propio hidrógeno que pudiera tener el gas natural en su composición.
- Energías renovables, como la biomasa, que contiene hidrógeno.
- Energía térmica, que se puede conseguir a través de la energía solar y demás fuentes de energía.
- Energía nuclear.
- Electrólisis del agua.

Debido a su baja densidad energética por unidad de volumen, el almacenamiento del hidrógeno se presenta como una tara en la que se necesitan nuevos desarrollos. Entre las opciones de almacenamiento se encuentran:

- Hidrógeno comprimido, a presión estándar de 200 bares, método de almacenamiento más común para aplicaciones estacionarias a pequeña y gran escala y para transporte. También se almacena en depósitos de 350 y 700 bares dependiendo de la aplicación final.
- Hidrógeno líquido en depósitos criogénicos, con temperaturas del orden de 20 K, es decir, -253°C. Es una alternativa al hidrógeno comprimido.
- Hidruros metálicos, tecnología novedosa para aplicaciones en transporte y portátiles.

- Nanotubos de carbono.

El hidrógeno es un combustible y como tal se deberán tener en cuenta determinadas medidas para garantizar la seguridad en las instalaciones. Por el carácter volátil del hidrógeno, ante cualquier fuga que se produzca tenderá a subir rápidamente hacia la atmósfera lo que representa una ventaja en espacios abiertos, pero no así en espacios confinados en los que se pueden formar zonas de alta concentración de hidrógeno potencialmente explosivas. Es importante por tanto la adecuada ventilación en zonas confinadas como garajes o túneles. Además, la llama del hidrógeno no es visible y el hidrógeno es inodoro, con lo que se deben utilizar sensores que detecten el calor y la llama del hidrógeno. La principal desventaja en seguridad que tiene el hidrógeno es la baja energía de activación. En una mezcla en rangos potencialmente explosivos con un bajo aporte de energía pueden comenzar reacciones no deseadas.

### **3. LAS PILAS DE COMBUSTIBLE**

#### **3.1 ORÍGENES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE**

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente en electricidad la energía contenida en un combustible. Esta obtención de electricidad, en forma de corriente continua, se lleva a cabo sin la necesidad de ningún proceso de combustión, ya que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética, mayor del que se obtendría de las máquinas térmicas, ya que estas presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot [18].

Los principios de funcionamiento de las pilas de combustible ya se conocían antes de que el primer motor de combustión interna hiciese su aparición. Alrededor del año 1838 se conoce la existencia de experimentos que afirmaban la posibilidad de obtener una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un medio adecuado y utilizando determinados elementos catalizadores. Pero la idea original fue del inglés Sir William Robert Grove, abogado y profesor de física, quien publicó en 1839 un documento en el que se describía una pila de combustible formada por un conjunto de pares de electrodos de platino sumergido en ácido [19].

Nerst fue el primero que dedujo la ley termodinámica que rige el principio de funcionamiento de las pilas de combustible; y fue, además, el primero en construir un modelo real de pila de óxidos sólidos y cerámica.

Sin embargo, debido fundamentalmente a la dificultad de obtener electrodos fiables, baratos y con buenas prestaciones, la pila de combustible cayó en el olvido y los técnicos se decantaron por explotar la posibilidad de obtener potencia a partir de la energía química almacenada en los combustibles mediante máquinas de combustión, las cuales tenían un rendimiento mucho menor que el descubrimiento de Grove [20, 21].

A finales de los años 50 se construyeron algunas pilas de combustible que funcionaban correctamente, y quedó demostrado que este tipo de dispositivos eran generadores eléctricos silenciosos que permitían reemplazar un proceso de combustión por otro con un rendimiento muy superior al de las máquinas térmicas convencionales. Había de pasar más de un siglo desde el descubrimiento de Grove para que Bacon ensamblara una estructura apilada que tuviera la suficiente densidad de corriente para generar potencia útil. La pila de Bacon modificada fue el sistema de producción de energía de los vehículos espaciales que permitieron a la humanidad alunizar en 1969 [22].

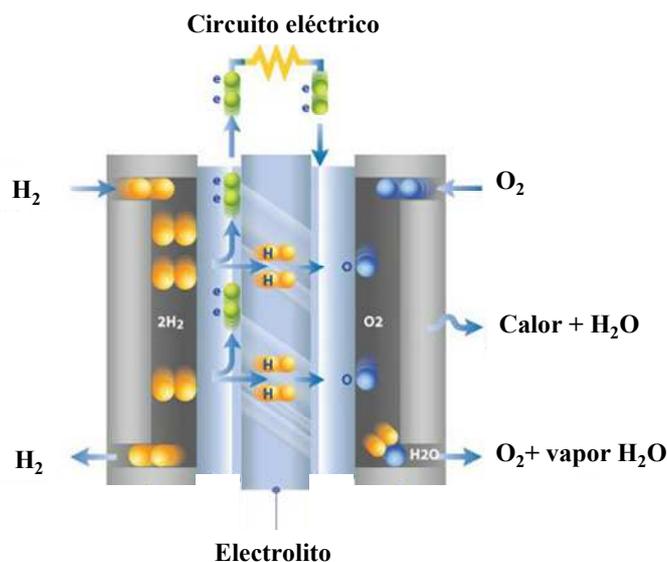
Los programas norteamericanos GÉMINIS y APOLLO, de la NASA, utilizaron pilas de combustible alcalinas y de polímero sólido para abastecer de electricidad a todos los componentes electrónicos de las naves, y de agua a sus tripulantes. La pila de combustible utilizada en el programa APOLLO podía generar una potencia de hasta 12 kW, pesaba 120 kg y medía 36x38x114 cm. La pila de combustible tenía forma cilíndrica y estaba compuesta por un apilamiento de 32 celdas conectadas en serie y cada celda podía trabajar a un voltaje de 0.875 V [23].

La crisis de los combustibles de los años 70 y la guerra del Golfo de los 90 provocaron que algunos gobiernos barajaran la posibilidad de utilizar generadores electroquímicos para automoción y producción de potencia estacionaria, y surgió un ímpetu importante para financiar numerosos proyectos de investigación y desarrollo de pilas de combustible para usos diversos.

Actualmente el uso de pilas de combustible se aplica tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, aunque cada vez toma más fuerza la posibilidad de emplearlas para producir potencia en plantas generadoras y distribuirla a los usuarios [24]. El uso de generadores electroquímicos puede llegar a triplicar el rendimiento de los motores actuales lo que conlleva una reducción drástica del consumo de combustibles fósiles.

### 3.2. DEFINICIÓN DE CELDA DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica [25-28]. Combinando el combustible y el oxígeno se produce electricidad sin ninguna combustión. El agua y el calor son los únicos subproductos cuando el combustible es hidrógeno puro. En la Figura I.3 se puede ver un esquema de una celda de combustible.



*Figura I.3:* Esquema de una celda de combustible.

Una celda de combustible consta de dos electrodos porosos (ánodo y cátodo) separados por un separador que hace las funciones de electrolito permitiendo la transferencia de iones entre los electrodos para completar el circuito eléctrico. El combustible (que contiene hidrógeno) se alimenta de forma continua al ánodo y el oxidante (oxígeno) al cátodo. En el ánodo, el combustible es transformado catalíticamente para dar iones y electrones. Los electrones se dirigen a un circuito externo proporcionando corriente eléctrica, mientras que los iones se mueven a través del electrolito hacia el electrodo opuesto. Dependiendo del combustible y de la

naturaleza del electrolito, tienen lugar diferentes reacciones en los electrodos. Una celda de combustible proporciona aproximadamente un voltio en su carga máxima. Para producir mayores voltajes las celdas de combustible son apiladas en serie formando un bloque denominado stack o pila [18, 23, 29].

### 3.3. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

La clasificación de las pilas de combustible se realiza en base al electrolito que utilizan y su temperatura de operación. En la Tabla I.2 que se presenta a continuación aparecen los distintos tipos de pilas, así como las temperaturas a las que suelen trabajar y otros datos [28-30].

**Tabla I.2:** Clasificación de las pilas de combustible.

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Electrolito</b>	KOH	Membrana de intercambio protónico (Nafión®)	Membrana de intercambio protónico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Temperatura</b>	65 / 220 °C	80 °C	80 °C	205 °C	650 °C	600 - 1000 °C
<b>Conductor iónico</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Ánodo</b>	Ni Raney	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Ni	Ni-ZrO <sub>2</sub>
<b>Cátodo</b>	Ag	Pt/C	Pt/C Mo <sub>2</sub> Ru <sub>5</sub> S <sub>5</sub>	Pt/C	NiO	LaMnO <sub>3</sub> /Sr
<b>Matriz</b>	Asbestos	-	-	SiC	LiAlO <sub>2</sub>	
<b>Tiempo de encendido (h)</b>	< 0.1	< 0.1	< 0.1	1 - 4	5 - 10	-
<b>Densidad de potencia (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	620	420	-	250 (8 atm)	> 150	120
<b>Eficiencia (% HHV)*</b>	> 50	32 - 45	30 - 40	36 - 45	43 - 55	43 - 55
<b>H<sub>2</sub></b>	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible
<b>CO</b>	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno (<0,5%)	Combustible	Combustible
<b>CH<sub>4</sub></b>	Diluyente	Diluyente	Diluyente	Diluyente	Combustible	Combustible
<b>S(H<sub>2</sub>S y COS)</b>	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno (<50ppm)	Veneno (<0,5ppm)	Veneno (<1ppm)
<b>Rango de potencia</b>	5 - 150 kW	5 - 250 kW	5 kW	50 kW - 11 MW	100 kW - 2 MW	100 - 250 kW
<b>Aplicaciones</b>	Transporte, vehículos espaciales, aplicaciones militares, sistemas de almacenamiento de energía			Sistemas estacionarios de generación distribuida de potencia y calor		

\*Poder calorífico superior del hidrógeno

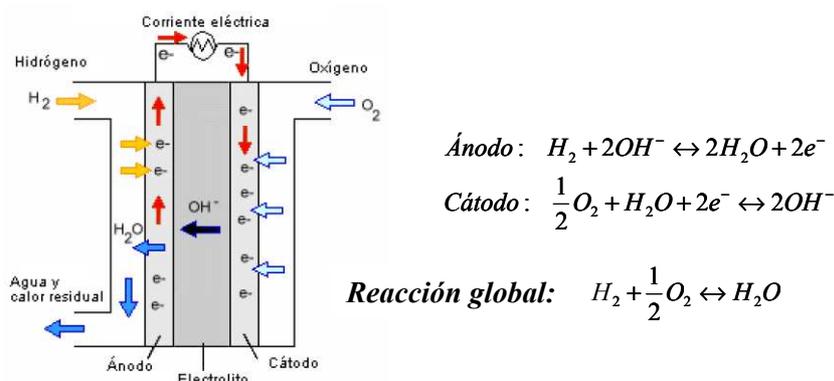
#### 3.3.1. Pilas de combustible alcalinas (AFC)

Las pilas de combustible alcalinas (AFC) fueron unas de las primeras pilas de combustible en ser desarrolladas. Estas pilas de combustible utilizan una disolución de hidróxido de potasio en agua como electrolito y pueden usar una gran variedad de metales no preciosos

como catalizadores en el ánodo y el cátodo. Las AFC de altas temperaturas pueden funcionar a temperaturas entre 100°C y 250°C, no obstante, diseños más modernos de estas pilas funcionan a temperaturas más bajas, entre 23°C y 70°C aproximadamente.

Las AFC son de alto rendimiento debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones que se producen en ellas. También son muy eficientes, alcanzando rendimientos del 60% en aplicaciones espaciales. Su desventaja reside en su sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). De hecho, incluso una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> en el aire puede afectar al funcionamiento de la pila, haciendo necesario purificar tanto el hidrógeno como al oxígeno utilizados. Este proceso de purificación incrementa el coste de la pila, y además duran menos debido a la susceptibilidad que presentan a este tipo de contaminación.

Las AFC han demostrado ser suficientemente estables durante más de 8000 horas de funcionamiento y son utilizadas en aplicaciones espaciales [29]. Las reacciones que tienen lugar en este tipo de pilas de combustible se pueden ver en la Figura I.4.



**Figura I.4:** Pila de combustible alcalina (AFC)

### 3.3.2. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEM)

Este tipo de pilas de combustible se comenta con más detalle en el apartado 4, ya que se trata de la pila de combustible objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.

### 3.3.3. Pilas de combustible de conversión directa de metanol (DMFC)

La mayoría de las pilas de combustible funcionan con hidrógeno, que se puede suministrar directamente en el sistema de la pila, o ser generado dentro de la propia pila convirtiendo combustibles ricos en hidrógeno (como por ejemplo el metano, etanol y los combustibles de hidrocarburos). Sin embargo, las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), son similares a las tipo PEM, ya que el electrolito que utilizan también es una membrana polimérica de intercambio protónico, pero funcionan con metanol puro mezclado con vapor de agua y suministrado directamente al ánodo de la pila. El catalizador que utilizan es platino con rutenio y tienen un rendimiento del 30-40%. Se utilizan en generación de energía estacionaria y transporte de vehículos pesados.

Estas pilas de combustible fueron desarrolladas a principios de la década de 1990 pero tenían un rendimiento muy bajo y precisan mayores cantidades de catalizador [29]. Las reacciones que tienen lugar en este tipo de pilas de combustible se pueden ver en la Figura I.5.

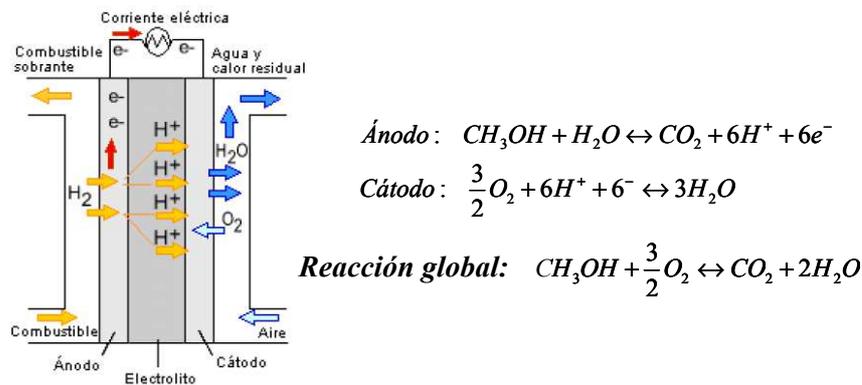
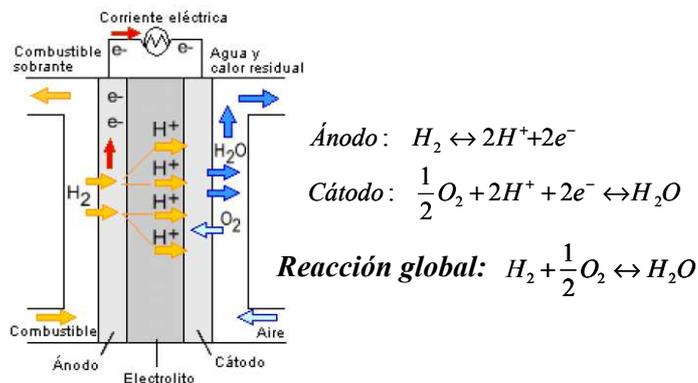


Figura I.5: Pila de combustible de metanol directo (DMFC)

### 3.3.4. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) son consideradas como la primera generación de pilas de combustible modernas. Son uno de los tipos de pilas de combustible más usadas en la actualidad. Presentan una eficacia del 85% cuando se utilizan como generadores de energía eléctrica y calórica, aunque producen menos energía que otras pilas a igualdad de peso y volumen. Este tipo de pilas se usa normalmente en la generación de energía estacionaria, pero también se ha usado en vehículos pesados, como los autobuses urbanos.

Las PAFC utilizan ácido fosfórico líquido como electrolito y electrodos de carbono poroso que contienen un catalizador de platino. Las reacciones que tienen lugar en este tipo de pilas de combustible se muestran en la Figura I.6 [29]:



**Figura I.6:** Pila de combustible PAFC.

### 3.3.5. Pilas de combustible de carbono fundido (MCFC)

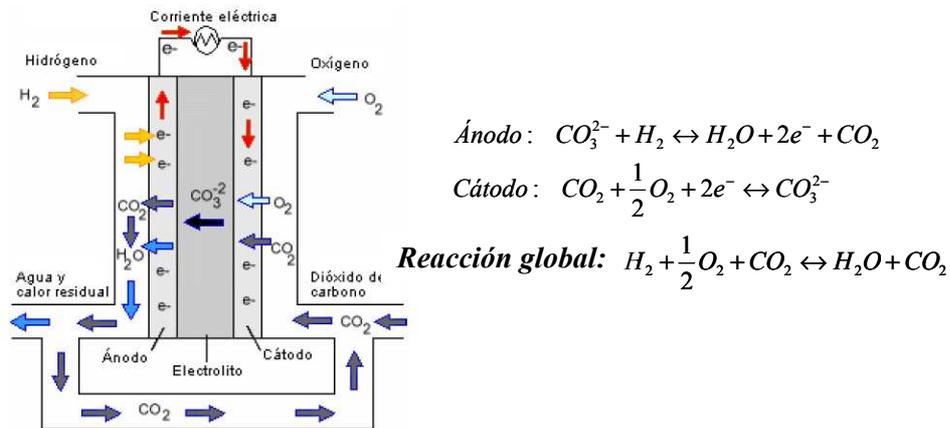
Las MCFC son pilas de combustible de alta temperatura,  $600^\circ\text{C}$ - $650^\circ\text{C}$ , que utilizan un electrolito compuesto por una mezcla de sales de carbonato fundido dispersas en una matriz cerámica porosa y químicamente inerte de óxido de litio-aluminio.

Dado que operan a temperaturas extremadamente altas de entre  $600^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$ , se pueden utilizar en el ánodo y en el cátodo metales que no sean nobles como catalizadores, lo que reduce los costes. Estas pilas pueden tener un rendimiento de aproximadamente el 60%. Cuando el calor que se desprende es captado y utilizado, el rendimiento total puede ser de hasta un 85%.

Al contrario que las pilas alcalinas, de ácido fosfórico y de membrana polimérica, las MCFC no necesitan un reformador externo para convertir en hidrógeno otros combustibles. Debido a las altas temperaturas a las que operan, estos combustibles se convierten en hidrógeno dentro de la propia pila de combustible mediante un proceso que se denomina conversión interna, lo que también reduce costes.

La desventaja más importante de la tecnología existente de las MCFC es la duración. Las altas temperaturas a las que operan y el electrolito corrosivo que se utiliza, hacen que sus componentes se deterioren, reduciendo la duración de la pila. En la Figura I.7, se puede ver un

esquema de este tipo de pila de combustible así como las reacciones que tienen lugar dentro de ella.



**Figura I.7:** Pila de combustible de carbonato fundido (MCFC).

### 3.3.6. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

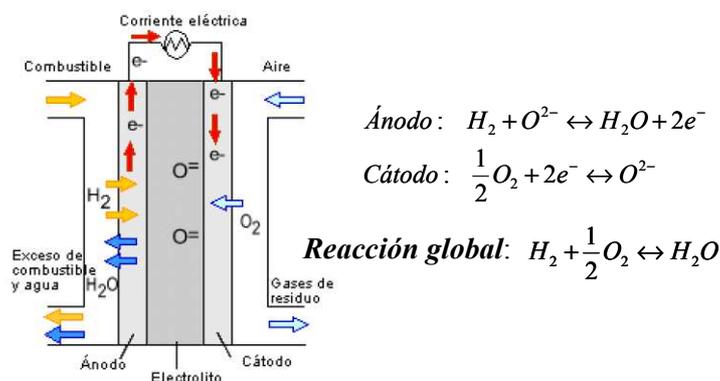
Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) usan como electrolito un componente de cerámica duro y no poroso. Al ser el electrolito sólido, las pilas no se tienen que construir con una configuración laminar, como ocurre con las otras pilas.

Se espera que las pilas SOFC tengan un rendimiento en la conversión de combustible en electricidad de entre el 50% y el 60%. En aplicaciones cuya finalidad es captar y utilizar el calor que desprende el sistema (cogeneración), el rendimiento total del combustible puede llegar hasta el 80-85%.

Las pilas de óxido sólido operan a temperaturas muy elevadas (alrededor de los 1000 °C). Las elevadas temperaturas hacen que no sea necesario utilizar metales nobles como catalizadores y convertir los combustibles internamente, lo que supone la posibilidad de usar diferentes combustibles y reduce el coste asociado al añadir un convertidor al sistema.

Sin embargo, las elevadas temperaturas de operación tienen desventajas: su arranque es lento y necesitan abundante protección para evitar que el calor se escape y para proteger al personal que trabaja con ellas, lo que puede ser aceptable para algún tipo de aplicación, pero no para el transporte y para algunos aparatos portátiles. Las altas temperaturas afectan también a la

duración de los materiales que se utilizan. La Figura I.8, muestra un esquema del funcionamiento de este tipo de pilas de combustible, así como las reacciones que tienen lugar dentro de ella.



**Figura I.8:** Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

### 3.4. VENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible presentan muchas ventajas que las hacen una alternativa real a los sistemas convencionales de producción de energía. En primer lugar, es una energía limpia, no producen contaminación ya que en la combustión que tiene lugar, el único producto que se obtiene es agua pura, siempre y cuando se utilice hidrógeno puro como combustible. Además, el combustible, hidrógeno, es posible producirlo utilizando energía solar, energía eólica y otras fuentes de energía renovables. No hay productos secundarios ni tóxicos [31], y por tanto, se cumple con las directrices de la Cumbre de Kyoto para contribuir a la reducción de gases que provocan el efecto invernadero [32].

Tienen un alto rendimiento termodinámico, ya que convierten la energía química directamente en energía eléctrica y no están limitadas por el Ciclo de Carnot como es el caso de las máquinas térmicas. El rendimiento para convertir el calor en energía mecánica en una central térmica altamente desarrollada es aproximadamente del 40%. El rendimiento termodinámico de una pila de combustible es del orden del 83-95% dependiendo del estado físico del agua producida [33]. Cuando se genera suficiente calor, éste se puede aprovechar para producir más energía aumentando la eficacia. Las pilas de combustible tipo PEM trabajan a baja temperatura, poseen una alta densidad de potencia en relación con el peso y el volumen y facilitan un rápido arranque, lo cual hace que sean idóneas para su aplicación en el transporte [34].

Disminuye la dependencia de las importaciones de petróleo y las graves consecuencias económicas que ello conlleva.

La diferencia fundamental entre las pilas de combustible y las baterías es que las pilas de combustible son dispositivos de conversión de energía que pueden operar continuamente mientras sea suministrado el combustible; sin embargo, las baterías son dispositivos de almacenamiento y de conversión de energía. En éstas, los electrodos son al mismo tiempo los reactivos, que son consumidos en las correspondientes reacciones redox. Por otra parte, en una batería, el consumo de reactivos o la acumulación de subproductos disminuyen la potencia y ésta debe ser recargada mediante una reacción reversible o debe ser sustituida por otra. Las celdas de combustible, normalmente, operan a niveles constantes de potencia, son dispositivos abiertos, estando las funciones de conversión y almacenamiento de energía separadas, y la composición de las celdas permanece invariable. Una consecuencia que resulta de la separación de las funciones de almacenamiento y conversión de energía, es que la potencia y la capacidad energética pueden ser dimensionadas independientemente una de otra, proporcionando una elevada densidad de energía y de potencia, en especial cuando se utiliza hidrógeno a partir de hidruros metálicos.

Las pilas de combustible tipo PEM, al no contener electrolito líquido y funcionar a temperaturas bajas, no tienen pérdidas de electrolito, no hay migración del catalizador ni problemas de recristalización ni de corrosión [34].

En muchos casos, el hidrógeno es más seguro que el combustible reemplazado y en caso de fuga se disipa rápidamente en la atmósfera (a unos 20 m/s). El hidrógeno, en comparación con otros combustibles, no es tóxico ni él ni las emisiones de su posible combustión. El hidrógeno es más difícil de detonar al aire libre que la gasolina. Así, la gasolina es inflamable en aire entre el 1 y el 8 %, el hidrógeno entre el 4 y el 78%, y sólo si el aire está entre el 18-59% la mezcla es explosiva, mientras que para la gasolina de detonación es entre el 1 y el 3 %. El hidrógeno como combustible en vehículos es más seguro que la gasolina. Se han realizado ensayos de comparación frente a incendios y pruebas de resistencia en colisión de vehículos que así lo demuestran [35].

Debido al proceso de conversión de energía, la pila de combustible es casi absolutamente silenciosa, pues no contiene componentes móviles. El ruido generado por grandes sistemas de pilas de combustible no supera los 45 dB a 10 m, por lo tanto tampoco hay costes adicionales para el aislamiento acústico.

Las pilas de combustible tipo PEM son ligeras, lo cual facilita su aplicación en generadores de corriente portátiles.

La ausencia de piezas móviles que puedan gastarse o necesitar repararse, hace que posean una larga vida útil y un bajo coste de mantenimiento.

Las pilas de combustible son la fuente principal de agua potable para los astronautas en el espacio desde el programa APOLLO de la NASA. En dicho programa la producción de agua fue de 0.54 L/h. actualmente, cada pila de combustible genera 3.78 L/h de agua que cubren de sobra las necesidades de los astronautas, estimadas entre 2.2-2.5 L [30].

Además del hidrógeno, también se pueden emplear otros combustibles líquidos tales como metanol, etanol, metoximetanos, ácido fórmico, metil formato, etc [36]. Cualquier compuesto que contenga hidrógeno es factible de ser utilizado como combustible.

Sin embargo, a pesar de las numerosas ventajas que tienen las pilas de combustible, también tienen algunos inconvenientes. Los inconvenientes más importantes de las pilas de combustible son, en primer lugar que hoy en día no se dispone de la infraestructura necesaria para el abastecimiento de hidrógeno, ni de la capacidad suficiente para su almacenamiento y distribución. Otro de los grandes inconvenientes es su elevado coste, se trata de una tecnología todavía muy cara, pues se trabaja aún a nivel de prototipos. Se utilizan membranas de intercambio de protones con precios muy elevados y metales nobles como el platino cuyo precio aumenta continuamente.

### 3.5. APLICACIONES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las aplicaciones de las pilas de combustible se pueden dividir en tres categorías: transporte, portátiles y estacionarias.

En primer lugar se encuentra el *sector del transporte*, que es uno de los más importantes para la aplicación de las pilas de combustible. Numerosos fabricantes de automóviles han lanzado ya prototipos de coches que funcionan con pilas de combustible que cuentan con autonomías de 500 km y pueden alcanzar velocidades entre 150 y 160 km/h [37]. También es importante su aplicación en vehículos espaciales, principalmente por su alta densidad de energía (kWh/kg). Desde el proyecto Géminis en 1962, pasando por el programa APOLLO, a las lanzaderas espaciales y actualmente el programa Marte y la Estación Espacial Internacional, se han utilizado pilas de combustible en aplicaciones espaciales.

Las *aplicaciones portátiles* son otra de las aplicaciones más importantes de las pilas de combustible tipo PEM en multitud de aparatos que requieran bajo consumo. La lista de aplicaciones es muy extensa: teléfonos portátiles, calculadoras, vídeos, ordenadores, repetidores de televisión, comunicaciones civiles y militares, etc. En general en cualquier aparato de baja potencia [35].

Por último están las *aplicaciones estacionarias* como equipos fijos de generación eléctrica: plantas de producción energética, uso doméstico, hospitales, hoteles, áreas rurales aisladas, aplicaciones militares, telecomunicaciones, etc. Pueden ser muy útil en sitios alejados de grupos residenciales que no tengan acceso a la red eléctrica.

En consecuencia, la versatilidad del empleo de las pilas de combustible es muy amplia con un extenso rango de aplicaciones, desde la clásica clasificación en tres categorías, transporte, portátil y estacionario, hasta otras aplicaciones que van en aumento debido a la mejora progresiva de esta tecnología. Prueba de ello son las inmensas inversiones dirigidas al desarrollo de esta tecnología para hacerla comercialmente competitiva en países como EUA, Japón, Alemania y otros países europeos a la vanguardia mundial en el desarrollo de las pilas de combustible.

## **4. PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEM)**

### **4.1. DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM**

Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEM), también llamadas pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño, si se las compara con otras pilas. Usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Necesitan hidrógeno y oxígeno, y no requieren el uso de fluidos corrosivos como otras pilas de combustible. Normalmente usan hidrógeno puro como combustible almacenado en depósitos o convertidores incorporados.

Las pilas PEM operan a temperaturas relativamente bajas, 80°C, lo que permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento, lo cual representa una ventaja, ya que supone menor desgaste entre los componentes del sistema, y por tanto, aumenta la duración del mismo. Sin embargo, el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación por CO, por lo que es necesario utilizar un reactor adicional para reducir el nivel de CO en el gas combustible si no es completamente puro. Este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un combustible de alcohol o de hidrocarburos. Actualmente se está estudiando reemplazar estos catalizadores por los de platino/rutenio, que presentan más resistencia a la contaminación por CO.

Las pilas PEM se usan fundamentalmente para aplicaciones en el transporte e instalaciones estacionarias. Debido a su rapidez para el arranque, baja sensibilidad a la orientación, y su relación favorable entre peso y energía producida, las pilas de combustible PEM son especialmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros como por ejemplo coches y autobuses.

### **4.2. COMPONENTES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM**

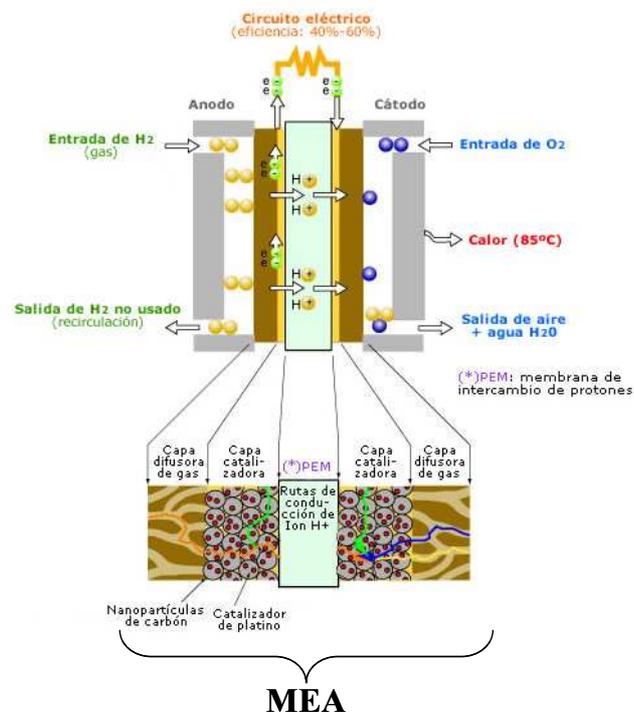
Para entender el comportamiento estacionario y dinámico de una celda de combustible tipo PEM, es necesario conocer el funcionamiento y la estructura física de la misma. Los principales factores que determinan el funcionamiento de una celda de combustible son la

cinética de las reacciones electroquímicas, la conductividad de la membrana y las propiedades de transporte en las capas del catalizador y de difusión [38].

La Figura I.9 muestra esquemáticamente una celda de combustible tipo PEM y sus componentes: el canal de gas del ánodo, la capa de difusión del ánodo, la capa de catalizador del ánodo, la membrana polimérica, la capa de catalizador del cátodo, la capa de difusión del cátodo y el canal de gas del cátodo [39].

El oxígeno alimenta el canal del cátodo, mientras que el hidrógeno se suministra al canal del ánodo. Las reacciones de oxidación del hidrógeno y de reducción del oxígeno sólo ocurren en las capas activas del catalizador donde los catalizadores Pt/C se entremezclan uniformemente como el ionómero modificado.

La parte más importante de una celda de combustible tipo PEM es el montaje o ensamblaje membrana-electrodo MEA (Membrane Electrode Assembly) [6, 40]. En la Figura I.9 se puede observar también un esquema detallado del MEA. A continuación se explican con detalle cada uno de los componentes del MEA.



**Figura I.9:** Esquema interno de una celda de combustible tipo PEM y del MEA (Membrane Electrode Assembly, Montaje Membrana Electrodo).

#### **4.2.1. Membrana de intercambio de protones, electrolito**

La membrana de intercambio protónico, la cual separara el ánodo del cátodo, sólo permite el transporte de protones y de moléculas de agua. Interesa una membrana muy fina para minimizar la resistencia y favorecer el flujo de protones. El movimiento de los electrones en el carbono de la capa del catalizador y de los iones en la membrana viene gobernado por la diferencia de potencial que se produce como consecuencia de la reacción redox; en consecuencia la corriente iónica se convierte en corriente electrónica dependiendo de la relación entre la concentración de reactivo y el potencial a través de la interfase del electrolito [25].

Los requisitos que debe reunir la membrana polimérica para poder ser utilizada como electrolito son los siguientes:

- Conductividad protónica alta.
- Estabilidad.
- Impermeable a los gases de reacción, ya que si se deja que el hidrógeno y el oxígeno se pongan en contacto directo con un catalizador como el platino, se producirá la combustión, ya que está asegurada la reacción exotérmica violenta.
- Resistencia mecánica.
- Humidificación que además de ser un requisito puede llegar a ser un inconveniente.

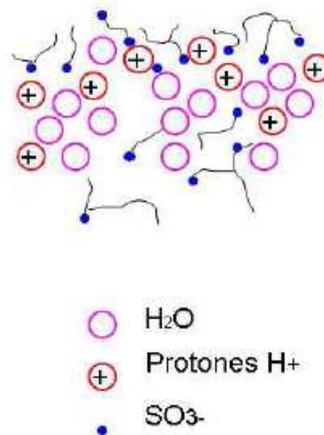
Los materiales que se suelen utilizar para este tipo de membranas son polímeros perfluorinados con cadenas terminales con grupos sulfónicos (ácido sulfónico y perfluorosulfónico), que son los responsables de que pueda viajar el protón a través de la membrana de un compartimiento a otro. Existen varios compuestos comerciales como el Nafión<sup>®</sup>, Flemión<sup>®</sup> y Raymion<sup>®</sup>, de estos tres el más utilizado es el Nafión<sup>®</sup> [17, 41-43], que posee una alta conductividad de protones cuando está bien humidificado, siendo un excelente aislante electrónico [44]. Dentro de la membrana no hay ninguna reacción química. La membrana es eléctricamente neutra, lo que implica que la carga total de los protones es igual a la carga total negativa de los grupos sulfonato del polímero.

El Nafion<sup>®</sup> es un polímero de ácido sulfónico perfluorado que fue desarrollado por Dupont de Nemours en 1962 [25] y tiene una estructura similar al Teflón (PTFE), Las moléculas ácidas

están fijas al polímero, pero los protones en estos grupos ácidos son libres para migrar a través de la membrana. Como el electrolito es un polímero sólido, no hay problemas de pérdidas [37, 45].

Como consecuencia de la presencia de los iones  $\text{SO}_3^-$  y de los  $\text{H}^+$ , se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, de manera que se forman una serie de agrupaciones dentro del material. El ácido sulfónico es fuertemente hidrófilo, encontrándose a su vez dentro de una estructura hidrófoba como es el Teflón.

La región hidrófila localizada alrededor de los agregados de cadenas laterales sulfonadas puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que dentro de estas regiones hidratadas los protones son débilmente atraídos por los grupos  $\text{SO}_3^-$ , y gracias a ellos son capaces de desplazarse. Esta morfología de microbases separadas está esquematizada en la Figura I.10.



**Figura I.10:** Circulación de los protones a través de la membrana de Nafión<sup>®</sup>.

Por lo tanto, puede resumirse que el Nafión<sup>®</sup> es un material con alta resistencia mecánica y química, y que puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que permite a los protones moverse dentro de él con cierto grado de libertad. Sin embargo, la conductividad iónica del Nafión<sup>®</sup> aumenta a medida que lo hace la humedad relativa, pero no así con el incremento de la temperatura, ya que éste se ve incapaz de retener agua a temperaturas superiores a los 80°C.

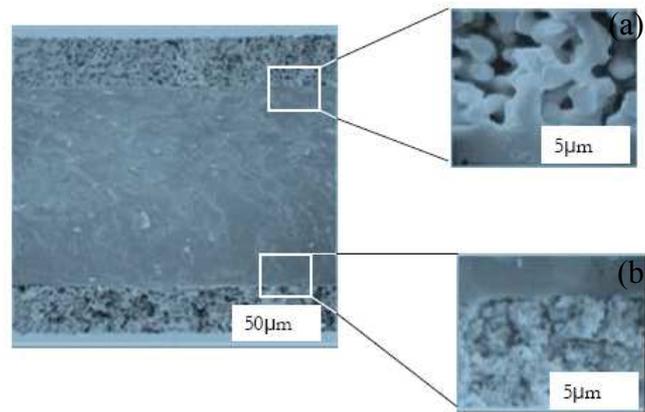
A pesar de que la membrana (electrolito) debería ser impermeable a los electrones, algunos de ellos consiguen atravesarla, evitando así recorrer el circuito externo que es lo que interesa. Asimismo, el hidrógeno utilizado como combustible tiene una enorme tendencia a filtrarse a través de la membrana, ya que se trata de una molécula muy pequeña, por lo que éste

también tiende a atravesar la membrana polimérica. De este modo, tanto los electrones como las moléculas de combustible pueden atravesar el Nafión<sup>®</sup> y llegar al cátodo, con lo que reaccionarían con el oxígeno allí presente sin producir ningún tipo de corriente eléctrica. La consecuencia más inmediata de todo esto es que la tensión de cada celda a circuito abierto es inferior a la esperada, y ésta consumirá combustible sin estar produciendo electricidad. A este fenómeno se le denomina “*crossover*” o corrientes internas. La variación de las condiciones ambientales provocará cambios en la humedad del electrolito, lo que favorecerá o dificultará las corrientes internas y repercutirá en las oscilaciones de tensión a circuito abierto, afectando así al rendimiento final.

#### **4.2.2. Electrodo**

Cada uno de los electrodos porosos está constituido por una capa de difusión de gas, compuesta por papel o tela de carbono, polvo de carbón y PTFE que es hidrofóbico y sirve como fase permeable del gas y una capa de catalizador constituida por un electrocatalizador de platino sobre carbono, conductor de electrones, de elevada área superficial [39]. El carbono es empleado como material de soporte del platino porque no reacciona con los metales nobles y en las condiciones de operación de la celda proporciona una buena conductividad de electrones. El platino sirve como electrocatalizador, aumentando la velocidad de las reacciones electroquímicas (oxidación/reducción) para un área de superficie dada. El carbono también es algo hidrofóbico dependiendo de las características superficiales del material. La estructura compuesta de PTFE y carbono, establece un elevado interfaz trifásico (reactivos, electrolito, catalizador) en el electrodo poroso.

Un electrodo poroso de difusión de gases tiene una estructura muy complicada que puede ser caracterizada a nivel microscópico. Es necesario un buen contacto entre los gases reactivos, el electrodo y el electrolito. Estrictamente hablando, no todos los poros contribuirán a la generación de energía eléctrica, dependerá de la estructura y tamaño de cada poro. En la Figura I.11 se puede ver una fotografía de microscopía electrónica con la estructura porosa de los electrodos [46].



**Figura I.11:** Fotografía de microscopía electrónica de la estructura porosa de los electrodos.

Los poros grandes de los electrodos (macroporos de 5-20 μm) que se pueden ver en la Figura I.11 (a), operan como conductos para los reactivos desde los canales de flujo hacia la capa de catalizador en la capa de difusión y previenen de inundaciones del electrodo mejorando las limitaciones de transporte de materia, mientras que los poros pequeños (microporos de 0.03-0.06 μm), que se pueden ver en la Figura I.11 (b), operan como conductos para el paso de agua [47]. Por otra parte, se han desarrollado electrodos cada vez más finos con los que se consiguen precios más bajos, una mejor utilización del catalizador y una mejora en el transporte de materia.

#### 4.2.2.1. Capa de catalizador

Las reacciones electroquímicas anódicas y catódicas tienen lugar en las capas del catalizador, éstas son unas capas muy finas del orden de micrómetros y están directamente unidas a la superficie de la membrana. El catalizador que se suele utilizar es platino, que es el elemento químico que tiene las mejores propiedades para llevar a cabo las reacciones electroquímicas de reducción del  $O_2$  y oxidación del  $H_2$ , incluso a bajas temperaturas. Una vez que el combustible, hidrógeno, atraviesa la capa de difusión de la pila y llega al ánodo, éste se encuentra con una capa basada en platino, el cual cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrógeno enlazados con dos átomos de platino. En este momento, cada átomo de hidrógeno libera un electrón para formar un ión  $H^+$ .

Una vez disociado el hidrógeno, los electrones son conducidos a través de un circuito externo para alimentar una carga, mientras que los protones atraviesan la membrana polimérica de Nafión<sup>®</sup> hasta llegar al cátodo, donde reaccionan con los electrones del circuito externo y el oxígeno para generar vapor de agua.

Otra de las propiedades del catalizador es que sean partículas lo más pequeñas posible, para facilitar que todo el platino que esté depositado esté disponible como centro activo para la reacción.

El área de cada celda determina la corriente máxima extraíble, de modo que una mayor superficie de electrodo en contacto con los gases reactantes facilitará la reacción e incrementará su velocidad. Este área no se limita al nivel macroscópico (largo y ancho de la placa de electrodo), sino a la superficie microscópica que puede ser miles de veces mayor dada la necesidad de que el electrodo sea poroso para permitir el flujo de gas [48].

Por otro lado, es muy importante que haya conductividad electrónica para que puedan salir adecuadamente los electrones, y conductividad iónica, para que puedan viajar en sentido contrario los protones [17, 41, 49-51]. La capa catalítica es donde tiene lugar la transferencia de electrones y protones. En la Figura I.12 se muestra un esquema donde se puede ver como actúa el catalizador en la reacción y en la transferencia de protones y electrones.

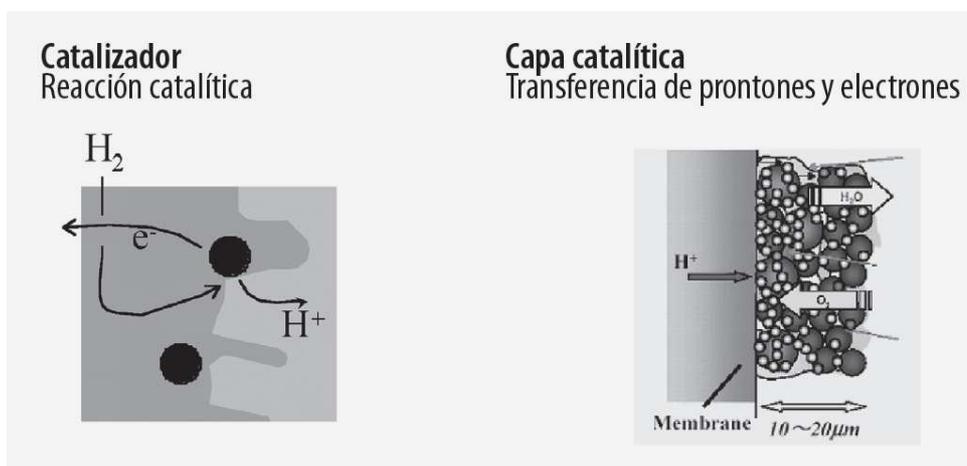


Figura I.12: Esquema del catalizador en la capa catalítica [17].

#### 4.2.2.2. Capa de Difusión

Las capas de difusión a ambos lados de la membrana PEM están formadas por tela o papel de carbono con Teflón, para impedir el transporte de gases reactivos [50]. Proporcionan un buen contacto eléctrico con las capas de catalizador a través de toda la superficie y las placas monopolares o bipolares en el caso de un stack proporcionando una baja resistencia de conexión,

además de distribuir uniformemente los reactantes a las capas de los catalizadores para evitar pérdidas debidas a la polarización por concentración.

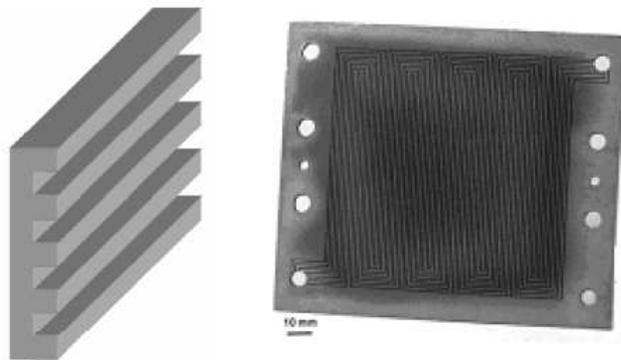
El material es altamente poroso, debe tener una buena conductividad tanto térmica como eléctrica, ser lo suficientemente rígido para mantener el MEA y a la vez lo suficientemente flexible como para tener un buen contacto eléctrico y con un polímero hidrofóbico como el PTFE [49, 52] .

#### **4.2.3. Canales de gases**

El montaje o unión membrana-electrodo, MEA, es prensado por dos placas conductoras conteniendo canales por los que fluyen los gases reactantes para entrar o salir de la celda.

#### **4.2.4. Placas colectoras de corriente**

Generalmente, los canales de gases están unidos a unas placas colectoras (bipolares o monopolares). Un ejemplo de las placas colectoras más utilizadas se puede ver en la Figura I.13.



**Figura I.13:** Estructura básica de una placa bipolar (izq), y ejemplo real de placa de material compuesto carbono-carbono (dcha) [53].

Estas placas tienen varias funciones en una pila de combustible [41, 43]. A través de ellas se conectan las celdas eléctricamente en serie, por ello deben ser buenas conductoras eléctricas. Además, tienen las siguientes funciones:

- Separan los gases de las celdas adyacentes, por lo que deben ser impermeables a los gases.

- Dan la estructura y soporte a la pila de combustible, tienen que tener un tamaño adecuado y ser ligeras.
- A través de ellas pasan los gases desde los conductos hasta los electrodos, por tanto, deben ser químicamente estables en la atmósfera reductora y oxidante, porque sirven tanto para el compartimento anódico como para el catódico, y ambos están en contacto con hidrógeno y oxígeno respectivamente.
- Adecuada canalización para gases y para líquidos, para evacuar el agua que se está formando y que tiene que salir de la celda.
- Buena resistencia mecánica.
- Conductividad térmica, porque en la celda de combustible se produce una reacción exotérmica, y se está produciendo un calor que hay que evacuar.
- Han de ser delgadas, para minimizar el volumen y ligeras, para minimizar el peso. Cualquier pequeña reducción en volumen o peso es una ganancia definitiva en la eficiencia final del sistema.

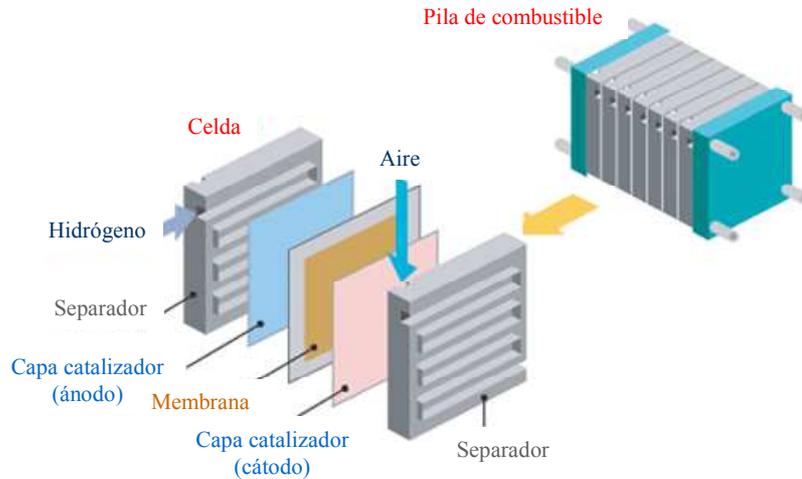
La finalidad de estas placas es transferir la corriente eléctrica entre celdas individuales en el caso de un stack o directamente al consumidor de corriente en el caso de una celda individual, además de facilitar el enfriamiento en las pilas de combustible. También canalizan los gases desde los conductos externos hasta los electrodos. Se tiene que facilitar que los gases que se están alimentando, tanto el combustible como el oxidante, lleguen convenientemente a la capa catalítica del electrodo, para que la reacción tenga lugar y para que se utilice la mayor cantidad posible de combustible.

Las placas colectoras son un medio no poroso con buena conductividad eléctrica y térmica. Los materiales más utilizados son el grafito no poroso, materiales metálicos y polímeros conductores como el polipirrol [17, 41, 54].

## **5. CONFIGURACIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM**

Una pila de combustible consiste en multitud de celdas individuales, en las cuales el cátodo está conectado eléctricamente con el ánodo de la celda contigua tal como se observa en la Figura I.14. De esta forma pasa la misma cantidad de corriente a través de cada celda. Hay que tener en cuenta, que el circuito eléctrico se cierra con la corriente de electrones que pasa a través

de las partes sólidas de la pila de combustible y la corriente de iones que pasa a través del electrolito con las reacciones electroquímicas que ocurren en las interfaces.



**Figura I.14:** Unión de celdas elementales mediante placas bipolares de doble canalización, pila de combustible o stack.

Los aspectos más importantes a tener en cuenta en el diseño de un stack son los siguientes:

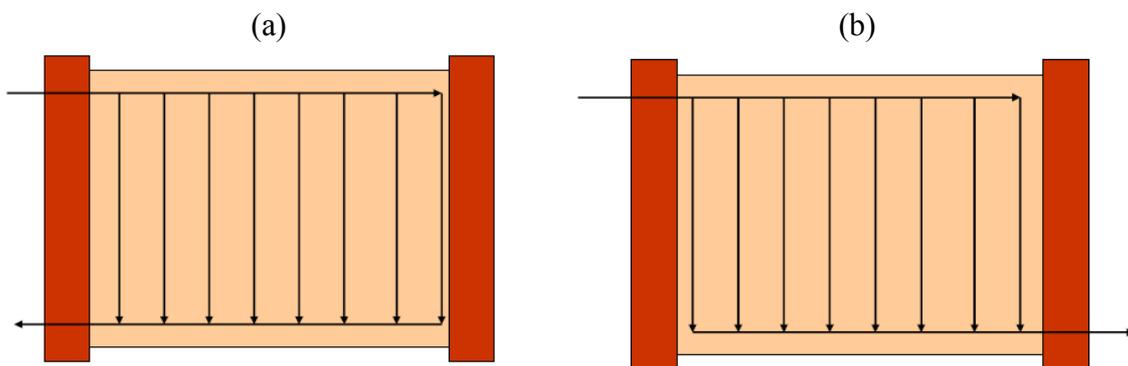
- Distribución uniforme de los gases dentro de cada celda.
- Mantenimiento de la temperatura requerida en cada celda.
- Mínimas pérdidas de resistividad debido a la elección de los materiales y la configuración.
- Que no existan fugas de los gases entre las celdas o al exterior.
- Robustez mecánica para soportar presiones internas, fuerzas externas, golpes o vibraciones.

### 5.1. DIFERENTES CONFIGURACIONES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE

Es muy importante que la cantidad de gas que pasa por cada celda sea la misma, ya que una distribución desigual del caudal de gases en las placas bipolares podría producir un funcionamiento diferente de cada celda. Esta uniformidad de distribución de caudales de gases, se consigue con la alimentación de los mismos a las celdas en paralelo mediante colectores múltiples que pueden ser externos o internos [54, 55].

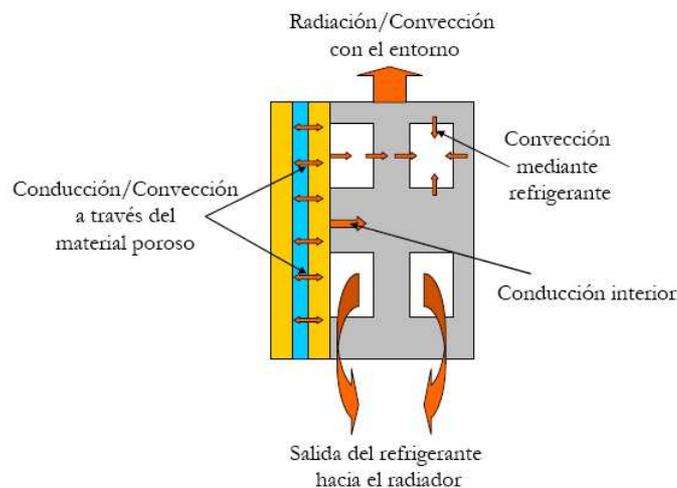
Existen dos configuraciones para distribuir los gases reactantes a cada celda de la pila de combustible, las cuales se muestran de forma esquemática en la Figura I.15.

- Forma “U”, también llamado “Flujo Inverso”, Figura I.15 (a). El gas entrante circula en sentido contrario al del gas saliente.
- Forma en “Z”, también llamado “Flujo en Paralelo”, Figura I.15 (b). El gas entrante circula en el mismo sentido que el gas saliente.



**Figura I.15:** Configuración en (a) Flujo Inverso, “U” y (b) Flujo Paralelo, “Z”

El calor que se genera como resultado de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el interior de cada celda debe ser evacuado para mantener al sistema a temperatura constante. Parte de este calor se disipa en el entorno mediante convección natural y radiación, mientras que otra parte se extrae mediante conducción, usando para ello un sistema de refrigeración forzado cuyo esquema se representa en la Figura I.16 [54].



**Figura I.16:** Esquema de los movimientos del calor a través de una celda.

La temperatura de las pilas de combustible no es nunca uniforme, sino que varía desde la entrada hasta la salida, entre el interior y el exterior o incluso entre el ánodo y cátodo. Para medir la temperatura se suele tomar como referencia la superficie del stack, la temperatura del aire que sale de él o la del líquido refrigerante [56].

## **5.2. HUMIDIFICACIÓN DE LA PILA DE COMBUSTIBLE**

La correcta humidificación de la membrana es muy importante para el funcionamiento de una pila de combustible. Lo ideal sería que la pila de combustible fuese capaz de funcionar sin necesidad de aporte externo de humedad, pero generalmente el agua que se produce en el cátodo no es suficiente para mantener la membrana bien hidratada, sobre todo cuando se trabaja con pilas de combustible de gran tamaño, por tanto, es necesario aportar humidificación externa. Existen varios métodos para humidificar una pila de combustible:

### ***5.2.1. Método de funcionamiento en “seco”***

En este método se hace circular el hidrógeno y el aire en sentidos opuestos a lo largo de todo el MEA. El flujo de agua que circula desde el ánodo hasta el cátodo es el mismo en todo el sistema, al igual que el arrastre electro-osmótico, y depende de la densidad de corriente. La difusión inversa varía, pero se compensa con la circulación de los gases, capaces de retener más cantidad de agua [57]. Este método sólo es apropiado para dispositivos de pequeña potencia, en las pilas de mayor tamaño se necesita humidificación externa.

### ***5.2.2. Método de burbujeo en agua a temperatura controlada***

Este método se suele utilizar en sistemas para investigación en el laboratorio. En este sistema, los gases reactantes están siempre humedecidos. Este método es inviable para utilizarlo en generadores grandes fuera de un laboratorio.

### ***5.2.3. Método de “Inyección Directa”***

Mediante este método se inyecta agua en forma de spray, lo cual garantiza la humedad de los gases y facilita la refrigeración del sistema, pero adolece del problema de la pureza del agua.

El agua utilizada debe ser lo más pura posible, ya que los contaminantes que pudiera contener reducen la eficiencia de la pila de combustible. En estos casos se refrigera el vapor de agua que se genera en el cátodo, para después reintroducirlo en el sistema [57].

#### **5.2.4. Método de “Autohumidificación”**

En este sistema descrito por Watanbe [58], el electrolito está diseñado de tal manera que no sólo es capaz de retener al agua, sino de producirla. Se puede incrementar la capacidad de la membrana polimérica para almacenar agua impregnándola de óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) o de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que son materiales hidrófilos. También se impregnan finísimas partículas de platino en la membrana, de manera que las pequeñas cantidades de hidrógeno y oxígeno que logran atravesar la membrana, reaccionan entre ellas y producen más agua.

## **6. TERMODINÁMICA Y ELECTROQUÍMICA DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM**

### **6.1. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS**

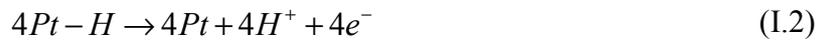
Las reacciones electroquímicas de una pila de combustible tienen lugar en la capa de catalizador de los electrodos [59]. El platino y sus aleaciones son los electrocatalizadores más adecuados para oxidar al hidrógeno y reducir al oxígeno. Cuando el hidrógeno se obtiene por reformado de hidrocarburos, el contenido de CO en el hidrógeno debe ser inferior a 10 ppm antes de entrar en el ánodo porque los electrocatalizadores de Pt puro se envenenan por CO. Diversas aleaciones pueden solucionar este problema, por ejemplo la aleación con Ru es la más utilizada; otras aleaciones estudiadas son con Sn, Mo y Pd [60].

En el **ánodo** se produce la oxidación del hidrógeno, el gas alcanza la zona del catalizador de Pt después de atravesar la capa de difusión y se oxida dando lugar a electrones que no pueden atravesar la membrana y que fluyen del ánodo al cátodo a través de un circuito eléctrico externo creando la corriente útil. También se forman protones que se desplazan dirigidos por el campo eléctrico hacia la membrana polimérica.

Las etapas para la oxidación del hidrógeno en una celda PEM son:

1. Difusión del hidrógeno a través de la capa de difusión.
2. Difusión del hidrógeno hacia los sitios del electrocatalizador, en la interfase membrana-electrodo.
3. Reacción electroquímica  $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$  en la interfase.

El mecanismo de oxidación del hidrógeno y la correspondiente transferencia de electrones viene dado por las siguientes reacciones [37]:



siendo la primera etapa controlada por el platino. Como combustibles, la oxidación del hidrógeno es más rápida que por ejemplo la del metanol, porque en el metanol deben ser intercambiados  $6e^-$  para la oxidación completa, y además, la cinética es más lenta como resultado de la formación de compuestos intermedios en su oxidación [51, 61].

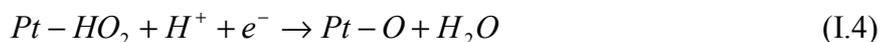
4. Transporte de los protones a través de la membrana, hacia el cátodo.

En el **cátodo**, el oxígeno reacciona con los protones procedentes de la membrana y con los electrones que llegan desde el circuito externo en el catalizador de Pt formando moléculas de agua y desprendiendo calor [62, 63]. Las etapas para la reducción del oxígeno en una celda PEM son [64]:

1. Difusión del oxígeno a través de la capa de difusión.
2. Difusión del oxígeno hacia los sitios del electrocatalizador, interfase membrana-electrodo.
3. Transporte de  $H^+$ .
4. Reacción electroquímica  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  en la interfase.

La reducción del oxígeno es mucho más compleja que la oxidación del hidrógeno debido al fuerte enlace O-O y a la formación de especies altamente estables como Pt-O. Además, la

reacción de transferencia es de cuatro electrones y es posible la formación de una especie parcialmente oxidada ( $H_2O_2$ ). Se han considerado cuatro etapas intermedias:



5. Transporte del agua formada.

## 6.2. TERMODINÁMICA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

La reacción global que tiene lugar en una pila de combustible tipo PEM, teniendo en cuenta las etapas enumeradas anteriormente, es la reacción de combustión del hidrógeno. Esta combustión es un proceso exotérmico, lo cual implica que haya producción de energía [41, 55, 65]:



Teniendo en cuenta que la entalpía de formación del agua líquida a 25°C es -286 kJ/mol y que el calor de formación de los elementos por definición es cero, el calor desprendido en la reacción de combustión del hidrógeno es 286 kJ/mol para esa temperatura y a 1 atm de presión.

### 6.2.1. Poder calorífico superior e inferior del hidrógeno

La entalpía de la reacción de combustión del hidrógeno, 286 kJ/mol, es el valor del poder calorífico superior del hidrógeno (Higher Heating Value, HHV). Éste es el calor que se desprende cuando tiene lugar la combustión completa de 1 mol de hidrógeno, a 25°C y 1 atm de presión. Sin embargo, si el hidrógeno reacciona con exceso de oxígeno y se deja enfriar por debajo de 25°C, el producto de la reacción es agua en forma de vapor mezclado con oxígeno o nitrógeno si se utiliza aire. En este caso, el calor que se desprende de esta reacción es 241 kJ/mol, que es conocido como el poder calorífico inferior del hidrógeno (Lower Heating Value,

HLV). Para el caso de las pilas de combustible se suele utilizar casi siempre el HHV para cálculos de eficiencia, ya que se utiliza como medida de la energía entrante, en otras palabras, viene a ser la cantidad máxima de energía que se puede extraer del hidrógeno [41, 65, 66]. La diferencia entre el poder calorífico superior e inferior del hidrógeno es 45 kJ/mol, que es el calor latente de evaporación del agua.

### 6.2.2. Trabajo eléctrico teórico

El poder calorífico superior del hidrógeno es utilizado como medida de la energía de una pila de combustible. Este valor representa la máxima cantidad de energía que se puede extraer del hidrógeno. Sin embargo, no toda la energía que entra en una pila de combustible puede ser convertida en electricidad. De acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica, en todas las reacciones químicas se produce entropía, la cual hace que una cantidad del poder calorífico superior del hidrógeno no sea convertida en electricidad o trabajo eléctrico. La cantidad de entalpía de reacción o poder calorífico superior del hidrógeno que puede ser convertida a electricidad en una pila de combustible, corresponde con el valor de la energía libre de Gibbs, y viene dada por la siguiente ecuación [65]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.8)$$

Por tanto, la máxima cantidad de energía eléctrica generada en una pila de combustible corresponde con la energía libre de Gibbs:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (I.9)$$

En la Tabla I.3 se recogen los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación del hidrógeno, cuando tiene lugar la producción de agua en forma líquida y gaseosa.

**Tabla I.3:** Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación del hidrógeno [65].

	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol·K)	$\Delta G$ (kJ/mol)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(l)$	-286.02	-0.1633	-237.34
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$	-241.98	-0.0444	-228.74

### 6.2.3. Potencial teórico de una pila de combustible

En general, el trabajo eléctrico viene dado por el producto entre la carga y el potencial:

$$W_{el} = q \cdot E \quad (I.10)$$

donde  $W_{el}$  es el trabajo eléctrico (J/mol),  $q$  es la carga (Culombios/mol) y  $E$  es el potencial (Voltios).

La carga total que es transformada en la reacción que tiene lugar en una pila de combustible por mol de hidrógeno consumido es la siguiente:

$$q = n \cdot N_{Avg} \cdot q_{el} \quad (I.11)$$

donde  $n$  es el número de electrones por molécula de hidrógeno, 2,  $N_{Avg}$  el número de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol) y  $q_{el}$  es la carga de un electrón ( $1.602 \cdot 10^{-19}$ ) Culombios/electrón. El producto entre el número de Avogadro y la carga de un electrón es conocido como la constante de Faraday y tiene el valor de 96485 Culombios/electrón mol.

Por tanto, teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores, el trabajo eléctrico se puede definir como:

$$W_{el} = n \cdot F \cdot E \quad (I.12)$$

Por tanto, teniendo en cuenta las ecuaciones (I.9), (I.11) y (I.12), el potencial reversible en condiciones estándar de una reacción electroquímica se define como:

$$E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (\text{I.13})$$

Sustituyendo los valores de las condiciones estándar para la reacción de combustión del hidrógeno queda:

$$E_o^0 = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} = \frac{237400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(2 \cdot 96487) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}} = 1.229 \text{ V}$$

que es el potencial reversible (ideal) que proporcionaría una celda de combustible de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Por otra parte, la ecuación de Nerst se utiliza para calcular el potencial reversible en condiciones no estándar. La ecuación de Nernst específica para la celda H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> basada en las reacciones de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno viene dada por:

$$E_{Nerst} = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[ p_{H_2}^* \cdot (p_{O_2}^*)^{0.5} \right] \quad (\text{I.14})$$

donde E<sup>0</sup>, representa el potencial de referencia por unidad de actividad, y los términos de presiones parciales corresponden a las concentraciones del hidrógeno y del oxígeno en la interfase. El potencial E<sup>0</sup> puede variar con la temperatura según la expresión (I.15) donde E<sub>o</sub><sup>0</sup> es dicho potencial en definido en condiciones estándar 298.15 K y 1 atm, 1.229V [67, 68]:

$$E^0 = E_o^0 + (T - T_0) \cdot \left( \frac{\Delta S^0}{n \cdot F} \right) \quad (\text{I.15})$$

donde T<sub>0</sub> es la temperatura en estado estándar (298.15 K) y ΔS<sup>0</sup> la variación de entropía en estado estándar. La entropía de una reacción química varía con la temperatura, sin embargo, para temperaturas bajas y pequeñas variaciones de temperatura como las que tienen lugar en una pila de combustible tipo PEM se puede considerar constante pudiendo utilizar el valor para las condiciones estándar [18]. Por tanto, el potencial de referencia varía directamente con la temperatura de la siguiente manera:

$$E^o = \delta_1 + \delta_2 \cdot T \quad (\text{I.16})$$

donde:

$$\delta_1 = 1.229V - \frac{298.15 \cdot \Delta S_0^o}{n \cdot F} \quad (\text{I.17})$$

$$\delta_2 = \frac{\Delta S_0^o}{n \cdot F} \quad (\text{I.18})$$

Utilizando valores bibliográficos de la entropía en condiciones estándar, la ecuación (I.14) puede quedar escrita de la siguiente manera [26]:

$$E_{Nerst} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} (T - 298.15) + 4.3085 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[ \ln(p_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(p_{O_2}^*) \right] \quad (\text{I.19})$$

La ecuación (I.19) proporciona el máximo potencial teórico que es capaz de proporcionar una celda de combustible. Sin embargo, existen una serie de pérdidas en el funcionamiento de una celda de combustible que hacen que el potencial que se alcanza sea inferior al teórico. Estas pérdidas están asociadas con la cinética de la reacción, a la caída óhmica y fenómenos de difusión y transferencia de materia.

### 6.3. POLARIZACIONES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE

Las curvas de polarización, en las que se representa la dependencia del potencial de una celda de combustible con la densidad de corriente y constituyen el principal indicador del funcionamiento de las celdas de combustible y exhiben la pérdida de potencial causada por procesos físicos y químicos. La contribución de cada uno de estos procesos es muy importante para entender el funcionamiento de la celda.

En la Figura I.17 se muestra la curva de potencial vs. densidad de corriente para una pila de combustible tipo PEM de H<sub>2</sub>, indicándose el potencial ideal reversible estándar (1.229 V) y las tres regiones en las que se divide la curva de polarización: la polarización por activación a bajas densidades de corriente debida a la resistencia a la reacción electrónica, la polarización

óhmica debida a la resistencia electrónica e iónica y las polarización por concentración a altas densidades de corriente causadas por limitaciones de transporte de materia. Todas estas polarizaciones causan pérdidas sobre el potencial reversible. En la Figura I.17 también se indican las contribuciones de la sobretensión del cátodo, del ánodo y de la membrana a la pérdida de potencial reversible.

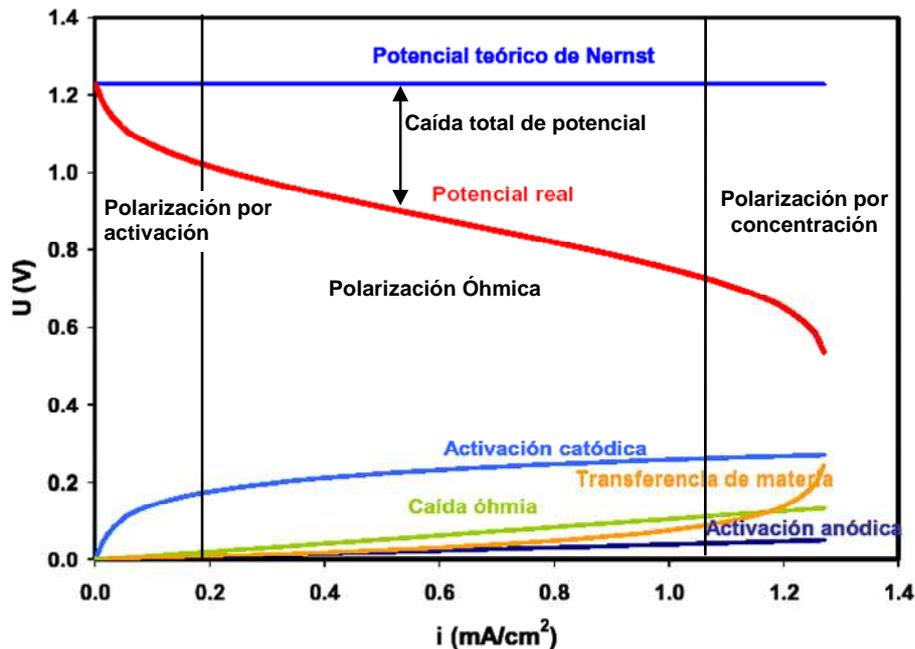


Figura I.17: Curva de polarización típica de una celda de combustible.

Para determinar el funcionamiento real de una celda de combustible, se deben considerar todas las contribuciones. A continuación se analizan como afectan las tres polarizaciones a las pérdidas sobre el potencial reversible.

### 6.3.1. Polarización por activación, $\eta_{act}$

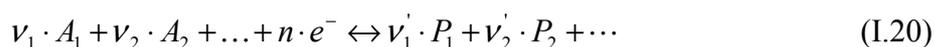
Toda reacción electroquímica implica transferencia de electrones entre un electrodo y una especie química; de hecho, éste es el fenómeno que diferencia las reacciones electroquímicas de las reacciones químicas ordinarias, ya que en éstas últimas se produce transferencia de carga directamente entre dos especies químicas, sin liberación de electrones [69, 70].

Las reacciones electroquímicas que se producen en una pila de combustible tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito. La transferencia de carga se produce entre los gases y un

electrodo. La existencia de electrones libres en la transferencia de carga, implica que los procesos electroquímicos son heterogéneos.

En un electrodo en condiciones de equilibrio, cuando no se genera ninguna corriente externa, ambas reacciones, oxidación y reducción ocurren a la misma velocidad. El alejamiento de las condiciones de equilibrio es inherente a los sistemas electroquímicos. La cinética de la reacción está relacionada con la fuerza inductora que lleva a la situación de no equilibrio, o lo que es lo mismo, con la sobretensión necesaria para hacer que la reacción heterogénea que tiene lugar en la superficie del electrodo tenga lugar a una velocidad apreciable [69, 70].

Si consideramos un mecanismo electroquímico general donde  $A_i$  son los reactivos,  $P_i$  los productos y  $\nu_i$  los coeficientes estequiométricos de la forma:



que se produce en la interfase electrodo/electrolito, la velocidad de esta reacción se puede definir de la misma forma que en cinética química heterogénea, con respecto a la unidad de superficie de electrodo,  $A_e$  de la forma:

$$r = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{R_{A_1}}{A_e} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{R_{A_2}}{A_e} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \cdot \frac{R_{P_1}}{A_e} = \frac{1}{\nu'_2} \cdot \frac{R_{P_2}}{A_e} \quad \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) \quad (\text{I.21})$$

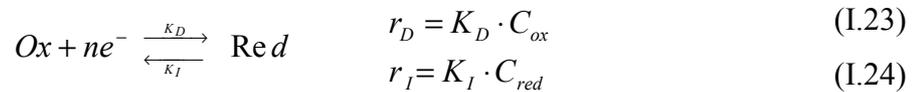
donde  $R_{xj}$ , representa la velocidad de producción molar del constituyente  $j$  (negativa para los reactivos y positiva para los productos). Si llamamos  $i$  ( $i = I/A_e$ ), a la densidad de corriente, se obtiene, teniendo en cuenta la Ley de Faraday:

$$r = \frac{|i|}{n_e \cdot F} \quad (\text{I.22})$$

La ecuación anterior muestra que la densidad de corriente es equivalente a la velocidad de reacción en un proceso electroquímico, por lo que normalmente se habla de densidad de corriente para hacer referencia a la velocidad de reacción.

La reacción electroquímica es la resultante de diversas etapas consecutivas cuya velocidad global viene determinada por la etapa más lenta. Generalmente intervienen procesos de difusión y migración, transferencia de carga, así como adsorción y desorción sobre la superficie del electrodo. En la pila de combustible las reacciones tienen lugar cuando la pila está funcionando y la corriente generada se consume en el circuito externo. Si no hay consumo de corriente, no hay densidad de corriente y por tanto, no se produce ninguna reacción.

Si se considera una reacción general y que el consumo de los gases va a ser proporcional a su concentración en la superficie del electrodo, las velocidades de las semirreacciones directa e inversa se definen de la siguiente manera:



$$r_I = K_I \cdot C_{red} \quad (I.24)$$

La velocidad de la reacción neta será la diferencia entre las velocidades de las dos semirreacciones:

$$r = K_D \cdot C_{ox} - K_I \cdot C_{red} \quad (I.25)$$

donde,  $K_D$  y  $K_I$  son los coeficientes cinéticos correspondientes a la reacción directa e inversa respectivamente,  $C_{ox}$  es la concentración de la especie oxidada y  $C_{red}$  es la concentración de la especie reducida.

Cada una de estas dos reacciones desprende y consume electrones. La corriente neta es la diferencia entre los electrones generados y consumidos, por lo que si se tienen en cuenta las ecuaciones (I.22) y (I.25), se obtiene:

$$i = n \cdot F \cdot (K_D \cdot C_{ox} - K_I \cdot C_{red}) \quad (I.26)$$

El coeficiente cinético,  $K$ , también depende de la energía de activación, según la *Ley de Arrhenius*:

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (I.27)$$

donde  $A$  está relacionada con la constante de Plank y de la constante de Boltzman.

Esta energía de activación está formada por un componente químico relacionando con el equilibrio químico,  $\Delta G^*$ , y otro eléctrico relacionado con el potencial,  $\Delta G_{\text{electrico}}$ , que se reparte entre las dos semirreacciones [70].

$$E_a = \Delta G^* - \Delta G_{\text{electrico}} \quad (I.28)$$

De toda la barrera energética que hay que superar para que tenga lugar la transferencia electrónica, una parte corresponde a la reacción de reducción y otra parte a la reacción de oxidación. Si se tiene en cuenta la ecuación (I.12) que relaciona  $\Delta G$  con el potencial,  $E$  y teniendo en cuenta la reacción (I.28), se puede definir la energía de activación para la reacción de reducción  $E_{a\_red}$  y la energía de activación para la reacción de oxidación  $E_{a\_ox}$  de la siguiente forma:

$$E_{a\_red} = \Delta G_{red}^* + \alpha_{red} \cdot n \cdot F \cdot E \quad (I.29)$$

$$E_{a\_ox} = \Delta G_{ox}^* - \alpha_{ox} \cdot n \cdot F \cdot E \quad (I.30)$$

donde  $\alpha_{red}$  y  $\alpha_{ox}$  son los coeficientes de transferencia de carga, el término  $\alpha_{red} \cdot n \cdot F \cdot E$  representa la fracción de la energía de activación correspondiente a la reacción de reducción y el término  $\alpha_{ox} \cdot n \cdot F \cdot E$  el correspondiente a la reacción de oxidación.

Si se sustituye la energía de activación de cada semirreacción en la ecuación (I.27), y agrupando los términos constantes, se obtiene que la velocidad de reacción para las reacciones de oxidación y de reducción son las siguientes, siendo  $K_{OD}$  y  $K_{OI}$  los coeficientes cinéticos de cada reacción en el equilibrio:

$$r_D = K_{OD} \cdot C_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{red} \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (I.31)$$

$$r_I = K_{0I} \cdot C_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{ox} \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (I.32)$$

Si se sustituyen las expresiones de la velocidad de reacción directa e inversa de las ecuaciones (I.31) y (I.32), en la ecuación (I.26), se obtiene que la densidad de corriente está relacionada con el potencial de electrodo a partir de la siguiente relación exponencial:

$$i = n \cdot F \cdot \left[ K_{0D} \cdot C_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{red} \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) - K_{0I} \cdot C_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{ox} \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \right] \quad (I.33)$$

En el equilibrio, la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa, por tanto, la densidad de corriente neta es igual a 0. La densidad correspondiente recibe el nombre de densidad de corriente de intercambio, y vale.

$$i_0 = n \cdot F \cdot K_{0D} \cdot C_{ox} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{red} \cdot n \cdot F \cdot E_{eq}}{R \cdot T}\right) = n \cdot F \cdot K_{0I} \cdot C_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{ox} \cdot n \cdot F \cdot E_{eq}}{R \cdot T}\right) \quad (I.34)$$

La densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ , es el valor común de las densidades de corriente de oxidación y de reducción cuando el sistema está en equilibrio, y es análoga a la constante de velocidad en una reacción química. A menos que la velocidad de reacción sea constante, la densidad de corriente de intercambio depende de la concentración, tal y como se puede ver en la ecuación (I.34). La diferencia entre el potencial de electrodo  $E$  y el potencial de equilibrio  $E_{eq}$  se denomina sobretensión de activación o fuerza impulsora de la reacción electroquímica y da lugar a la polarización por activación

$$\eta_{act} = E - E_{eq} \quad (I.35)$$

Si se combinan las ecuaciones (I.33), (I.34) y (I.35) se obtiene la ecuación de *Bulter-Volmer*, que es válida sólo cuando la etapa limitante es la transferencia de carga y no hay gradientes de concentración.

$$i = i_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{-\alpha_{red} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{ox} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (I.36)$$

Por tanto, la velocidad de reacción depende de dos parámetros cinéticos que son la densidad de corriente de intercambio  $i_0$ , y los coeficientes de transferencia de carga,  $\alpha_{red}$  y  $\alpha_{ox}$ , además de la fuerza impulsora  $\eta_{act}$ .

La ecuación de *Bulter-Volmer* se puede aplicar a las reacciones de oxidación del hidrógeno en el ánodo y de reducción del oxígeno en el cátodo de una pila de combustible, por tanto:

$$\text{ÁNODO} \quad i_a = i_{0a} \cdot \left[ \exp\left(\frac{-\alpha_{red,a} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act,a}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{ox,a} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act,a}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (I.37)$$

$$\text{CÁTODO} \quad i_c = i_{0c} \cdot \left[ \exp\left(\frac{-\alpha_{red,c} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act,c}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{ox,c} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act,c}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (I.38)$$

Para velocidades de reacción elevadas, cuando el sistema está lejos del equilibrio, la sobretensión o fuerza impulsora en el ánodo es positiva,  $\eta_{act,a} > 0$ , por lo que hace que el primer término de la ecuación de *Bulter-Volmer* en el ánodo se anule, por tanto, la densidad de corriente de oxidación es predominante y la ecuación (I.37) se reduce a:

$$i_a = -i_{0a} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{ox,a} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act,a}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (I.39)$$

Como se puede observar en la ecuación anterior, la densidad de corriente en el ánodo es negativa, lo cual implica que los electrones salen del electrodo ya que se trata de una reacción de oxidación.

De forma similar, en el cátodo, cuando la celda de combustible está en operación, la sobretensión es negativa,  $\eta_{act,c} < 0$ , el primer término de la ecuación de *Bulter-Volmer* en el

cátodo es mucho mayor que el segundo, lo cual implica que la densidad de corriente de reducción es predominante en la ecuación (I.38), quedando finalmente de la siguiente forma:

$$i_c = i_{0c} \cdot \left[ \exp\left(\frac{-\alpha_{red,c} \cdot F \cdot n \cdot \eta_{act,c}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (I.40)$$

En ambas ecuaciones  $n$  es el número de electrones que están implicados en la reacción. En el ánodo de la pila de combustible  $n = 2$  y en el cátodo  $n = 4$ . El producto entre el coeficiente de transferencia de carga y el número de electrones,  $n \cdot \alpha$ , tiene un valor próximo a 1 en ambos casos. Por tanto, el valor del coeficiente de transferencia de carga en el ánodo,  $\alpha_{ox,a}$ , que de aquí en adelante se denominará  $\alpha_a$  vale 0.5 y en el cátodo  $\alpha_{red,c}$ , que de aquí en adelante se denominará  $\alpha_c$  varía entre 0.1 y 0.5 [48]. En cualquier caso, para la mayoría de las reacciones electroquímicas resultan más que aceptables los valores de  $\alpha$  comprendidos entre 0.2 y 0.5. En algunos casos se considera el producto  $\alpha n$  en las ecuaciones anteriores.

Para valores elevados del valor absoluto de la sobretensión, aplicando logaritmos en la ecuación de la densidad de corriente catódica (I.40) se obtiene la siguiente expresión, denominada Ley de Tafel:

$$\eta_{act,c} = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha_c \cdot n \cdot T} \log \frac{i_0}{i_c} = b \cdot \log \frac{i_0}{i_c} \quad (I.41)$$

La pendiente de Tafel,  $b$ , representa para la reacción catódica el recubrimiento de  $O_2$  sobre la superficie de Pt, y es inversamente proporcional al coeficiente de transferencia de carga. El coeficiente de transferencia de carga es una medida de la influencia de la sobretensión de activación en la reacción. Un incremento del coeficiente de transferencia de carga implica un aumento en la producción de corriente, siendo función de las condiciones de operación, como la temperatura, la presión y la reacción concreta que se trate.

Por otra parte, para la reacción anódica, la densidad de corriente de intercambio es mucho mayor que la correspondiente a la reacción catódica lo que contribuye a que el cátodo sea el electrodo limitante en el funcionamiento de la celda. Así pues, en el cátodo está la principal contribución a la pérdida de potencial. Esto es debido tanto a la lenta cinética de reducción del

oxígeno como a la excelente cinética de oxidación del H<sub>2</sub>, a la alta permeabilidad del H<sub>2</sub> y a las limitaciones de transferencia de materia impuestas por el agua líquida generada y por arrastre electro-osmótico. En consecuencia, tienen lugar altas caídas de potencial en la región de bajas densidades de corriente.

La densidad de corriente de intercambio en el cátodo viene dada por la siguiente expresión:

$$i_{0,c} = n \cdot F \cdot A \cdot k_c^0 \left[ \exp\left(\frac{-\Delta G_e}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{O_2}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{H^+}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{H_2O}^*)^{\alpha_c} \right] \quad (I.42)$$

donde  $n$  es el número de electrones que intervienen en la reacción por mol de componente en la etapa que controla la reacción,  $A$  es el área donde tiene lugar la reacción,  $k_c^0$  es la constante cinética de la reacción catódica y  $\Delta G_e$  es la energía de activación de la reacción.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (I.41) y (I.42), la sobretensión catódica puede expresarse de la siguiente manera:

$$\eta_{act,c} = \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot F \cdot n} \left\{ \ln \left[ n \cdot F \cdot A \cdot k_c^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_e}{R \cdot T}\right) (C_{O_2}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{H^+}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{H_2O}^*)^{\alpha_c} \right] - \ln i \right\} \quad (I.43)$$

donde la concentración de los protones en la membrana,  $C_{H^+}^*$  depende del contenido en agua.

La ley de neutralidad de la membrana viene fijada por la siguiente ecuación:

$$z_m \cdot c_m + \sum_i z_i \cdot c_i = 0 \quad (I.44)$$

donde  $z_m \cdot c_m$  representa la carga total de la membrana y  $\sum_i z_i \cdot c_i$  es la carga total de las especies móviles en el electrolito, H<sup>+</sup>. Puesto que los protones y los iones de ácido sulfónico son las únicas especies cargadas,  $z_m$  y  $z_i$  son valores constantes, +1 y -1 respectivamente, por lo que:

$$c_m = c_i \quad (\text{I.45})$$

La zona de la membrana que se encuentra más próxima al cátodo se encuentra siempre bien hidratada, por tanto, la concentración de protones es baja, mientras que en la zona de la membrana que se encuentra más próxima al ánodo hay una alta concentración de protones. Se puede considerar que la concentración de agua es constante en la interfase membrana/cátodo, por tanto, la concentración de protones que aparece en la ecuación (I.43), también se puede considerar constante al igual que los términos  $k^0$ ,  $A$ ,  $n$ ,  $F$ ,  $R$ ,  $\Delta G_e$  y  $\alpha_c$ . Las únicas variables que quedan son la concentración de oxígeno en la interfase, la densidad de corriente y la temperatura. Si se agrupan los términos constantes, la ecuación (I.43) se puede expresar de la siguiente manera [67, 71, 72]:

$$\eta_{act,c} = \xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(i) \quad (\text{I.46})$$

donde las constantes  $\xi_i$  vienen definidas por:

$$\xi_1 = \frac{(-\Delta G_e)}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \quad (\text{I.47})$$

$$\xi_2 = \frac{R}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \ln[n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot (C_{H^+}^*)^{1-\alpha_c} \cdot (C_{H_2O}^*)^{\alpha_c}] \quad (\text{I.48})$$

$$\xi_3 = \frac{R}{\alpha_c \cdot n \cdot F} (1 - \alpha_c) \quad (\text{I.49})$$

$$\xi_4 = -\frac{R}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \quad (\text{I.50})$$

Si se repite el mismo procedimiento en el ánodo, suponiendo que también se cumple la Ley de Tafel, se obtiene la siguiente ecuación

$$\eta_{act,a} = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha_a \cdot n \cdot T} \log \frac{i_0}{i_a} \quad (\text{I.51})$$

En el ánodo, la reacción se encuentra controlada por la quimisorción del hidrógeno, por tanto la densidad de corriente de intercambio se puede expresar de la siguiente forma [67]:

$$i_{0,a} = 4 \cdot F \cdot A \cdot k_a^0 \exp\left(\frac{-(\Delta G_{ec} - 0.5\Delta G_c)}{R \cdot T}\right) \cdot C_{H_2}^* \cdot \exp\left(\frac{-0.5\Delta G_c}{R \cdot T}\right) \quad (I.52)$$

donde  $\Delta G_{ec}$  es la energía libre de activación de quimisorción,  $\Delta G_c$  es la energía libre de quimisorción para el estado gaseoso,  $k_a^0$ , es la constante de velocidad de la reacción anódica,  $C_{H_2}^*$  es la concentración de hidrógeno en fase líquida en la interfase membrana/gas de la parte anódica. Por lo tanto la sobretensión anódica de activación se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{act,a} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \left\{ \ln \left[ 4 \cdot F \cdot A \cdot k_a^0 \exp\left(\frac{-(\Delta G_{ec} - 0.5\Delta G_c)}{R \cdot T}\right) \cdot C_{H_2}^* \cdot \exp\left(\frac{-0.5\Delta G_c}{R \cdot T}\right) \right] - \ln(i) \right\} \quad (I.53)$$

La sobretensión total de activación es la suma de la sobretensión anódica y catódica. Si se agrupan los términos constantes, se obtiene la siguiente expresión para la sobretensión total de activación [67, 71, 73-79]:

$$\eta_{act} = \eta_{act,a} + \eta_{act,c} = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot [\ln(C_{O_2}^*)] + \beta_4 \cdot T \cdot [\ln(i)] \quad (I.54)$$

donde las constantes  $\beta_i$  valen:

$$\beta_1 = \frac{(-\Delta G_e)}{\alpha_c \cdot n \cdot F} + \frac{(-\Delta G_{ec})}{2 \cdot F} \quad (I.55)$$

$$\beta_2 = \frac{R}{\alpha_c \cdot F \cdot n} \ln \left[ n \cdot F \cdot A \cdot k_c^0 \cdot (C_{H^+}^*)^{(1-\alpha_c)} (C_{H_2O}^*)^{\alpha_c} \right] + \frac{R}{2 \cdot F} \ln \left[ 4 \cdot F \cdot A \cdot k_a^0 \cdot C_{H_2}^* \right] \quad (I.56)$$

$$\beta_3 = \frac{R(1-\alpha_c)}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \quad (I.57)$$

$$\beta_4 = - \left( \frac{R}{2 \cdot F} + \frac{R}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \right) \quad (I.58)$$

Por otro lado, el valor de la concentración de oxígeno en la interfase,  $C_{O_2}^*$ , se puede calcular a partir de la Ley de Henry [73, 74, 77, 80]:

$$C_{O_2}^* = \frac{p_{O_2}^*}{5.08 \cdot 10^6 \cdot \exp(-498/T)} \quad (I.59)$$

donde  $p_{O_2}^*$  es la presión parcial del oxígeno y el valor de la constante de Henry para dicho gas es  $5.08 \cdot 10^6$  bar.

Las pérdidas por activación se producen tanto en el ánodo como en el cátodo de la pila, pero la reducción del oxígeno requiere superar unas barreras energéticas más elevadas y, por lo tanto, se trata de una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno. La densidad de corriente de intercambio en el ánodo es mucho más elevada que en el cátodo, lo cual provoca que la reacción de reducción del oxígeno sea la única que se considera normalmente para calcular la polarización de activación.

Para minimizar las pérdidas por activación, se pueden seguir las siguientes estrategias:

- Aumentar la temperatura de operación de la pila. De este modo, se aumenta la energía total disponible en el sistema. Sin embargo, tiene el problema de favorecer la disminución de la concentración de agua en la membrana de intercambio de protones, lo que provoca que la conductividad iónica de este material caiga bruscamente.
- Emplear catalizadores más eficaces y finamente distribuidos.
- Aumentar el área efectiva de contacto de los electrodos.
- Aumentar la concentración de los reactivos.
- Aumentar la presión de operación, para un mejor aprovechamiento de las posiciones catalíticas disponibles.

### **6.3.2. Polarización por caída óhmica, $\eta_{ohm}$**

El transporte de las cargas eléctricas a través de una pila de combustible es un proceso no exento de pérdidas. Los dos tipos principales de cargas que participan en este proceso son los electrones y los iones de hidrógeno, cuyo movimiento a través de la pila va directamente asociado a lo que se conoce como polarización óhmica o resistiva. A estas pérdidas contribuyen tanto la parte eléctrica como la parte iónica.

La resistencia de la celda corresponde al tramo lineal de la curva de polarización. Esta parte de la curva engloba tres factores resistivos, la resistencia para el transporte de electrones que es constante a una temperatura dada y que es despreciable frente a la resistencia de la membrana, la resistencia de contacto de los constituyentes de la celda, que es despreciable y del orden de  $1 \cdot 10^{-5} \Omega/\text{m}^2$ , y la resistencia al transporte de los protones a través de la membrana, la cual depende de la hidratación de la misma. En el caso del cátodo, la caída óhmica en la membrana constituye la mayor fracción de caída en el rango de intensidades de interés. La magnitud de esta pérdida de potencial también depende de los materiales empleados en la construcción de la celda y de las condiciones de operación.

Puesto que tanto el electrolito como los electrodos de la celda de combustible obedecen la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas se pueden expresar mediante la siguiente ecuación, donde  $i$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) es la densidad de corriente y  $R^{\text{internas}}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) es la resistencia de la celda [70, 71]:

$$\eta_{ohm} = -i \cdot R^{\text{internas}} \quad (\text{I.60})$$

### 6.3.3. Polarización por transferencia de materia, $\eta_{conc}$

La generación de potencia en una pila de combustible depende de la concentración de los reactivos en la capa de catalizador de los electrodos, y no de su concentración en la entrada de alimentación, de manera que tanto un defecto en la alimentación como un exceso en los productos resultantes, pueden resultar perjudiciales para el funcionamiento de la pila de combustible.

A medida que un reactivo es consumido en el electrodo por una reacción electroquímica, se produce una pérdida de potencial debido a la imposibilidad del material circundante de mantener la concentración inicial en el seno del fluido. Es decir, se produce un gradiente de concentración. La limitación de transporte o difusión de materia en el cátodo lidera el efecto pseudoresistivo para densidades de corriente moderadas y conlleva la aparición de una densidad de corriente límite a elevadas densidades de corriente. En este momento, la velocidad de reacción es máxima, y el potencial cae bruscamente. La celda no funciona para densidades de corriente superiores o iguales a la densidad de corriente límite.

Varios procesos pueden contribuir a la polarización por concentración, como la difusión lenta de la fase gaseosa en los poros del electrodo, la disolución de reactivos y productos dentro o fuera del electrolito, o la difusión de reactivos o productos a través del electrolito, hacia o desde los sitios del catalizador. También el encharcamiento del cátodo, que se produce cuando el agua producida desde la reacción catódica no es eliminada eficientemente de la celda, da lugar a un exceso de agua líquida que provoca un pobre transporte de oxígeno a través del electrodo a elevadas densidades de corriente. A densidades de corriente de operación elevadas, el lento transporte de productos, hacia o desde los centros activos del catalizador es el factor más importante en la polarización por concentración, que viene dada por la siguiente ecuación [81]:

$$\eta_{conc} = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_{ref}}\right) = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (I.61)$$

donde  $C$  y  $C_{ref}$  son las concentraciones del reactivo en el electrodo y a la entrada respectivamente en ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) e  $i_L$  es la densidad de corriente límite.

La densidad de corriente límite es un parámetro que resulta complicado de obtener, por tanto, es interesante utilizar otra expresión más sencilla que responda al comportamiento de este tipo de pérdidas. En este sentido la siguiente ecuación empírica describe de forma adecuada las pérdidas por concentración [73, 82, 83]:

$$\eta_{con} = -c \cdot \exp\left(\frac{i}{d}\right) \quad (I.62)$$

donde  $c$  y  $d$  son coeficientes empíricos.

Por tanto, teniendo en cuenta las tres polarizaciones, la expresión básica para obtener el potencial de una celda de combustible viene dada por la siguiente expresión:

$$U_{celda} = E_{Nerst} + \eta_{act,a} + \eta_{act,c} + \eta_{ohm} + \eta_{con} \quad (I.63)$$

Sustituyendo las expresiones de las diferentes sobretensiones obtenidas anteriormente en la ecuación (I.63), el valor del potencial de una celda viene dado por la siguiente expresión:

$$U_{celda} = E_{Nerst} + \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot [\ln(C_{O_2}^*)] + \beta_4 \cdot T \cdot [\ln(i)] - i \cdot R^{internas} - c \cdot \exp\left(\frac{i}{d}\right) \quad (I.64)$$

En el caso de una pila de combustible o stack formado por varias celdas, el potencial vendrá dado por la suma de los potenciales de las celdas individuales:

$$U_{pila} = \sum_i U_{celda,i} \quad (I.65)$$

En la presente Tesis Doctoral, se ha utilizado la ecuación (I.64) para modelizar el comportamiento estacionario de las celdas individuales que componen la pila de combustible objeto de estudio mediante la determinación de los parámetros  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ,  $c$  y  $d$  a partir del ajuste de regresión no literal de los datos experimentales al modelo matemático propuesto, mientras que el voltaje total se ha determinado mediante la ecuación (I.65).

Los modelos matemáticos ayudan a comprender mejor el comportamiento de la pila de combustible ya que a partir de ellos se obtienen diferentes parámetros difíciles de medir que aportan información a cerca del funcionamiento de la misma. Los modelos matemáticos se pueden dividir básicamente en dos grupos, mecanísticos y semi-empíricos. Los modelos mecanísticos [39, 67, 78, 84-87] están basados en la termodinámica electroquímica y en las ecuaciones de la dinámica de fluidos, en general tienen un alto nivel de detalles que requieren el conocimiento de parámetros que son difíciles de obtener como el coeficiente de difusividad de los gases, niveles de humedad en la membrana y en el electrodo, y el espesor de la capa de catalizador. Por otro lado, los modelos semi-empíricos [71, 88-94] son más fáciles de obtener y llegan a ser más precisos en la predicción del funcionamiento de sistemas de pilas de combustible para aplicaciones de ingeniería. El modelo que se ha utilizado en esta Tesis Doctoral es una combinación de modelos mecanísticos y modelos empíricos.

## 7. TRANSPORTE DEL AGUA

La hidratación es considerada por muchos investigadores como el factor más importante en el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM [95-99], ya que el agua se produce como líquido en una celda de este tipo. Un requisito crítico de estas celdas es mantener un alto contenido de agua en el electrolito para asegurar una alta conductividad iónica. Los protones

transferidos desde el ánodo al cátodo como iones hidrónio  $\text{H}_3\text{O}^+$  y la conductividad del protón dependen fuertemente de la hidratación del polímero [45]. Es necesario un aporte continuo de agua para prevenir la sequedad de la membrana y la degradación del funcionamiento de la celda. Conocer la distribución real del agua en la membrana, en las capas de catalizador y de difusión y su efecto sobre las especies reactivas es determinante para el estudio de la dinámica del agua líquida. Cuando el hidrógeno entra seco, el oxígeno sale más humedecido, el ánodo está más seco que el cátodo y se produce un gradiente de concentración a través de la membrana que da lugar a un flujo de agua en ambos sentidos.

El contenido de agua en la celda viene determinado por el equilibrio entre el agua producida o aportada y el agua eliminada, además de por su transporte durante el proceso de operación de la celda. Existe un balance entre la producción de agua y los tres procesos de transporte que son:

1. Arrastre de agua a través de la celda por efecto electro-osmótico, asociado con la migración del protón hidratado  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  a través de la membrana desde el ánodo al cátodo y que aumenta con la densidad de corriente.
2. Contradifusión o *back-difusión*, desde el cátodo al ánodo causada por el incremento del gradiente de concentración de tal manera que parte del agua que es producida en la interfase cátodo-membrana se difunde hacia el ánodo siendo rápidamente humidificado.
3. La difusión de cualquier contenido de agua en la corriente del combustible, a través del ánodo. El agua migra del ánodo al cátodo por arrastre electro-osmótico y del cátodo al ánodo por difusión.

Durante la operación real, la contradifusión del agua del cátodo al ánodo a través de la membrana da lugar a un transporte neto del agua casi nulo. En el equilibrio dinámico del agua, ésta alcanza en el ánodo un valor asintótico constante, mientras que el oxígeno que entra en el cátodo es gradualmente humidificado hasta alcanzar un valor máximo [97].

Sin un balance adecuado de agua se produciría un desequilibrio entre la producción de agua y su evaporación a través del electrodo en la corriente de gas [98]. Los efectos perjudiciales de este desequilibrio incluyen: la dilución de los gases reactivos por el vapor de agua, la inundación de los electrodos, y la deshidratación de la membrana. La adherencia de la membrana

al electrodo también se verá perjudicialmente afectada si se produce la deshidratación. La deshidratación de la membrana se ve intensificada por la capa de difusión anódica con poros estrechos o pequeños, lo que provoca un insuficiente transporte de agua en aquellas capas que no pueden compensar la pérdida de agua en la interfase electrodo-electrolito o el flujo de agua dentro de la membrana, de ahí que sea muy importante un contacto íntimo entre los electrodos y la membrana del electrolito [99]. Si se expulsa más agua de la que se produce, entonces es necesario humedecer el gas entrante al ánodo, pues la deshidratación severa de la membrana significa una mayor caída óhmica durante el funcionamiento. Por otro lado, si existe demasiada humedad, el electrodo se inunda, lo que causa problemas en la difusión del gas al electrodo, se bloquean los poros en la capa de difusión del gas y se taponan los lugares activos en la capa del catalizador. Una densidad de corriente más alta, un flujo mayor de reactivo, una humedad más alta, una temperatura más baja o una presión más alta, conducirán a un exceso de agua. La eliminación de agua depende de la temperatura, de la presión, de la composición del electrolito y de la estructura porosa de los electrodos.

Dentro de la celda, debido al arrastre de moléculas de agua por el flujo de protones, la parte de la membrana en el lado del cátodo tiende a saturarse, mientras que el lado del ánodo tiende a deshidratarse, trayendo como consecuencia una disminución de la conductividad; para limitar este fenómeno que es más acusado en una pila de combustible que en una celda individual y poder así evitar la pérdida de agua por evaporación y el consiguiente desequilibrio en el balance de agua, la pila de combustible debe ser alimentada con gases humidificados externamente. En este caso, es necesario además de una gestión adecuada del agua, un control térmico para prevenir el secado de la membrana y una posible rotura de la misma [100].

En resumen, se puede concluir que el agua es esencial para la conductividad de los protones porque facilita su disociación desde el ácido sulfónico, proporcionando protones hidratados altamente móviles. Para un funcionamiento óptimo, la membrana de intercambio protónico debe estar bien hidratada. Por tanto, para una pila de combustible, conviene que el hidrógeno esté humidificado, pues el aumento de la temperatura de la pila de combustible evapora el agua de la membrana disminuyendo la conductividad protónica y aumentando la caída óhmica [86]. Sin embargo, una humedad excesiva bloquea los puntos activos de reacción destinados a los gases e impidiendo el flujo adecuado de éstos.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Energy Information Administration (EIA), *World Consumption of Primary Energy by Energy Type and Selected Country Groups (Btu) 1980-2004.*, U.S, 2006.
- [2] <http://www.noticias.com/el-consumo-energetico-mundial-crecera-un-2-cada-ano-siendo-las-economias-emergentes-decisi.28092>, (2011).
- [3] Energy Information Administration (EIA), *World Energy Outlook*, 2010.
- [4] <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/07Energ/120PetrolGas.htm>, (2011).
- [5] A. Bilodeau y K. Agbossou, Control analysis of renewable energy system with hydrogen storage for residential applications, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 757-764.
- [6] M. Ceraolo, C. Miulli y A. Pozio, Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description, *Journal of Power Sources*, 113 (2003) 131-144.
- [7] L. Wang, A. Husar, T. H. Zhou y H. T. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1263-1272.
- [8] R. Z. Jiang y D. Chu, Voltage-time behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack at constant current discharge, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 193-198.
- [9] P. Costamagna y S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects, *Journal of Power Sources*, 102 (2001) 242-252.
- [10] P. Costamagna y S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part II. Engineering, technology development and application aspects, *Journal of Power Sources*, 102 (2001) 253-269.
- [11] P. Rodatz, F. Buchi, C. Onder y L. Guzzella, Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions, *Journal of Power Sources*, 128 (2004) 208-217.
- [12] R. Buxbaum y H. W. Lei, Power output and load following in a fuel cell fueled by membrane reactor hydrogen, *Journal of Power Sources*, 123 (2003) 43-47.
- [13] Q. G. Yan, H. Toghiani y H. Causey, Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 492-502.
- [14] Z. X. Liu, Z. M. Qiu, Y. Luo, Z. Q. Mao y C. Wang, Operation of first solar-hydrogen system in China, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2762-2766.
- [15] Chaojie Song, Chris Jensen Chua, Yanghua Tang, Jianlu Zhang, Jiujun Zhang, Jing Li, Keping Wang, Scott McDermid y Paul Kozak, Voltage jump during polarization of a PEM fuel cell operated at low relative humidities, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2802-2807.

- [16] M Jaén-Caparrós, Jornadas Técnicas de Ciencias Ambientales: Tecnologías del Hidrógeno y las Pilas de Combustible, (2004). AIREMA Energía y Medioambiente, S.L.
- [17] J Otero de Becerra, F García-Peña, A Jullia-Sirvent, M. T. Dominguez y M Romero-Álvarez, A. Cabanillas Cabanillas, F. Carpintero del Toro, G. Moreno Rodriguez, J. Brey Sánchez, J. A. Tagle González, J. García Martín, D. Gutierrez García, C. Santamaría Gracián, J. A. Terrón Alonso, J. F. Serra Arévalo, D. Guinea Diaz, M. G. Alegre, E. Villanueva, E. López González, D. P. Serrano Granados, P. Sánchez Diaz, M<sup>a</sup> del Mar Arxaer Ribas, I. Azkárate Peña, L. Daza Bertrand, J. Serrano Agejas, B. Izquiero, J. Luis Plà de la Rosa, J. A. Cabreja Jimenez. *Hidrógeno y Pilas de Combustible: Estado actual y perspectiva inmediata*, Asociación Nacional de Ingenieros de ICAI. Universidad Pontificio Comillas, Universidad Pontificia de Comillas, Madrid, (2010).
- [18] Matthew M.Mench, *Fuel Cells Engines*, John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, (2008).
- [19] Leo J.M.J.Blomen y Michael N.Mugerwa, *Fuel Cell System*, Plenum Publishing Corporation, New York, (1993).
- [20] Brian Cook, *An Introduction to Fuel Cell and Hydrogen Tecnology*, Heliocentris, Vancouver, Canada, (2001).
- [21] J. Bockris y A. K. N. Reday, *Electroquímica moderna vol II*, Ed. Revertè, Valencia, (1980).
- [22] A. J. Appleby, Fuel cell technology: Status and future prospects, *Energy*, 21 (2007) 521-653.
- [23] R O'Hayre, S. W. Cha, W Colella y F. B. Prinz, *Fuel Cells Fundamentals*, John Wiley and Sons. Inc, New York, (2006).
- [24] S. S. Penner, A. J. Appleby, B. S. Baker, J. L. Bates, L. B. Buss, W. J. Dollard, P. J. Fartis, E. A. Gillis, J. A. Gunsher, A. Khandkar, M. Krumpelt, J. B. O'Sullivan, G. Runte, R. F. Savinell, J. R. Selman, D. A. Shores y P. Tarman, Commercialization of fuel cells, *Energy*, 20 (1995) 331-470.
- [25] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y A. Rodrigues, A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 61 (1996) 183-188.
- [26] X. C. Yu, B. Zhou y A. Sobiesiak, Water and thermal management for Ballard PEM fuel cell stack, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 184-195.
- [27] Yongping Hou, Zhihua Yang y Xue Fang, An experimental study on the dynamic process of PEM fuel cell stack voltage, *Renewable Energy*, 36 (2011) 325-329.
- [28] J. I. San Martin, I. Zamora, J. J. San Martin, V. Aperrribay, E. Torres y P. Eguia, Influence of the rated power in the performance of different proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *Energy*, 35 (2010) 1898-1907.
- [29] H. Nagamoto, Fuel Cells: Electrochemical Reactions. En: K.H.Jürgen Buschow, W.C.Robert, C.F.Merton, Bernard Ilshner (print), J.K.Edward, M.Subhash, and Patrick

- Veyssi e (eds), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, (2001), pp. 3359-3367.
- [30] Asociación Española de Pilas de Combustible, [www.appice.es](http://www.appice.es), (2011).
- [31] A. Bauen y D. Hart, Assessment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 482-494.
- [32] The Kyoto Protocol to the Framework Convention on Climate Change, 1997.<[http://unfccc.int/essential\\_background/kyoto\\_protocol/background/items/1351.php](http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/background/items/1351.php)>, (1997).
- [33] E. Weinlich, *Constitución y funcionamiento de las pilas de combustible*, Marcombo, Barcelona, (1987).
- [34] S. Yerramalla, A. Davari, A. Feliachi y T. Biswas, Modeling and simulation of the dynamic behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 104-113.
- [35] Asociación española del hidrógeno, [www.aeh2.org](http://www.aeh2.org), (2011).
- [36] A. Simoglou, P. Argyropoulos, E. B. Martin, K. Scott, A. J. Morris y W. M. Taama, Dynamic modelling of the voltage response of direct methanol fuel cells and stacks Part I: Model development and validation, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 6761-6772.
- [37] G. Cacciola, V. Antonucci y S. Freni, Technology up date and new strategies on fuel cells, *Journal of Power Sources*, 100 (2001) 67-79.
- [38] A. A. Kulikovskiy, H. Scharmann y K. Wippermann, Dynamics of fuel cell performance degradation, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 75-82.
- [39] T. Berning, D. M. Lu y N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 284-294.
- [40] Datong Song, Qianpu Wang, Zhongsheng Liu, Titichai Navessin, Michael Eikerling y Steven Holdcroft, Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode, *Journal of Power Sources*, 126 (2004) 104-111.
- [41] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*, Elsevier Academic Press. Burlington, MA (2005).
- [42] F. Barbir, 1. Introduction. En: *PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, (2005), pp. 1-16.
- [43] F. Barbir, 4. Main Cell Components, Materials Properties and Processes. En: *PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, (2005), pp. 73-113.
- [44] M. Eikerling y A. A. Kornyshev, Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 502 (2001) 1-14.
- [45] D. Hyun y J. Kim, Study of external humidification method in proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 126 (2004) 98-103.

- [46] K. Zhukovsky y A. Pozio, Maximum current limitations of the PEM fuel cell with serpentine gas supply channels, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 95-105.
- [47] Chang S. Kong, Do Y. Kim, Han K. Lee, Yong G. Shul y Tae H. Lee, Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 185-191.
- [48] James Larminie y Andrew Dicks, *Fuel Cell Systems Explained* (2nd Edition). John Wiley & Sons, New York, (2005).
- [49] K. T. Jeng, C. P. Kuo y S. F. Lee, Modeling the catalyst layer of a PEM fuel cell cathode using a dimensionless approach, *Journal of Power Sources*, 128 (2004) 145-151.
- [50] Viral Mehta y Joyce S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *Journal of Power Sources*, 114 (2003) 32-53.
- [51] P. Argyropoulos, K. Scott y W. M. Taama, The effect of operating conditions on the dynamic response of the direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1983-1998.
- [52] Sergei Gamburgzev y A. J. Appleby, Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), *Journal of Power Sources*, 107 (2002) 5-12.
- [53] U.S.Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*, University Press of the Pacific, (2000).
- [54] F. Barbir, 6. Stack Design. En: *PEM Fuel Cells.*, Academic Press, Burlington, (2005), pp. 147-206.
- [55] C. Spiegel, *Designing and Building Fuel Cells*, Mc Graw Hill, New York, (2007).
- [56] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, New York, (2006).
- [57] F. N. Buchi y S. Srinivasan, Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases - Fundamental aspects, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 2767-2772.
- [58] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori y P. Stonehart, Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 3847-3852.
- [59] M. Grujicic y K. M. Chittajallu, Design and optimization of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, *Applied Surface Science*, 227 (2004) 56-72.
- [60] M. J. Escudero, E. Hontañón, S. Schwartz, M. Boutonnet y L. Daza, Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 206-214.
- [61] P. Argyropoulos, K. Scott y W. M. Taama, Dynamic response of the direct methanol fuel cell under variable load conditions, *Journal of Power Sources*, 87 (2000) 153-161.

- 
- [62] Sampath Yerramalla, Asad Davari, Ali Feliachi y Tamal Biswas, Modeling and simulation of the dynamic behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 104-113.
- [63] W. Smith, The role of fuel cells in energy storage, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 74-83.
- [64] A. A. Kulikovskiy, Performance of catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells: exact solutions, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 318-323.
- [65] F. Barbir, 2. Fuel Cell Basic Chemistry and Thermodynamics. En: *PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, (2005), pp. 17-32.
- [66] F. Barbir y T. Gomez, Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 22 (1997) 1027-1037.
- [67] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y T. J. Harris, Performance Modeling of the Ballard-Mark-Iv Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell .1. Mechanistic Model Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1-8.
- [68] Dimitri Gidaspow, *Handbook of fuel cell technology*, Carl Berger (ed), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New. Jork. (1968)., *Aiche Journal*, 15 (1969) 3.
- [69] V. Pérez-Herranz, J. L. Guiñón y J. García-Antón, *Ingeniería Química*, Universidad .Politécnica de Valencia, Valencia, (1997).
- [70] F. Barbir, 3. Fuel Cell Electrochemistry. En: *PEM Fuel Cells.*, Academic Press, Burlington, (2005), pp. 33-72.
- [71] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley y P. R. Roberge, Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 173-180.
- [72] Dimitri Gidaspow, *Handbook of fuel cell technology*, Carl Berger (ed), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New. Jork. (1968)., *Aiche Journal*, 15 (1969) 3.
- [73] M. V. Moreira y G. E. da Silva, A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells, *Renewable Energy*, 34 (2009) 1734-1741.
- [74] J. M. Correa, F. A. Farret, L. N. Canha y M. G. Simoes, An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach, *Industrial Electronics, IEEE Transactions*, 51 (2004) 1103-1112.
- [75] Sang K. Park y Song Y. Choe, Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 660-672.
- [76] Michael W. Fowler, Ronald F. Mann, John C. Amphlett, Brant A. Peppley y Pierre R. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 274-283.

- [77] Zhi J. Mo, Xin J. Zhu, Ling Y. Wei y Guang Y. Cao, Parameter optimization for a PEMFC model with a hybrid genetic algorithm, *International Journal of Energy Research*, 30 (2006) 585-597.
- [78] Languang Lu, Minggao Ouyang, Haiyan Huang, Pucheng Pei y Fuyuan Yang, A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 306-314.
- [79] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y T. J. Harris, Performance Modeling of the Ballard-Mark-Iv Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell .2. Empirical-Model Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 9-15.
- [80] D. Candusso, F. Harel, A. De Bernardinis, X. François, M. C. Péra, D. Hissel, P. Schott, G. Coquery y J. M. Kauffmann, Characterisation and modelling of a 5 kW PEMFC for transportation applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1019-1030.
- [81] S. G. Qu, X. J. Li, M. Hou, Z. G. Shao y B. L. Yi, The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 302-310.
- [82] J. Kim, S. M. Lee, S. Srinivasan y C. E. Chamberlin, Modeling of Proton-Exchange Membrane Fuel-Cell Performance with An Empirical-Equation, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 2670-2674.
- [83] Deryn Chu y Rongzhong Jiang, Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell, *Journal of Power Sources*, 80 (1999) 226-234.
- [84] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski y S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel-Cell Model, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) 2334-2342.
- [85] T. F. Fuller y J. Newman, Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel-Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (1993) 1218-1225.
- [86] Trung V. Nguyen y Ralph E. White, A water and heat management model for proton exchange membrane fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (1993) 2178-2186.
- [87] J. S. Yi y T. V. Nguyen, Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors , *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 38.
- [88] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y T. J. Harris, Performance Modeling of the Ballard-Mark-Iv Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell .2. Empirical-Model Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 9-15.
- [89] M. A. R. S. Al Baghdadi y H. A. K. S. Al Janabi, Parametric and optimization study of a PEM fuel cell performance using three-dimensional computational fluid dynamics model, *Renewable Energy*, 32 (2007) 1077-1101.

- [90] J. M. Correa, F. A. Farret, L. N. Canha y M. G. Simoes, An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach, *Ieee Transactions on Industrial Electronics*, 51 (2004) 1103-1112.
- [91] J. M. Correa, F. A. Farret, V. A. Popov y M. G. Simoes, Sensitivity analysis of the modeling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells, *Ieee Transactions on Energy Conversion*, 20 (2005) 211-218.
- [92] C. S. Wang, M. H. Nehrir y S. R. Shaw, Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits, *Ieee Transactions on Energy Conversion*, 20 (2005) 442-451.
- [93] D. Chu, R. Jiang y C. Walker, Analysis of PEM fuel cell stacks using an empirical current-voltage equation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 365-370.
- [94] Michael W. Fowler, Ronald F. Mann, John C. Amphlett, Brant A. Peppley y Pierre R. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 274-283.
- [95] K. Dannenberg, P. Ekdunge y G. Lindbergh, Mathematical model of the PEMFC, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 1377-1387.
- [96] Shan H. Ge y Bao L. Yi, A mathematical model for PEMFC in different flow modes, *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 1-11.
- [97] J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperriere, F. Laurencelle y T. K. Bose, Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 625-629.
- [98] Z. H. Wang, C. Y. Wang y K. S. Chen, Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 94 (2001) 40-50.
- [99] I. M. Hsing y P. Futerko, Two-dimensional simulation of water transport in polymer electrolyte fuel cells, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 4209-4218.
- [100] K. Tuber, D. Pocza y C. Hebling, Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 403-414.



## CAPÍTULO II: Objetivo

---



## CAPÍTULO II: OBJETIVO

### 1. OBJETIVO

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es avanzar en el conocimiento sobre el comportamiento estacionario y dinámico de las pilas de combustible tipo PEM mediante la aplicación de técnicas electroquímicas como son las curvas de polarización o curvas de potencial-densidad de corriente y la espectroscopía de impedancias electroquímicas.

Las pilas de combustible tipo PEM operan a bajas temperaturas, entre 60°C y 80°C, por lo que el agua producida durante la reacción catódica se obtiene en estado líquido. Esto hace que una acumulación excesiva pueda provocar la inundación de los poros de la capa de difusión evitando el acceso de los reactivos a los centros activos del catalizador. Por otro lado, el contenido en agua de una celda de combustible tipo PEM ha de ser el adecuado para mantener la correcta hidratación del MEA. Esto hace que la gestión del agua dentro de una pila de combustible tipo PEM sea uno de los aspectos más importantes para su correcto funcionamiento. La gestión del agua depende de factores como la temperatura de operación, la humidificación de los gases, o su caudal. Por tanto, para alcanzar el objetivo propuesto se ha estudiado el efecto de estas variables sobre el comportamiento estacionario y dinámico de una pila de combustible tipo PEM de 300W de potencia, considerando los siguientes aspectos:

- ❖ En primer lugar se ha desarrollado un sistema de adquisición de datos y control que permite medir y controlar los parámetros que pueden influir en el comportamiento de la pila de combustible y medir las variables relacionadas con dicho comportamiento, como son los potenciales de las celdas individuales y el potencial total, así como la intensidad de trabajo.
- ❖ Con respecto al funcionamiento de la pila de combustible se ha trabajado en modo ánodo cerrado o *dead-end* y en ánodo abierto y en ambos modos de operación se ha estudiado el comportamiento estacionario mediante las curvas de polarización y el comportamiento dinámico siguiendo la evolución del potencial de cada celda con el tiempo cuando se producen cambios escalonados en la densidad de corriente. Además, se ha desarrollado

un modelo matemático que permite determinar los parámetros cinéticos del proceso y analizar como influye las condiciones de operación en dichos parámetros.

- ❖ En el modo de operación de ánodo cerrado, la salida de la pila de combustible permanece cerrada, por tanto el ánodo está presurizado y sólo se consume el combustible necesario para mantener la reacción electroquímica a cada densidad de corriente. En este modo de trabajo se ha estudiado el efecto del coeficiente estequiométrico del aire y de las temperaturas de operación y de humidificación. En el modo de operación de ánodo abierto, la salida del combustible permanece abierta, por lo que la pila de combustible puede alimentarse con exceso de hidrógeno. En este caso se ha estudiado el efecto del coeficiente estequiométrico de los dos gases, combustible y oxidante, el efecto del caudal de los dos gases, el efecto de la presión y el efecto de las temperaturas de operación y de humidificación.
  
- ❖ Finalmente, se ha utilizado la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para determinar las resistencias de la membrana, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia a la transferencia de materia mediante el ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente.

En la Figura II.1 se presenta un esquema en el que se detallan las partes en que se ha decidido dividir la presente Memoria de Tesis Doctoral indicando los estudios realizados para alcanzar los objetivos propuestos.

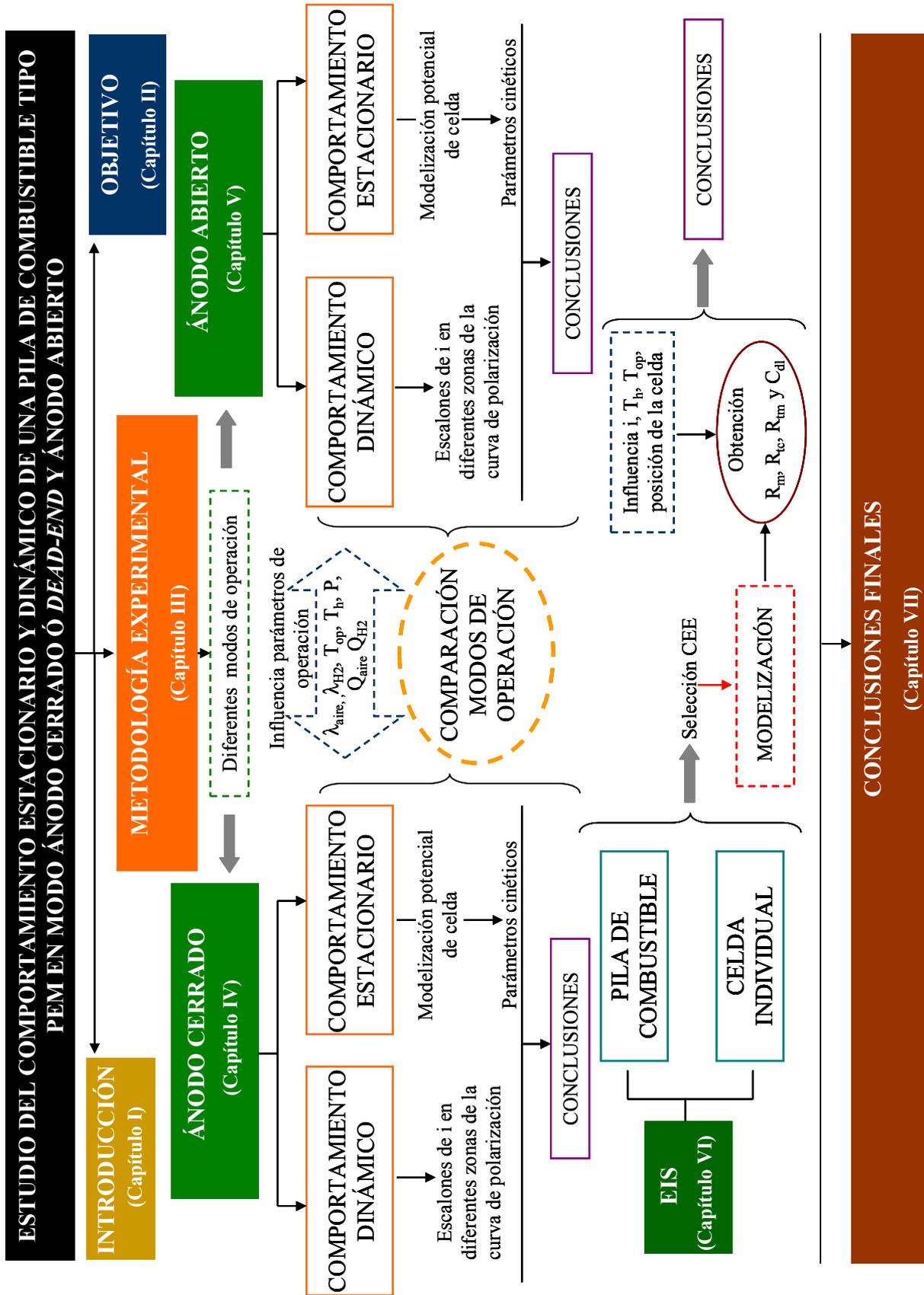


Figura II.1: Esquema de la Tesis Doctoral



## **CAPÍTULO III: Metodología experimental**

---



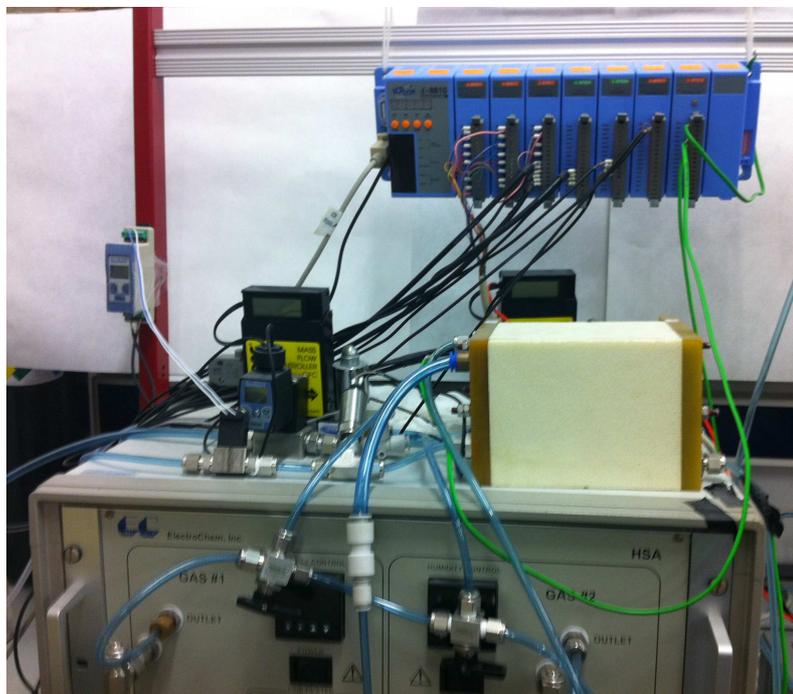
## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 1. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje experimental utilizado para la realización de la presente Tesis Doctoral está formado por una pila de combustible tipo PEM, que es el componente principal y los siguientes equipos auxiliares necesarios para su correcto funcionamiento:

- Sistemas de alimentación del oxígeno o del aire y del combustible, hidrógeno.
- Sistema de refrigeración.
- Sistema de humidificación de gases.
- Carga electrónica.
- Equipos auxiliares de instrumentación y control.
- Sistema de adquisición de datos y monitorización de las variables del sistema.

En la Figura III.1 se puede ver una fotografía del montaje experimental utilizado para el desarrollo de la Tesis Doctoral y en la Figura III.2 se puede ver un esquema del mismo.



*Figura III.1:* Fotografía del montaje experimental.

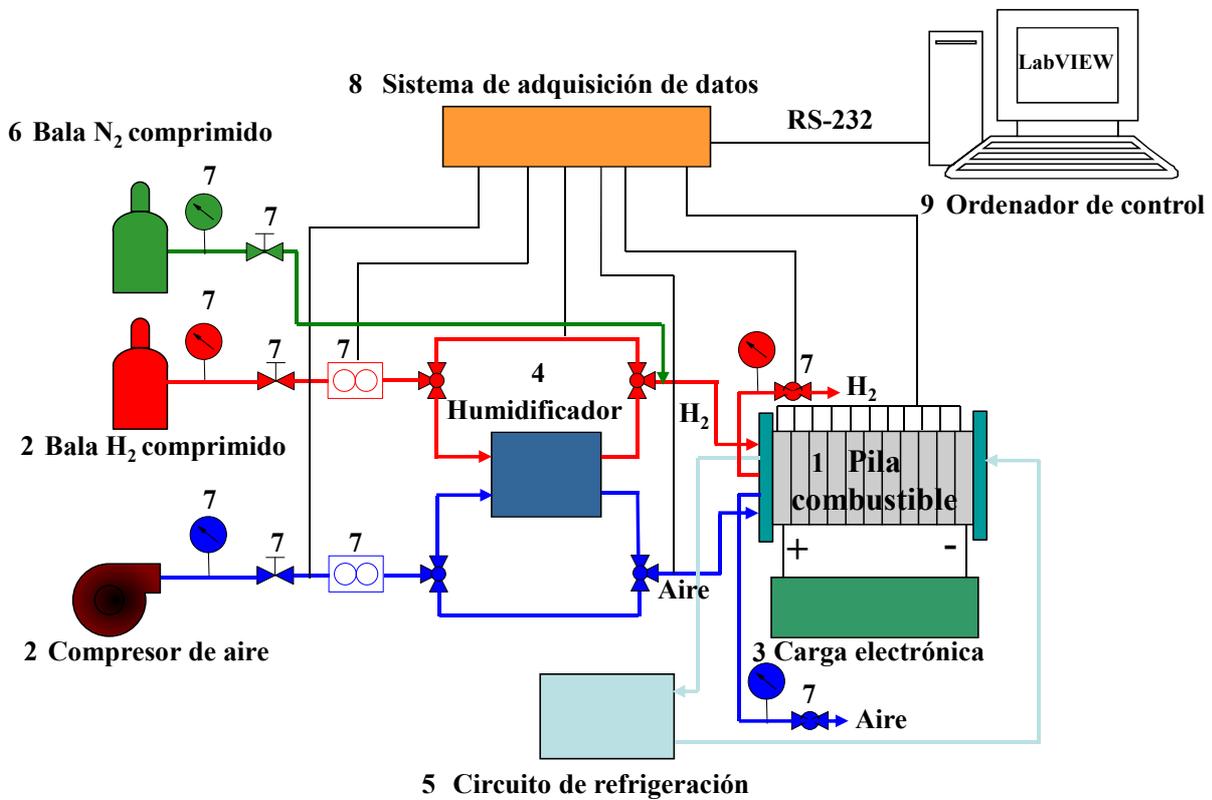


Figura III.2: Esquema del montaje experimental.

A continuación se describen los diferentes componentes del montaje experimental:

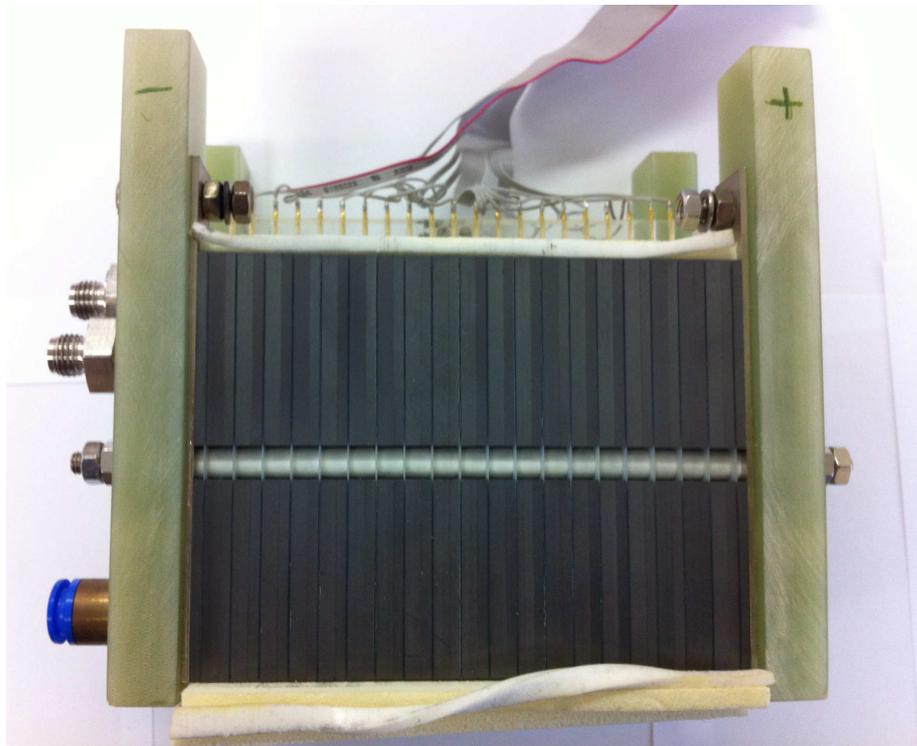
1. Pila de combustible.
2. Sistema de alimentación de los gases.
3. Carga electrónica.
4. Sistema de humidificación.
5. Circuito de refrigeración.
6. Instalación de nitrógeno.
7. Equipos de instrumentación y control.
8. Sistema de adquisición de datos.
9. Ordenador de control. Monitorización y control del sistema.

### 1. La pila de combustible.

La pila de combustible que se ha utilizado para la realización de esta tesis doctoral, es un stack tipo PEM formado por 20 celdas con un área efectiva de  $58 \text{ cm}^2$  de Heliocentris. Bajo las condiciones óptimas de funcionamiento de presión, humedad, caudal de gases y temperatura, la potencia eléctrica que es capaz de proporcionar es de 300 W.

La membrana que compone el MEA de las 20 celdas individuales es de Nafión<sup>®</sup> con un espesor de  $18 \text{ }\mu\text{m}$ . El catalizador que se utiliza es platino con una carga de  $0.4 \text{ mg Pt /cm}^2$ . Las celdas individuales se encuentran conectadas en serie entre ellas.

El ánodo y el cátodo de la pila de combustible están conectados a la carga electrónica y las 20 celdas que forman el stack se conectan al módulo de adquisición de datos, lo que permite monitorizar el valor del potencial total de la pila de combustible y el de las celdas individuales. Para poder medir el voltaje de las celdas individuales, la pila de combustible lleva una serie de conexiones que se han conectado a un módulo de lectura de datos, tal y como se comentará a continuación. La Figura III.3 muestra una fotografía de la pila de combustible, en ella se pueden diferenciar las 20 celdas individuales y las conexiones para la medida del potencial.



**Figura III.3:** Fotografía de la pila de combustible.

Los gases entran y salen por el mismo lado, configuración en flujo inverso “U”, mientras que el agua que actúa como refrigerante entra por el mismo lado que los gases pero la salida se encuentra situada en el extremo opuesto de la pila de combustible. En la Figura III.4 se muestra una fotografía donde se observan las diferentes entradas y salidas de los gases, Figura III.4 (a), y del agua de refrigeración, Figura III.4 (b).



**Figura III.4:** Conexiones de entrada y salida de los gases y del agua de refrigeración.

## 2. Sistema de alimentación de los gases.

El aire que alimenta el cátodo se obtiene mediante un compresor y el hidrógeno se encuentra almacenado en una bala a alta presión, 200 bares, (suministrado por Abelló Linde), su pureza es del 99.995%. se han instalado manorreductores y controladores de flujo másico en las líneas de alimentación del aire y del hidrógeno. En la salida del ánodo y del cátodo se han instalado electroválvulas y controladores que permiten el control de la misma.

## 3. Carga electrónica.

La pila de combustible necesita un circuito externo que consuma la energía generada, para ello se utiliza una carga electrónica cuya función en el sistema es simular el consumo de energía. A través de la carga electrónica se demanda una intensidad o una potencia a la pila y el sistema de control diseñado para esta planta piloto deberá garantizar el aporte de reactivos necesarios a la pila de combustible para conseguir que proporcione la energía eléctrica demandada.

La carga electrónica que se ha utilizado es de la marca Agilent modelo N3305A. Puede trabajar con un rango de intensidad de 0 A a 60 A y de potencial de 0 V a 150 V. Tiene cuatro modos de operación: modo intensidad, modo resistencia, modo potencial y modo potencia. Además, se puede conectar a un ordenador mediante un puerto serie RS-232 o mediante conexión USB, de modo que se podrá controlar íntegramente de manera remota. El ancho de banda, “*Bandwidth*”, es de 20 Hz, lo cual permite trabajar con un amplio rango de frecuencias mediante espectroscopía de impedancias electroquímicas.

#### 4. Sistema de humidificación de gases.

La humidificación de la membrana es un parámetro muy importante en el funcionamiento de la pila de combustible. Para garantizar dicha humidificación se ha utilizado un humidificador externo por el cual pasan los gases reactivos (aire e hidrógeno) antes de entrar en la pila de combustible.

El humidificador que se ha utilizado es un humidificador de burbujeo HSA<sup>TM</sup> de Electro Chem, Inc. Este tipo de humidificador proporciona humedad a los gases a través del control de temperatura del agua del humidificador. También puede calentar ligeramente los gases a la salida del humidificador.

#### 5. Circuito de refrigeración.

La temperatura de trabajo de la pila de combustible es uno de los parámetros que más influye en el funcionamiento de la misma, por lo que es muy importante poder controlarla. Para ello se ha instalado un sistema de refrigeración, que está compuesto por un baño termostatado mediante el que se puede fijar la temperatura de operación recirculando agua a través de las celdas y dos termopares que se encuentran situados a la entrada y a la salida del circuito de refrigeración de la pila de combustible. El baño de refrigeración utilizado es un baño de la marca Polyscience, PS9506A12E, con una capacidad de 6 litros y un rango de temperaturas de -30°C hasta 150°C. El caudal de impulsión de la bomba de recirculación es de 15 L/min, la potencia de calefacción es 2200 W y la capacidad de refrigeración a 20°C es de 548 W.

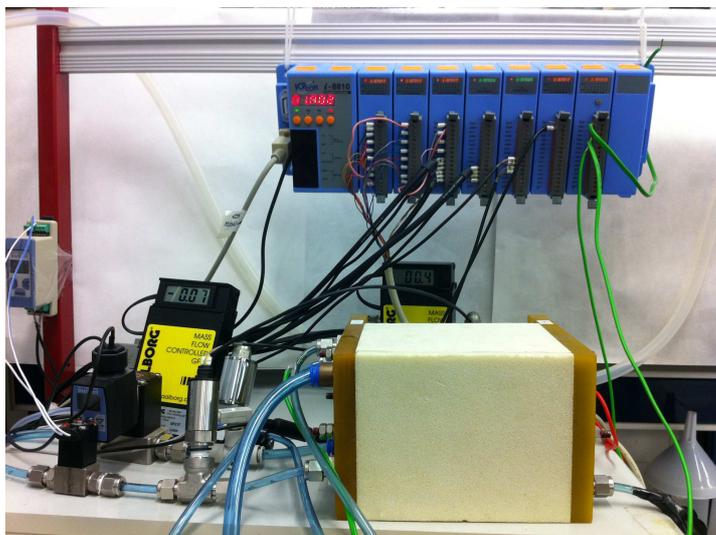
## 6. Instalación de nitrógeno.

El montaje experimental cuenta con una instalación de nitrógeno. El nitrógeno es un gas inerte y se utiliza como sistema de seguridad por si se produjese algún problema en la planta y para limpiar la pila de combustible de los restos de hidrógeno que puedan quedar dentro de las celdas.

## 7. Equipos de instrumentación y control.

Para poder controlar correctamente el funcionamiento de la pila de combustible se precisa de equipos auxiliares como controladores y medidores de flujo másico, controladores y medidores de presión, electroválvulas, etc.

Para controlar las entradas de aire y de hidrógeno a la pila de combustible se utilizan sendos manorreductores de presión a la salida de la bala de hidrógeno y a la salida del compresor de aire y un controlador de flujo másico para cada gas. Dichos controladores son de la marca Aalborg y permiten el paso de un caudal de aire de 0 L/min hasta 50 L/min y de un caudal de hidrógeno de 0 L/min hasta 10 L/min. La salida de los gases de la pila de combustible está provista de sensores de presión y de electroválvulas. En la Figura III.5 se muestra una fotografía de los diferentes equipos auxiliares que forman la pila de combustible, controladores de flujo másico, sensores de presión, las diferentes conexiones para la entrada y salida de los gases a la pila de combustible.



**Figura III.5:** Equipos auxiliares para el control de la pila de combustible.

### 8. Sistema de adquisición de datos.

Se pretende controlar todo el sistema de modo remoto a través de un programa informático donde se recojan todas las variables del sistema. Para ello se han identificado todas las variables que definen el comportamiento de cada uno de los equipos, y la instrumentación adecuada para medir estas variables. Todos los instrumentos y señales eléctricas relacionadas con todos los parámetros que se van a medir y controlar se conectan a un sistema de adquisición de datos.

El módulo de adquisición de datos de la marca ICP DAS, modelo ICP CON i-8810, se conecta a un ordenador a través de un puerto serie RS-232. Dicho módulo consta de ocho “slots”. En cada uno de estos “slots, puede ir conectado:

- Un módulo de lectura analógica que contiene ocho canales a los que entran señales de 0 V a 10V. Cada equipo de medida tiene una curva de calibración, mediante la cual se transforma el valor de voltaje proporcionado por el equipo y leído a su vez por el módulo a su correspondiente medida de caudal, presión, corriente, etc. En este montaje experimental se han utilizado cuatro módulos de este tipo, donde se han conectado las 20 celdas que componen la pila de combustible, los controladores de flujo másico de los gases, y los sensores de presión, lo cual permite medir el potencial individual de las celdas, los caudales de gases que alimentan la pila de combustible y la presión a la que encuentran.
- Un módulo de salida analógica que consta de cuatro canales cuya señal de salida varía de 0 V a 10 V o de 4 mA a 20 mA. Con estos módulos se puede aplicar un voltaje, que dependiendo del equipo y de la curva de calibración del mismo puede ser, caudal, presión, encendido y apagado de las electroválvulas, etc. En el montaje experimental se han utilizado dos módulos de salida analógica donde se han conectado las electroválvulas y los controladores de flujo másico, que permiten abrir y cerrar las válvulas y controlar el caudal de los gases que se suministran a la pila de combustible.
- Un módulo de termopares, que es similar al módulo de lectura analógica con la diferencia de que las señales de voltaje de entrada las convierte directamente en temperatura. Se ha utilizado un módulo de este tipo donde se han conectado tres termopares que miden la

temperatura del agua de refrigeración a la entrada y salida de la pila de combustible y la temperatura ambiente.

En la Figura III.6 se puede observar una fotografía del módulo de adquisición y las diferentes conexiones eléctricas que se han utilizado en el montaje experimental.



*Figura III.6:* Módulo de adquisición de datos.

## 9. Monitorización y control del sistema.

La monitorización y el control del sistema se ha realizado mediante programación gráfica basada en la implementación de instrumentos virtuales programados mediante LabVIEW<sup>®</sup> 8.2. A través de dicho programa, se monitorizan y controlan las variables del proceso, como caudales de gases, presiones, temperaturas, densidad de corriente, potencial de la pila de combustible y de las celdas individuales.

En las Figuras III.7 y III.8 se pueden ver dos de las pantallas que forman parte del programa utilizado. Estas pantallas corresponden al panel frontal, que es donde se presentan los controles y las entradas o salidas de datos que se pueden mostrar durante la ejecución del programa. En la Figura III.7 se puede ver un esquema del montaje experimental con los datos de los parámetros más importantes, como son las temperaturas del refrigerante a la entrada y salida de la pila de combustible, los caudales de aire y de hidrógeno que se alimentan a la pila de combustible, la intensidad de trabajo, el potencial de la pila de combustible, la tasa de muestreo y

el tiempo que lleva la pila de combustible funcionando. En este panel también se encuentra la opción de guardar los datos de la experiencia que se está realizando en ese momento.

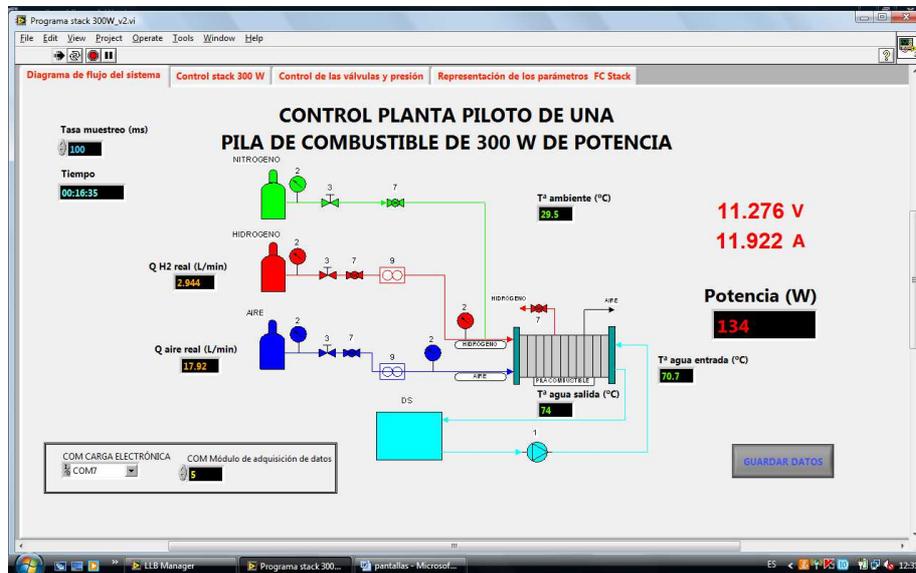


Figura III.7: Panel frontal donde se muestra el diagrama de flujo del sistema.

En la Figura III.8, se muestra la pantalla del programa de control y adquisición de datos, a través de la cual se realiza el control de la pila de combustible propiamente dicho.

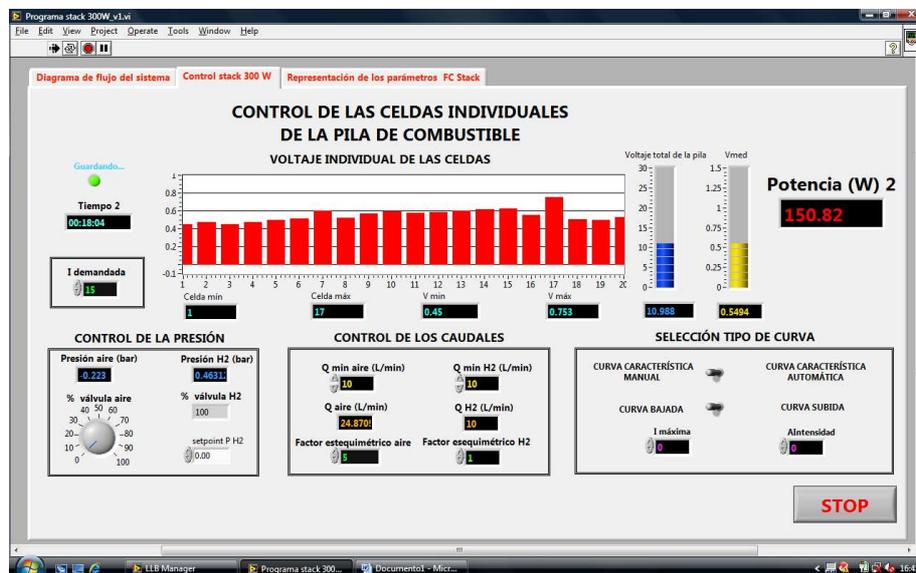


Figura III.8: Panel frontal del programa de control del sistema.

En la pantalla que se presenta en la Figura III.8 aparecen los controles para introducir el valor de la intensidad de operación, el caudal de los gases y el coeficiente estequiométrico. Desde esta pantalla, también se pueden abrir y cerrar las diferentes válvulas situadas a la salida

de los gases para el control de la presión de los mismos. Además, también se muestran las presiones de dichos gases, junto con los valores del potencial y de la potencia de la pila de combustible. Uno de los aspectos más importantes que se puede ver en esta pantalla, es la monitorización de los voltajes de las 20 celdas individuales en cada momento, lo que permite ver cuando una celda presenta un peor funcionamiento que las demás.

En la Figura III.9, se muestra el diagrama de bloques del programa, con el código de programación.

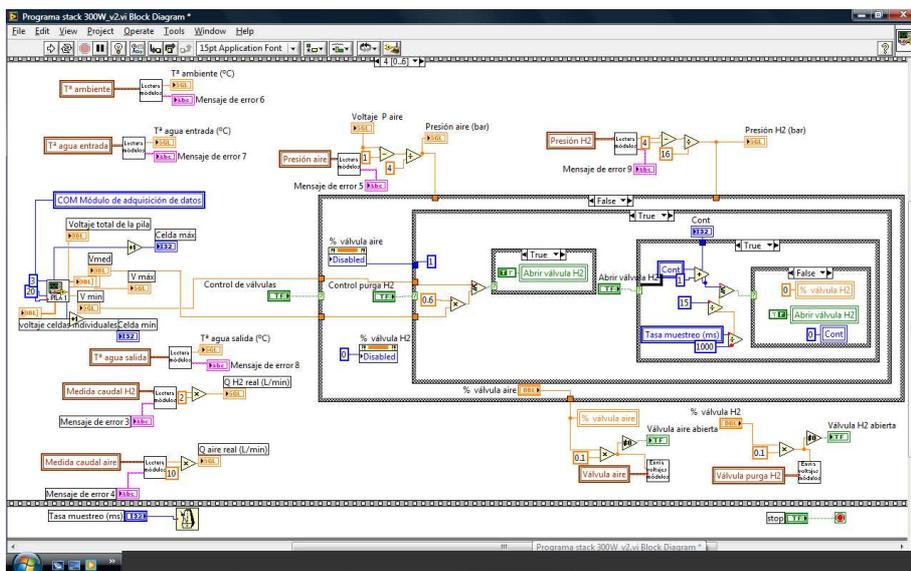
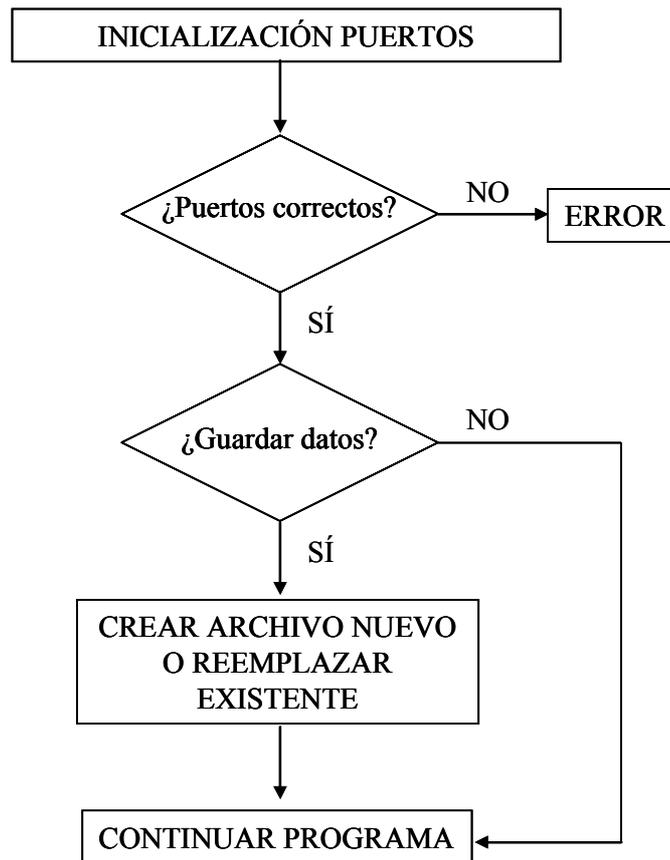


Figura III.9: Diagrama de bloques del programa de control.

El programa consta de varias secuencias. Inicialmente, existe una secuencia de inicialización, donde se abren todos los puertos serie y se crea el archivo para guardar los datos, en caso de seleccionar esa opción. En la Figura III.10, se presenta un esquema donde se puede ver la secuencia de inicialización del sistema.



*Figura III.10* Secuencia de inicialización del programa.

En la Figura III.11 se muestra el diagrama de bloques de la secuencia de control de la pila de combustible.

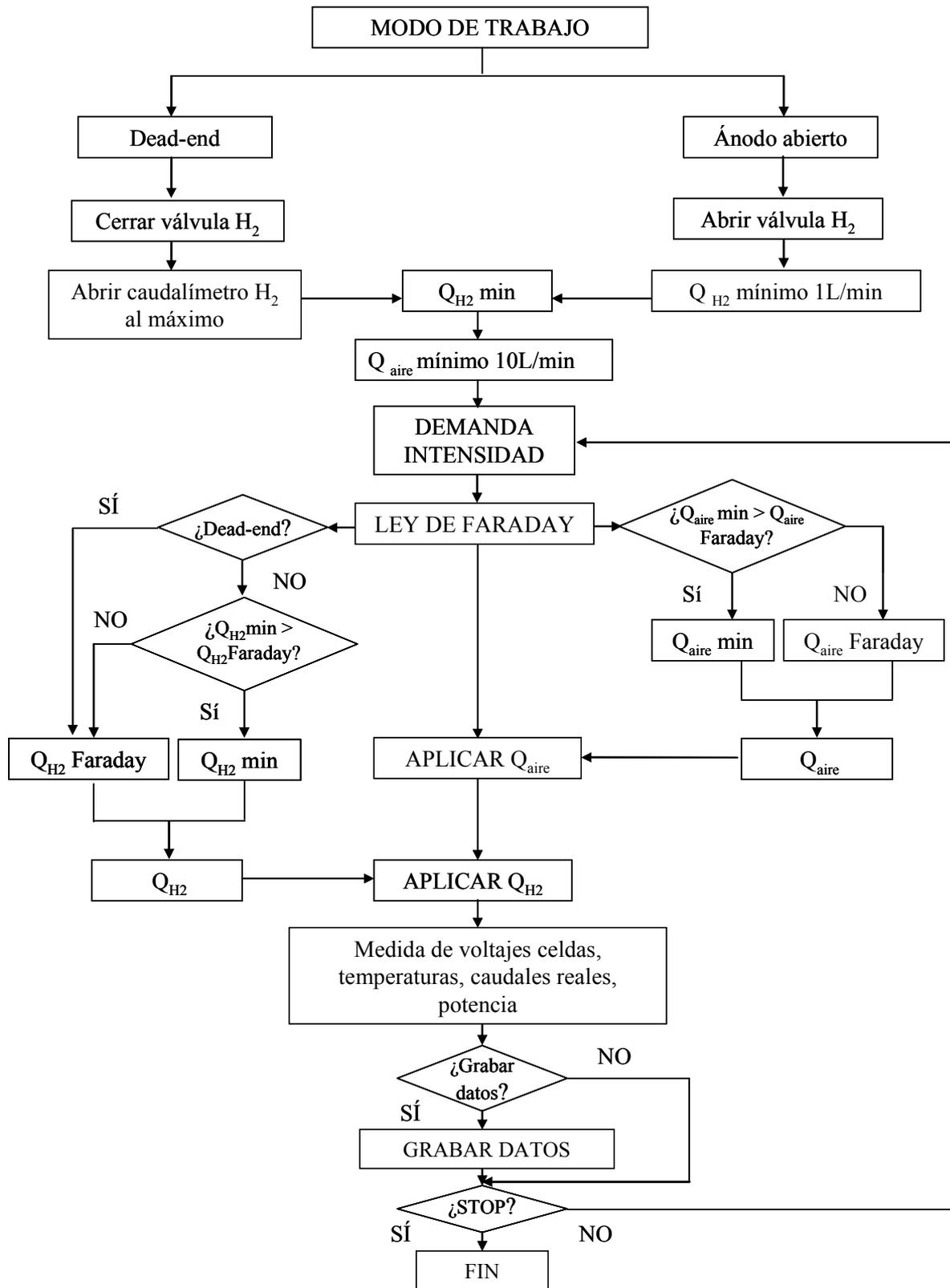


Figura III.11: Secuencia de control de la pila de combustible

## 2. CÁLCULO DE LOS CAUDALES DE GASES

Un aspecto muy importante para el funcionamiento de la pila de combustible es la alimentación de los gases reactivos. Los caudales de hidrógeno y de oxígeno que necesita una pila de combustible están relacionados directamente con la intensidad de trabajo mediante la Ley de Faraday, que proporciona el número de moles de oxígeno e hidrógeno necesarios para mantener la intensidad demandada a la pila de combustible a partir de los electrones intercambiados en la reacción suponiendo un rendimiento del 100%. Por tanto, el número de moles por unidad de tiempo se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$n_{\text{moles}} = \frac{I \cdot N_{\text{celdas}}}{n \cdot F} \quad (\text{III.1})$$

donde  $I$  es la intensidad demandada a la pila de combustible,  $N_{\text{celdas}}$  es el número de celdas, en este caso 20,  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica que tiene lugar dentro de la pila de combustible, 2 para el hidrógeno y 4 para el oxígeno, y  $F$  es la constante de Faraday.

Suponiendo que tanto el hidrógeno como el oxígeno tienen un comportamiento ideal, a partir de la ecuación de los gases ideales, se puede calcular el caudal en L/min que corresponde al número de moles/s de cada gas calculados a partir de la Ley de Faraday. El caudal se debe calcular en las condiciones de presión y temperatura a las que están calibrados los controladores de flujo másico que son, 294 K y 1.01 atm.

Por otro lado, como se utiliza aire que contiene un 21% de oxígeno, hay que tener en cuenta este factor para calcular el caudal de aire.

Finalmente, las pilas de combustible suelen funcionar mejor con exceso de gases, por lo que al caudal teórico calculado se le aplicará un factor estequiométrico denominado  $\lambda$ , que será siempre mayor o igual a 1.

Otro aspecto a tener en cuenta con la alimentación de los gases es que la pila de combustible necesita un caudal mínimo de ambos gases para su funcionamiento. Este caudal mínimo se aplicará siempre y cuando el caudal calculado a partir de la Ley de Faraday sea menor

que dicho caudal mínimo. Los caudales mínimos se han determinado experimentalmente y son 8 L/min para el aire y 1 L/min para el hidrógeno, éste último sólo se utilizará cuando se trabaje en modo ánodo abierto.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El desarrollo de la presente Tesis Doctoral consta de dos partes bien diferenciadas, en una primera parte se determinará como afectan las diferentes condiciones de operación en la cinética electroquímica midiendo las curvas de polarización y analizando las pérdidas por activación, óhmicas y másicas en cada celda individual. En esta primera parte de la Tesis Doctoral también se estudiará como afectan dichos parámetros al comportamiento dinámico de la pila de combustible. En la segunda parte de la tesis, se evaluará el comportamiento de la pila de combustible mediante la técnica de impedancias electroquímicas para las diferentes condiciones de operación. Para el análisis de los resultados experimentales, se ha transformado el valor de intensidad aplicada a densidad de corriente teniendo en cuenta el área de la pila de combustible, que como ya se ha visto en la descripción de la misma es de 58 cm<sup>2</sup>.

#### 3.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO Y DINÁMICO

En la primera parte de la Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto de diferentes condiciones de operación que vienen dadas por la estequiometría de los gases reactivos, la temperatura de operación de la pila de combustible, la humidificación y la presión de trabajo sobre el comportamiento del estado estacionario y dinámico de la pila de combustible. Este estudio se ha realizado en dos modos de operación, ánodo cerrado o modo *dead-end* y ánodo abierto.

Para el *estudio del comportamiento estacionario* de la pila de combustible se obtienen las curvas de polarización o curvas características en las que se representa el potencial frente a la densidad de corriente. La obtención de las curvas características es una de las técnicas más utilizadas para el estudio del funcionamiento tanto de una celda individual como de una pila de combustible y proporciona información sobre las pérdidas de potencial que se producen bajo unas determinadas condiciones de operación.

En el estudio del *comportamiento dinámico* de la pila de combustible se analiza como afectan las diferentes condiciones de operación a la evolución del potencial con el tiempo cuando se aplican cambios en la densidad de corriente. El estudio de la respuesta dinámica de la pila de combustible es muy importante, ya que son las condiciones que más se acercan a las condiciones de trabajo reales debido a la rápida variación de las necesidades eléctricas que se producen en cualquier transformación dinámica.

Los ensayos se han realizado aplicando escalones progresivos de densidad de corriente de  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  de amplitud hasta alcanzar la máxima densidad de corriente posible. Los saltos se han realizado cada 20 segundos que normalmente son suficientes para alcanzar el estado estacionario.

En todas las experiencias realizadas se mide el potencial de cada celda individual, el potencial total y los diferentes parámetros que pueden verse afectados por las condiciones de operación o que pueden ser interesantes para el funcionamiento de la pila de combustible.

### ***3.1.1. Modo ánodo cerrado (dead-end)***

En este modo de operación la salida del hidrógeno se encuentra cerrada y el ánodo está presurizado. La pila de combustible se alimenta del hidrógeno que necesita dependiendo de la densidad de corriente demandada. En este caso, la pila de combustible opera con la cantidad estequiométrica de hidrógeno exacta y no con exceso de combustible, por tanto, no hay un control del caudal de hidrógeno. En este modo de operación, el controlador de flujo másico del hidrógeno que está situado en la entrada del gas, se encuentra abierto al máximo y actúa como medidor de caudal.

Este modo de trabajo lleva consigo una serie de problemas. El bloqueo completo de la salida del hidrógeno puede producir la inundación de algunas celdas de la pila de combustible debido a la acumulación de agua en el compartimento anódico, y también puede afectar al balance de agua en el cátodo debido a la disminución de la eliminación del agua. Por tanto, cuando se trabaja con este modo de operación es imprescindible utilizar periódicamente una válvula de purga situada a la salida del hidrógeno para poder eliminar el exceso de agua y evitar la acumulación de agua en las celdas, lo cual puede producir una caída de potencial.

En este modo de operación se ha estudiado el efecto de la estequiometría del aire,  $\lambda_{\text{aire}}$ , de la temperatura de operación y de la temperatura de humidificación sobre las curvas de polarización y sobre el comportamiento dinámico. Los valores del coeficiente estequiométrico del aire que se han utilizado son 2, 3, 4 y 5, las temperaturas de operación varían desde 20°C hasta 80°C y las temperaturas de humidificación varían desde 40°C hasta 70°C.

### **3.1.2. Modo ánodo abierto**

En este modo de operación la salida del hidrógeno se encuentra abierta. El caudal de hidrógeno que alimenta la pila de combustible es calculado a partir de la Ley de Faraday, y se aplica un coeficiente estequiométrico, por tanto, en este caso la pila de combustible opera con exceso de hidrógeno. En este modo de operación hay menos acumulación de agua en el ánodo, por lo que en principio existen menos problemas de encharcamiento de celdas.

Dependiendo del tipo de pila de combustible y su tamaño es mejor trabajar con una configuración o con otra. Por lo general, cuanto mayor es la pila de combustible conviene operar con el modo de ánodo abierto y cuanto más pequeña es o sobretodo, si se trabajan con celdas individuales es preferible trabajar en modo ánodo cerrado o modo *dead-end*.

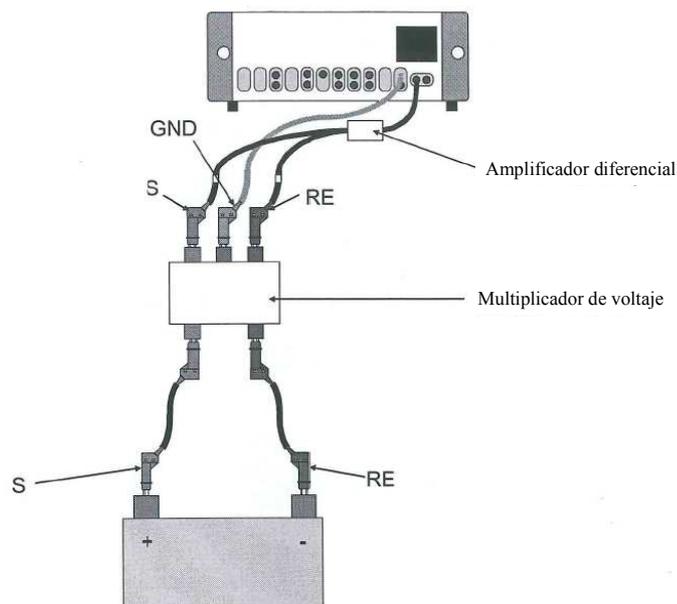
En este modo de operación se ha estudiado el efecto del modo de alimentación de los gases. Por un lado se ha estudiado el comportamiento de la pila de combustible alimentando los gases con un caudal constante, de modo que el coeficiente estequiométrico de ambos gases disminuye con el aumento de la densidad de corriente. El valor de los caudales utilizados son 50 L/min, 40 L/min y 30 L/min para el aire, y 10 L/min, 8 L/min, 6 L/min y 4 L/min para el hidrógeno. Por otro lado, se han alimentado los gases manteniendo el coeficiente estequiométrico de los gases constante con la densidad de corriente, para este último caso se ha estudiado con más profundidad el efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno,  $\lambda_{\text{H}_2}$ . Los valores del coeficiente estequiométrico del hidrógeno utilizados son 1.5, 2 y 2.5. También se ha estudiado el efecto de la temperatura de operación, de la temperatura de humidificación y de la presión sobre el comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible para el mejor coeficiente estequiométrico de aire seleccionado en el modo de operación ánodo cerrado. Las temperaturas de humidificación han sido de 30°C hasta 40°C y las temperaturas de operación han variado desde 40°C hasta 80°C.

### 3.2. ESTUDIO DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE MEDIANTE LA TÉCNICA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

La técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS), es una herramienta muy útil utilizada para el estudio de pilas de combustible y otros sistemas electroquímicos. En el caso de las pilas de combustible, en concreto de las tipo PEM, ofrece información importante acerca de los fenómenos que se producen en el interior de la celda, como puede ser la capacitancia de la doble capa, la resistencia protónica, la conductividad, etc.

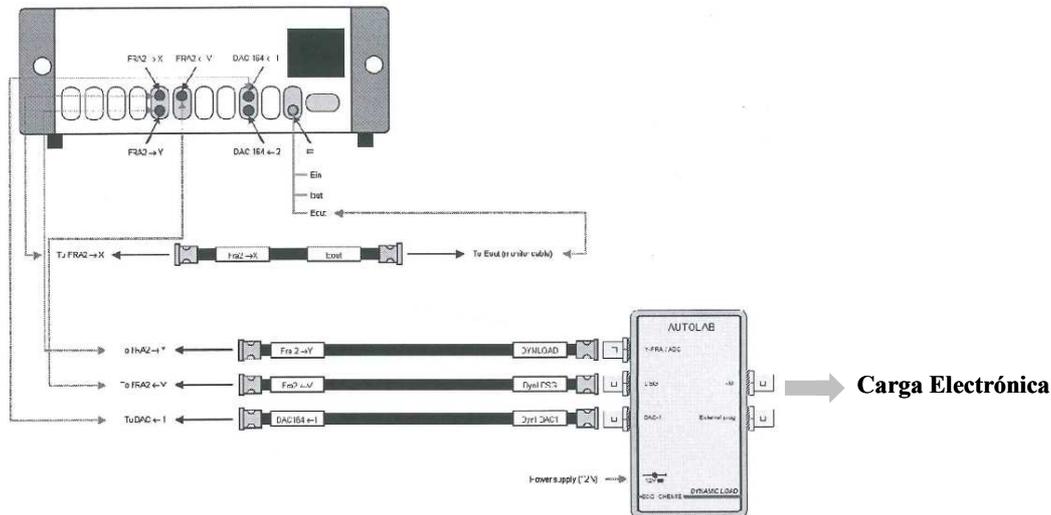
El montaje utilizado para la aplicación de esta técnica es diferente del que se ha utilizado para el estudio del comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible. El cambio más importante que se ha realizado es la incorporación de un potenciostato Autolab PGSTAT302N.

El potenciostato se conecta a la pila de combustible a través de un multiplicador de voltaje. El potenciostato solamente permite trabajar con señales de voltaje de 0 V a 10 V y la pila de combustible proporciona un potencial mayor, por ello se conecta el multiplicador de voltaje que divide la señal del potencial por 10, de modo que pueda ser medida por el potenciostato. La Figura III.12 muestra un esquema de las conexiones de la pila de combustible con el potenciostato mediante el multiplicador de voltaje.



**Figura III.12:** Diagrama de la conexión de la pila de combustible con el potenciostato a través del multiplicador de voltaje.

La carga electrónica, se conecta al ánodo y al cátodo de la pila de combustible y se controla a través del potencióstato conectándose a éste mediante un módulo auxiliar denominado Dynload, tal como se muestra en la Figura III.13. Por tanto, en este apartado la densidad de corriente es impuesta a través del potencióstato.



**Figura III.13:** Conexiones del módulo Dynload con el potencióstato para el control de la carga electrónica.

Los demás parámetros para el control de la pila de combustible, como son los caudales de los gases, temperaturas, presión, y potenciales de las celdas individuales se siguen midiendo y controlado a través del programa de adquisición y control utilizado para el estudio estacionario y dinámico de la pila de combustible.

El estudio de impedancias se ha realizado en tres celdas individuales y en la pila de combustible. Las celdas objeto del estudio están situadas al principio de la pila de combustible, en medio y al final. Además, el estudio se ha realizado en las tres zonas de la curva característica, en la zona de control por activación ( $0.0862 \text{ A/cm}^2$ ), zona de control por caída óhmica ( $0.1724 \text{ A/cm}^2$ ) y zona de control por transferencia de materia ( $0.2586 \text{ A/cm}^2$ ).

El rango de frecuencias de trabajo es de 10000 Hz hasta 0.25 Hz para la pila de combustible y de 1772.7 Hz hasta 0.25 para las celdas individuales, y las amplitudes con las que se ha trabajado son, para la zona de control por activación el 10% de la densidad de corriente aplicada, en la zona de control por caída óhmica el 5% y en la zona de control por transferencia de materia el 2.5%. Para este estudio la pila de combustible se ha trabajado en modo dead-end con

un coeficiente estequiométrico de aire de 5. El estudio se ha realizado a las temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C y 80°C y a las temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.

Ajustando los espectros de impedancias obtenidos a un circuito eléctrico equivalente se obtienen los valores de las resistencias óhmica, a la transferencia de carga y a la transferencia de materia, que permiten evaluar el comportamiento de la pila de combustible y de las celdas individuales.



**CAPÍTULO IV: Estudio del comportamiento de una pila de combustible en modo ánodo cerrado o *dead-end***

---



## CAPÍTULO IV. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE EN MODO ÁNODO CERRADO O *DEAD-END*.

### 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo de la Tesis Doctoral se estudia el comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible cuando trabaja en modo *dead-end* o ánodo cerrado.

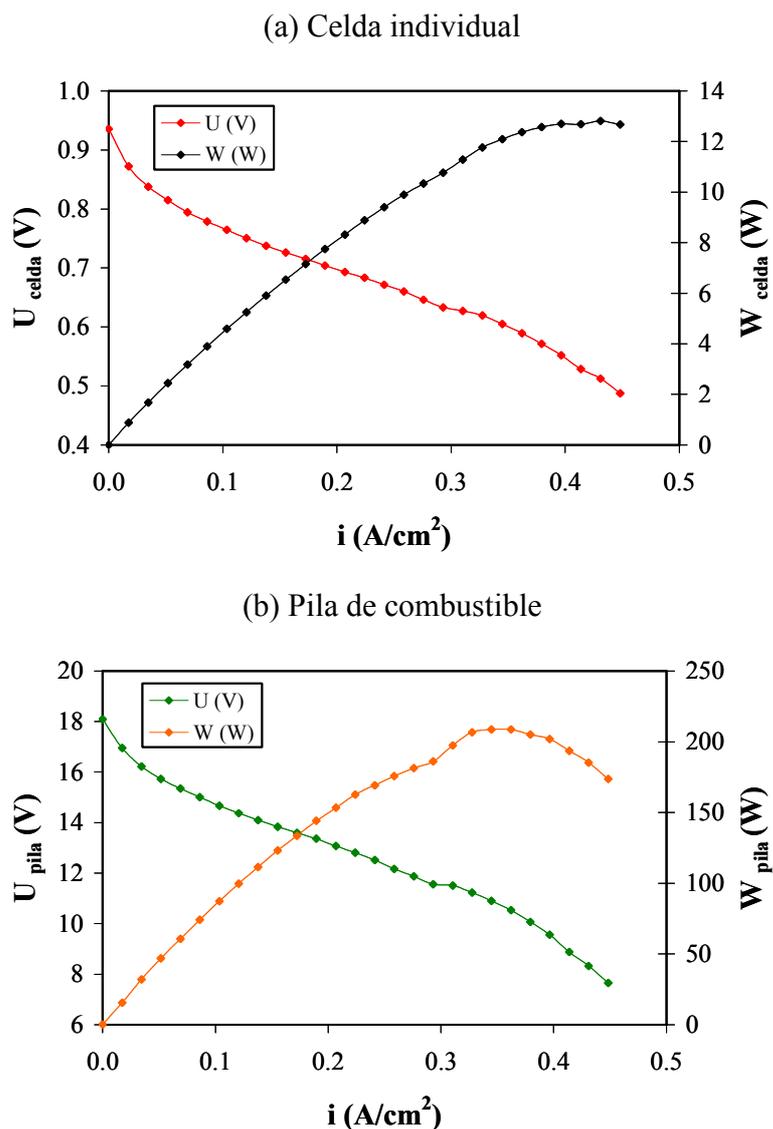
Tal y cómo ya se ha explicado en el Capítulo III, en este modo de operación la salida de hidrógeno permanece cerrada por lo que el ánodo se encuentra presurizado y solamente se alimenta con el caudal de hidrógeno que la pila de combustible necesita para que tenga lugar la reacción electroquímica [1].

El funcionamiento de las pilas de combustible, tanto su comportamiento estacionario como dinámico, se ve influido por una serie de parámetros como son la temperatura de operación, el caudal de gases y la humidificación. Es importante conocer como afectan estos parámetros a las pilas de combustible para poder entender mejor el funcionamiento de las mismas [2]. Por tanto, en este capítulo se estudia el efecto del coeficiente estequiométrico del aire,  $\lambda_{\text{aire}}$ , de la temperatura de operación,  $T_{\text{op}}$ , y de la temperatura de humidificación,  $T_{\text{h}}$ , sobre el comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible en modo *dead-end*.

### 2. CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

Cada pila de combustible tiene una curva de polarización, también denominada curva característica, que relaciona el potencial con la densidad de corriente y siempre presenta un comportamiento similar. Las curvas de polarización determinan el comportamiento estacionario de la pila de combustible.

La Figura IV.1 muestra las curvas de polarización de la pila de combustible y de una celda individual junto con las curvas de potencia para un coeficiente estequiométrico de aire de 5, una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 40°C.



**Figura IV.1:** Curvas de polarización y de potencia.

El máximo potencial proporcionado por una celda de combustible tiene lugar cuando no se demanda densidad de corriente. Este valor de potencial es el potencial de circuito abierto de la reacción electroquímica que teóricamente debería coincidir con el potencial de Nerst que vale 1.23 V. Sin embargo, y tal como se puede observar en la Figura IV.1 (a), cuando la densidad de corriente vale  $0 \text{ A/cm}^2$ , el máximo valor de potencial de una celda individual se encuentra por debajo de 1 V. Si se observa la Figura IV.1 (b) donde se representa la curva de polarización de la pila de combustible, se puede ver que el potencial es aproximadamente 20 veces el de la celda individual, ya que esta pila de combustible está formada por 20 celdas.

Para que la pila de combustible proporcione potencia debe circular corriente y con el aumento de la densidad de corriente, el potencial disminuye pero la potencia generada por la pila

de combustible aumenta, tal como se puede comprobar en las Figuras IV.1 (a) y (b). Sin embargo, llega un momento en que la potencia alcanza un valor máximo debido a la caída de potencial que se produce para densidades de corriente muy altas como consecuencia de la falta de aporte de reactivos. La máxima potencia que puede proporcionar una pila de combustible depende de las condiciones de operación.

En las curvas de polarización de la pila de combustible y de la celda individual se pueden diferenciar las tres zonas características de este tipo de curvas que se deben a las diferentes polarizaciones, tal como ya se ha comentado en el apartado 6.3 de la Introducción, Capítulo I.

Así, en las Figuras IV.1 (a) y (b) se observa que a bajas densidades de corriente el potencial cae bruscamente; esta zona se encuentra controlada por la polarización de activación y la reacción electroquímica está dominada por una cinética de reacción lenta. Conforme aumenta la densidad de corriente, el potencial disminuye de forma más suave; esta zona de la curva que se encuentra a valores de densidad de corriente intermedios está dominada por la resistencia al flujo de protones en la membrana polimérica y la resistencia al flujo de electrones a través de los diferentes materiales que componen la pila de combustible. Esta zona de la curva se denomina zona de control por caída óhmica. Finalmente, a altas densidades de corriente, el potencial vuelve a disminuir más rápidamente; esta zona de la curva, denominada zona de control por transferencia de materia, se encuentra dominada por la limitación de los gases reactantes. Estas últimas pérdidas se producen a todas las densidades de corriente, pero tienen mayor importancia cuando se alcanzan densidades de corriente altas, cuando es difícil proporcionar el caudal de gases suficiente para que lleguen a todos los sitios activos del catalizador [3-11].

Un parámetro que permite comparar el funcionamiento de los sistemas de conversión de energía es la eficiencia energética,  $\eta_{FC}$ , que se define como el cociente entre la potencia eléctrica que proporciona la pila de combustible,  $W_{el}$ , y la máxima que se podría obtener según la cantidad de combustible consumida,  $W_{H_2}$ .

$$\eta_{FC} = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} \quad (IV.1)$$

En una pila de combustible, la producción de energía útil es la energía eléctrica producida y la energía que entra corresponde al valor del poder calorífico superior del hidrógeno. La

potencia eléctrica se puede calcular a partir del producto de la densidad de corriente y el potencial:

$$W_{el} = U \cdot I \quad (IV.2)$$

Por otro lado, el caudal de hidrógeno consumido en moles/s,  $N_{H_2}$ , de acuerdo con la Ley de Faraday es directamente proporcional a la densidad de corriente, tal como se expresa en la ecuación (IV.3), donde  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción que en este caso son 2, y  $F$  es la constante de Faraday.

$$N_{H_2} = \frac{I}{n \cdot F} \quad (IV.3)$$

Si se multiplica el caudal de hidrógeno calculado a partir de la ecuación (IV.3) por el valor del poder calorífico superior del hidrógeno,  $\Delta H = 286$  kJ/mol, se obtiene la potencia producida por el hidrógeno consumido, tal como se indica en la ecuación (IV.4):

$$W_{H_2} = \Delta H \cdot \frac{I}{n \cdot F} \quad (IV.4)$$

El cociente  $\Delta H/n \cdot F$  tiene unidades de Voltios, y su valor es de 1.482 V si se utiliza el valor del poder calorífico superior del hidrógeno. Por tanto, si se combinan las ecuaciones (IV.1) y (IV.4), se obtiene que la eficiencia de la pila de combustible es proporcional al potencial según la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{U}{1.482} \quad (IV.5)$$

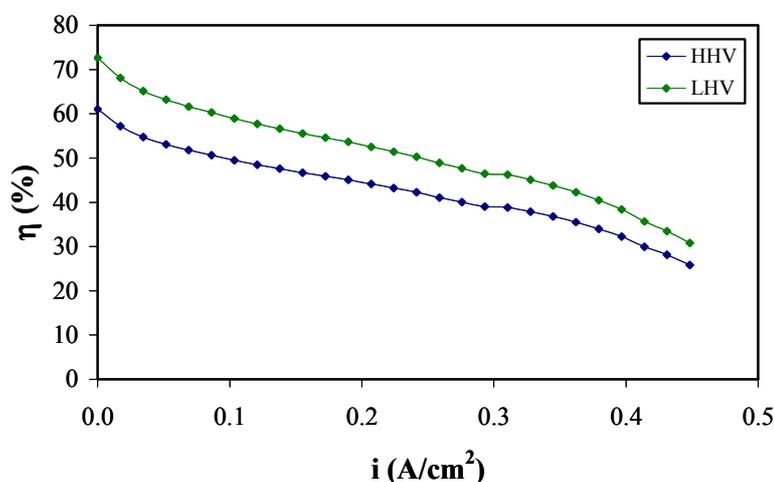
Algunas veces, en lugar de utilizar el poder calorífico superior del hidrógeno, se utiliza el poder calorífico inferior. Si se define la eficiencia a partir del poder calorífico inferior del hidrógeno, la expresión queda según se muestra en la ecuación (IV.6):

$$\eta = \frac{U}{1.254} \quad (IV.6)$$

Las ecuaciones (IV.5) y (IV.6) proporcionan una relación lineal entre la eficiencia de la pila de combustible y el potencial. La eficiencia de una celda de combustible disminuye con la disminución del potencial. Como una pila de combustible está formada por varias celdas en serie, la relación entre la eficiencia y el potencial de la pila de combustible es la misma.

Los valores de eficiencia calculados mediante las ecuaciones (IV.5) y (IV.6) son ambos correctos, siempre y cuando se especifique el poder calorífico utilizado, aunque utilizar el poder calorífico inferior del hidrógeno puede llevar a confusión, ya que este poder calorífico no tiene en cuenta el calor de condensación del agua, que en realidad sí que se produce. Por tanto, termodinámicamente es más correcto utilizar el poder calorífico superior del hidrógeno ya que representa toda la energía disponible y es coherente con la definición de eficiencia [12, 13].

La Figura IV.2 representa la eficiencia de la pila de combustible calculada a partir del poder calorífico superior del hidrógeno, y a partir del poder calorífico inferior del hidrógeno. Como se puede ver en la figura, los valores de eficiencia calculados a partir del LHV son mayores que los obtenidos a partir de HHV y en ambos casos la eficiencia disminuye con el aumento de la densidad de corriente.



**Figura IV.2:** Eficiencia calculada a partir del HHV y LHV.

Los valores de eficiencia obtenidos a partir del poder calorífico superior del hidrógeno varían desde un valor máximo de 61% para bajos valores de densidad de corriente hasta 25% para altas densidades de corriente. En la zona normal de operación de la pila de combustible, que corresponde con la zona de control óhmico, el valor de la eficiencia se encuentra en un valor del orden del 40%. Estos valores de eficiencia son comparables con los obtenidos por otros autores

como Hamelin et al, [14] que obtienen valores de eficiencia comprendidos entre el 45% y 65% para una pila de combustible Ballard, que contiene un total de 35 celdas. Hou et al [15] también obtienen eficiencias comprendidas entre el 50% y 70% y Barbir et al [13], obtienen eficiencias comprendidas entre 30% y 55%.

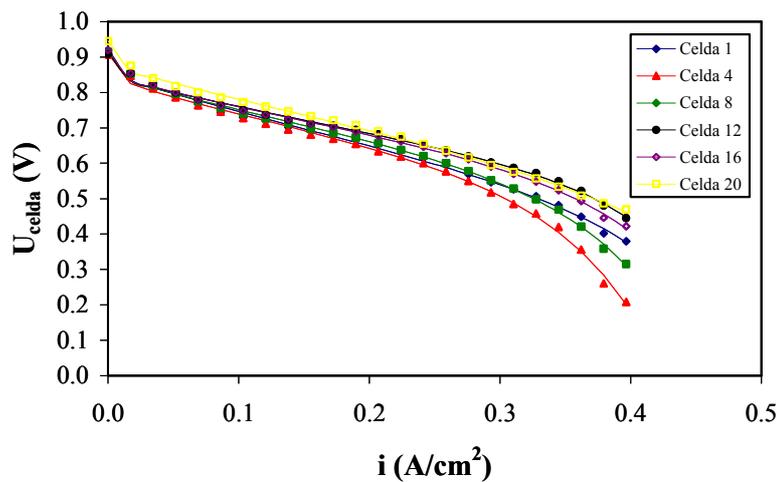
### **3. COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE**

#### **3.1. MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO**

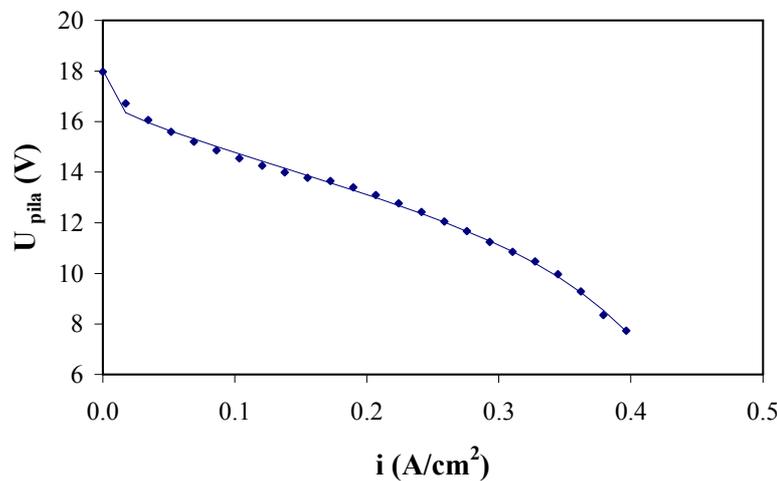
Para el estudio del comportamiento estacionario de la pila de combustible se han obtenido experimentalmente las curvas de polarización de las celdas individuales y de la pila de combustible en diferentes condiciones de operación. Dichas curvas de polarización se han modelizado a partir de las ecuaciones (I.64) y (I.65), desarrolladas en el Capítulo I mediante un ajuste de regresión no lineal obteniéndose buenos resultados tanto en las celdas individuales como en la pila de combustible.

La Figura IV.3, muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de las ecuaciones (I.64) y (I.65) para varias celdas individuales y para la pila de combustible. Se puede comprobar cómo los resultados obtenidos con este modelo son buenos en ambos casos. En esta figura, los puntos representan los valores experimentales, y las líneas continuas el resultado del ajuste. En lo sucesivo, todas las curvas de polarización se representaran de esta manera.

(a) Celdas individuales



(b) Pila de combustible



**Figura IV.3:** Ajuste de los datos experimentales al modelo matemático.

### 3.2. EFECTO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DEL AIRE SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

Para poder obtener la máxima potencia y mayor rendimiento en una pila de combustible es necesario que los gases reactivos, oxígeno e hidrógeno, lleguen con facilidad y de forma uniforme a los centros activos de los electrodos de las celdas que forman la pila de combustible, donde tienen lugar las reacciones electroquímicas. Para este fin es necesario trabajar con exceso de gases.

Tal como ya se ha descrito anteriormente, cuando se trabaja en modo *dead-end* o ánodo cerrado, no se actúa sobre el caudal de hidrógeno. Sin embargo, el caudal de aire con el que se alimenta la pila de combustible se puede controlar mediante un controlador de flujo másico, en

función de la densidad de corriente demandada a la pila de combustible, aplicando la Ley de Faraday y multiplicado por el coeficiente estequiométrico, que indica el exceso de aire con el que se alimenta la pila de combustible. Por tanto, el coeficiente estequiométrico se puede definir como la cantidad de reactivo disponible dividido por la cantidad de reactivo necesario para conseguir la densidad de corriente deseada.

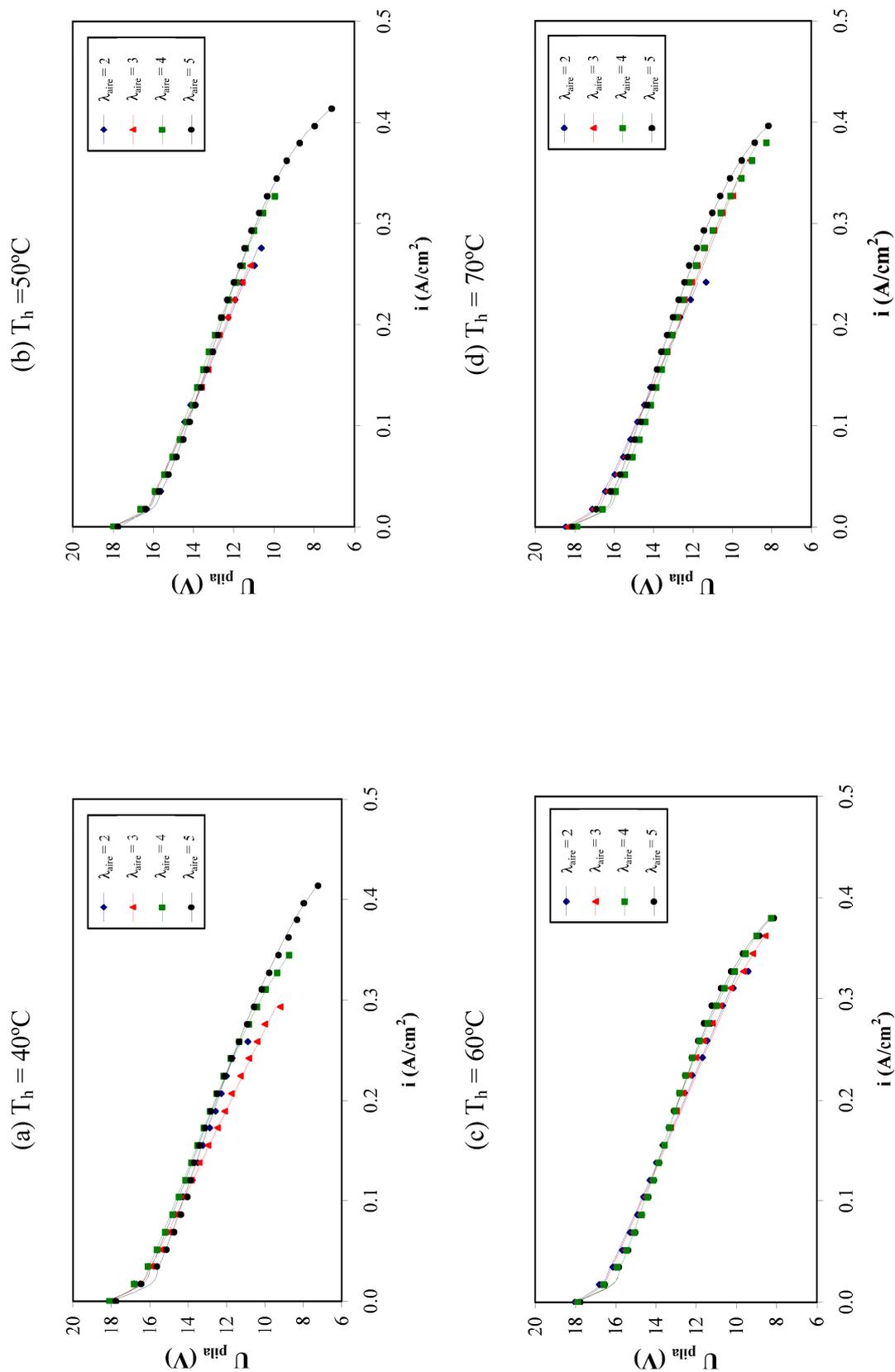
La cantidad de aire que entra en la pila de combustible influye en la distribución de la densidad de corriente local, limita la cantidad de oxígeno disponible que llega al catalizador para que tenga lugar la reacción y además, determina parte de la cantidad de vapor de agua que sale de la pila de combustible [5]. Por tanto, el coeficiente estequiométrico del aire tiene diferentes efectos en el funcionamiento de la pila de combustible y su influencia será diferente dependiendo de la temperatura de operación de la pila de combustible y de la humidificación de los gases.

### ***3.2.1. Pila de combustible***

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto del coeficiente estequiométrico del aire,  $\lambda_{\text{aire}}$ , a las temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C y 80°C, y a las temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. Los valores del coeficiente estequiométrico del aire utilizados son 2, 3, 4 y 5. No se ha trabajado con un coeficiente estequiométrico de aire de 1 porque el funcionamiento de la pila de combustible en estas condiciones es deficiente.

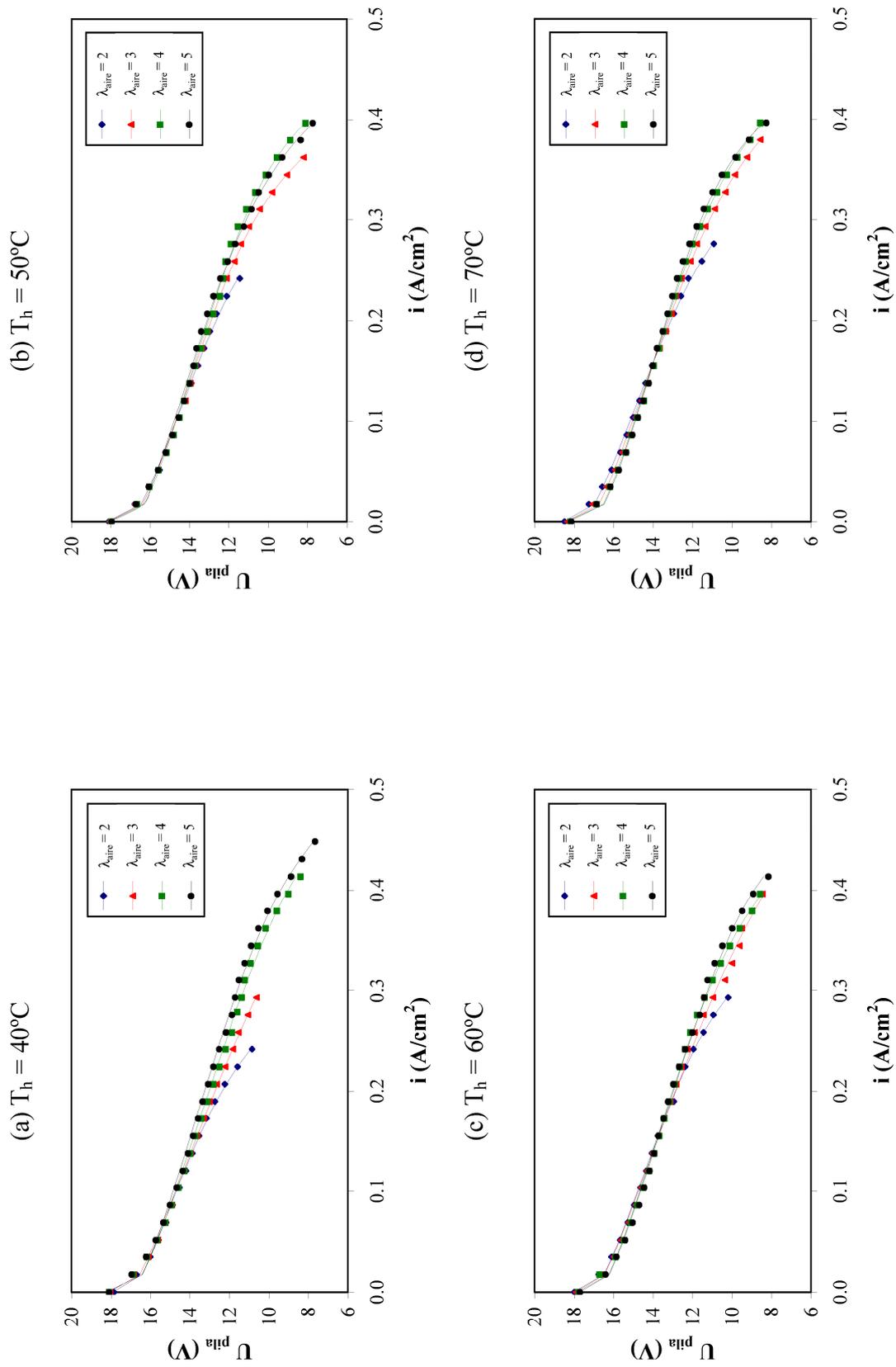
En la Figura IV.4 se representa el efecto del coeficiente estequiométrico del aire sobre las curvas de polarización de la pila de combustible a una temperatura de operación de 40°C y diferentes temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. En dicha figura se observa que, de manera general, en la zona de control por activación, el aumento del coeficiente estequiométrico del aire da lugar a una mayor caída de potencial, empeorando de este modo el funcionamiento de la pila de combustible en esta zona. Sin embargo, este aumento del coeficiente estequiométrico del aire da lugar a mayores densidades de corriente límite y favorece el funcionamiento de la pila de combustible en la zona de control por transferencia de materia. Al aumentar la temperatura de humidificación, la mejora observada a altas densidades de corriente con el coeficiente estequiométrico del aire aumenta. En la zona de control por caída óhmica se obtienen potenciales inferiores cuando se trabaja a coeficientes estequiométricos bajos, pero no se observan diferencias importantes en la pendiente de la curva, sobretudo cuando

se trabaja a las temperaturas de humidificación de 50°C y 60°C, tal como se observa en las Figuras IV.4 (b) y IV.4 (c) respectivamente.



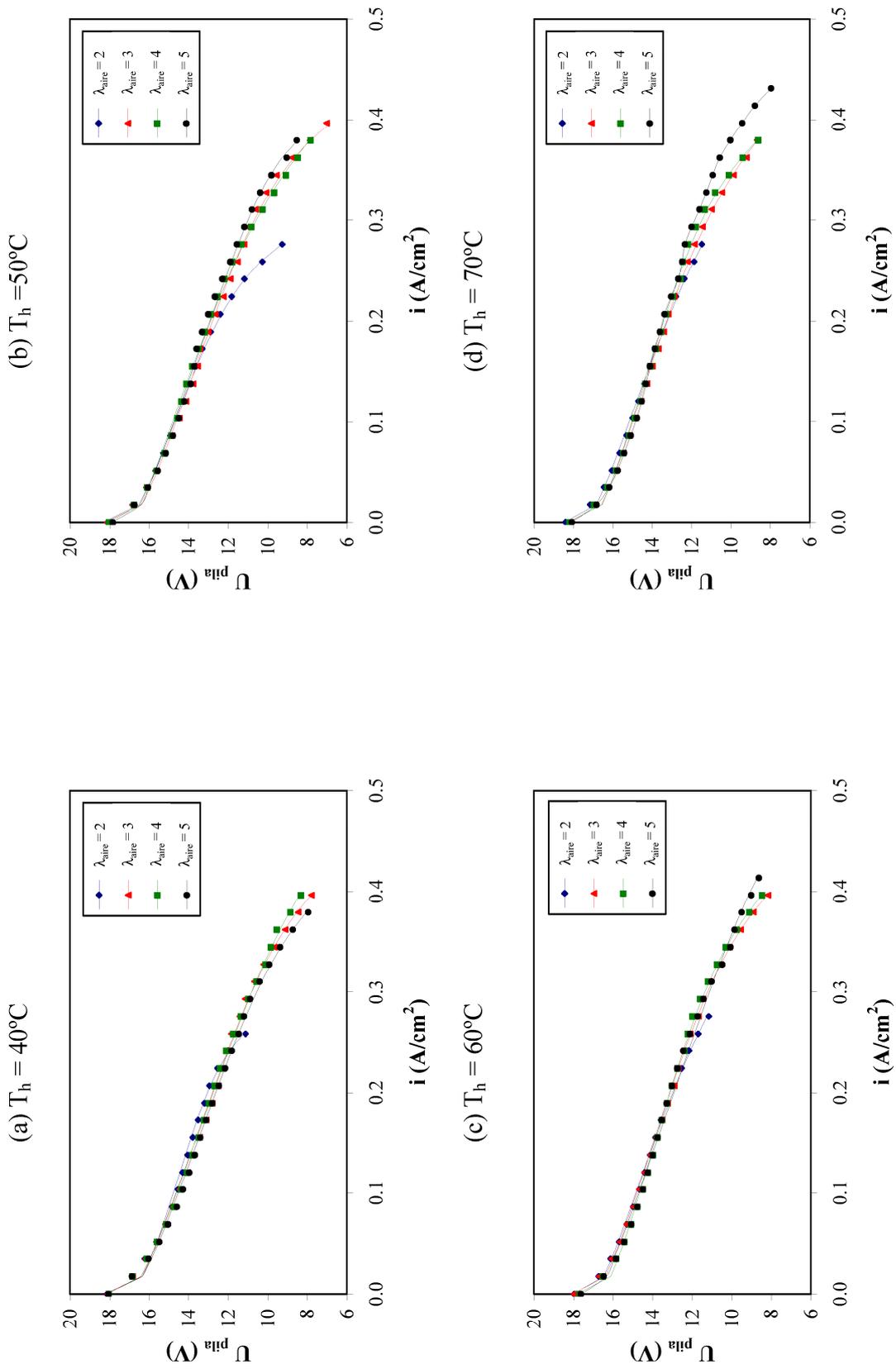
**Figura IV.4:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes coeficientes estequiométricos del aire y diferentes temperaturas de humidificación a una temperatura de operación de  $40^\circ\text{C}$ .

En la Figura IV.5, se representa la influencia del coeficiente estequiométrico del aire en las curvas características de la pila de combustible a una temperatura de operación de 50°C y diferentes temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. En esta figura se observa que la influencia de la estequiometría del aire en la zona de control por activación es mayor conforme aumenta la temperatura de humidificación. Para las temperaturas de humidificación de 40°C y 50°C, Figuras IV.5 (a) y IV.5 (b) respectivamente, no se observan diferencias importantes en los potenciales en esta zona de la curva, sin embargo a las temperaturas de humidificación de 60°C y 70°C, Figuras IV.5 (c) y IV.(d) respectivamente, el potencial de la pila de combustible disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire, siendo este efecto mayor para la temperatura de humidificación de 70°C. En la zona de control por caída óhmica no se observan diferencias importantes con el coeficiente estequiométrico del aire a ninguna de las temperaturas de humidificación estudiadas. Al final de esta zona de la curva de polarización, el efecto de la estequiometría comienza a ser más significativo, y a altas densidades de corriente, cuando se alcanza la zona de control por transferencia de materia, se observan las mayores diferencias. Conforme aumenta el coeficiente estequiométrico, la densidad de corriente límite es mayor, alcanzándose también mayores potenciales, para todas las temperaturas de humidificación.



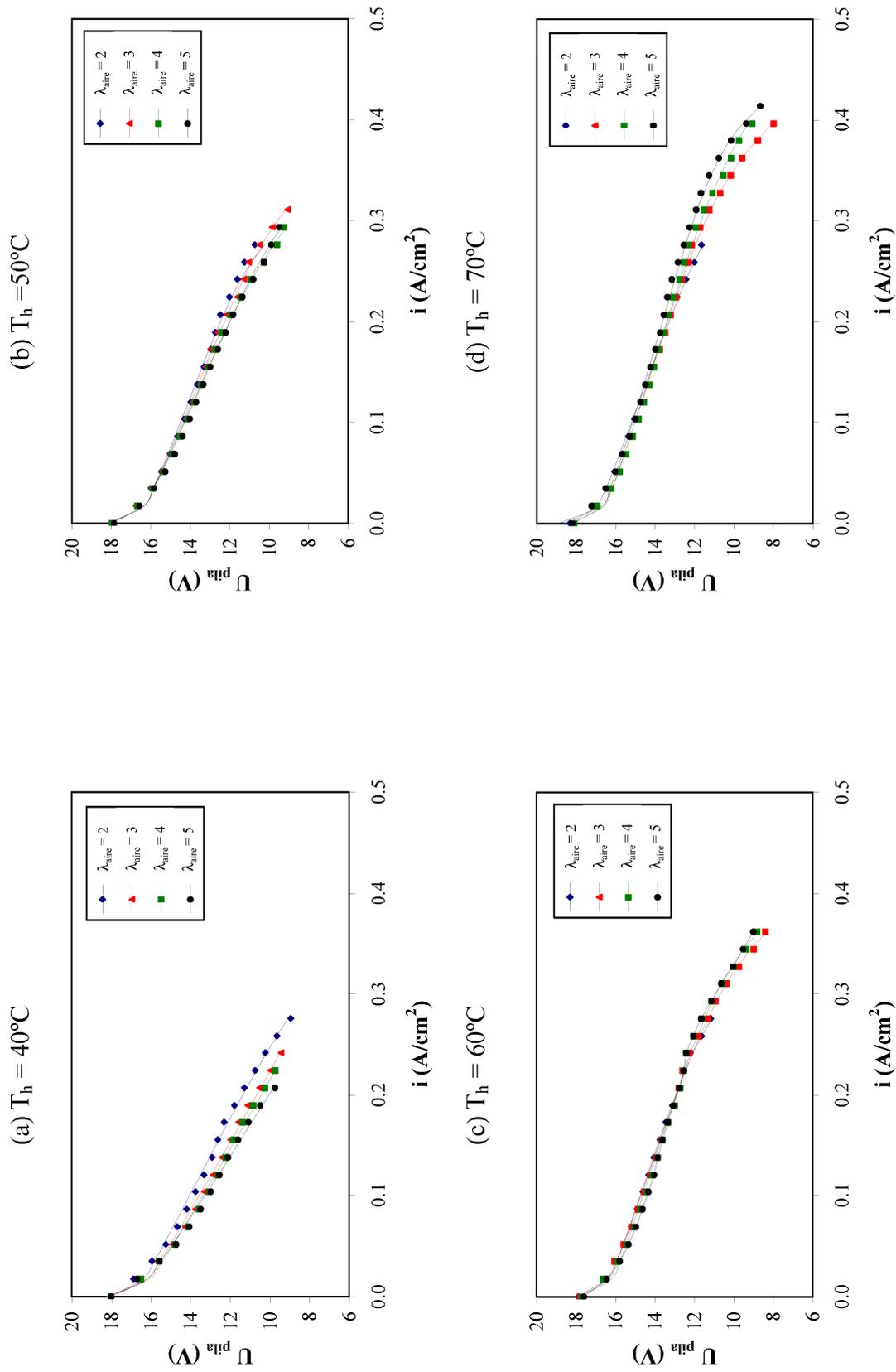
**Figura IV.5** Curvas de polarización obtenidas a diferentes coeficientes estequiométricos del aire y diferentes temperaturas de humidificación a una temperatura de operación de  $50^\circ\text{C}$ .

La Figura IV.6 representa como influye el coeficiente estequiométrico del aire en las curvas de polarización a una temperatura de operación de 60°C y las temperaturas de humidificación, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. La influencia del coeficiente estequiométrico del aire en la zona de control por activación para la temperatura de operación de 60°C es muy pequeña y solo a las temperatura de humidificación de 60°C y 70°C, Figuras IV.6 (c) y IV.6 (d), se observa una caída de potencial con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire, siendo mayor este efecto para la temperatura de humidificación de 70°C. De forma contraria, la influencia de la estequiometría en la zona de control por caída óhmica es mayor a bajas temperaturas de humidificación. En la Figura IV.6, se puede comprobar como el aumento del coeficiente estequiométrico del aire favorece el funcionamiento de la pila de combustible cuando se trabaja en esta zona de la curva de polarización para las cuatro temperaturas de humidificación. En la zona de control por transferencia de materia, la influencia del coeficiente estequiométrico es clara, aumentando tanto la densidad de corriente límite como el potencial proporcionado por la pila de combustible con el aumento de la estequiometría del aire. Para esta temperatura de operación la temperatura de humidificación tiene menos efecto que en los casos anteriores. Las mayores diferencias se observan para la temperatura de humidificación de 70°C donde el rendimiento de la pila de combustible mejora con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire a elevadas densidades de corriente.



**Figura IV.6:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes coeficientes estequiométricos del aire y diferentes temperaturas de humidificación a una temperatura de operación de  $60^\circ\text{C}$

El estudio de la influencia del coeficiente estequiométrico del aire a una temperatura de operación de 70°C y las temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C se representa en la Figura IV.7. Lo primero que se observa en estas curvas de polarización al compararlas con las que se han presentado anteriormente, es que las densidades de corriente límite obtenidas son menores para la mayoría de las temperaturas de humidificación y los diferentes coeficientes estequiométricos. En la Figura IV.7 (a), se puede ver que las densidades de corriente límites son muy bajas para los cuatro coeficientes estequiométricos del aire estudiados en comparación con los resultados obtenidos anteriormente, además se observa que la caída de potencial aumenta con el coeficiente estequiométrico del aire, obteniéndose los peores resultados cuando éste vale 5. Este mismo comportamiento se puede observar para la temperatura de humidificación de 50°C, Figura IV.7 (b). Conforme aumenta la temperatura de humidificación, el efecto del coeficiente estequiométrico del aire cambia, mejorando el funcionamiento de la pila de combustible con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire tal como se puede observar en las Figuras IV.7 (c) y IV.7 (d). Así, para la temperatura de humidificación de 60°C el efecto del coeficiente estequiométrico del aire sobre las curvas de polarización es muy pequeño y a la temperatura de humidificación de 70°C el funcionamiento de la pila de combustible mejora considerablemente con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire, especialmente a altas densidades de corriente. Por tanto, se puede concluir que para esta temperatura de operación el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la temperatura de humidificación.

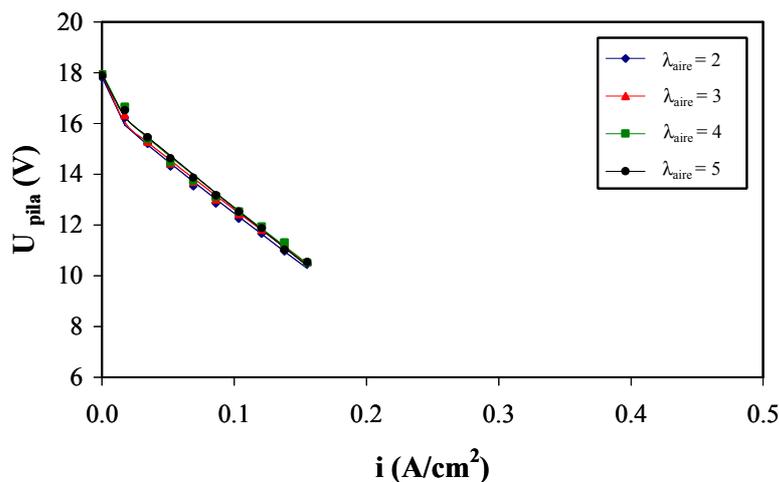


**Figura IV.7:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes coeficientes estequiométricos del aire y diferentes temperaturas de humidificación a una temperatura de operación de  $70^\circ\text{C}$ .

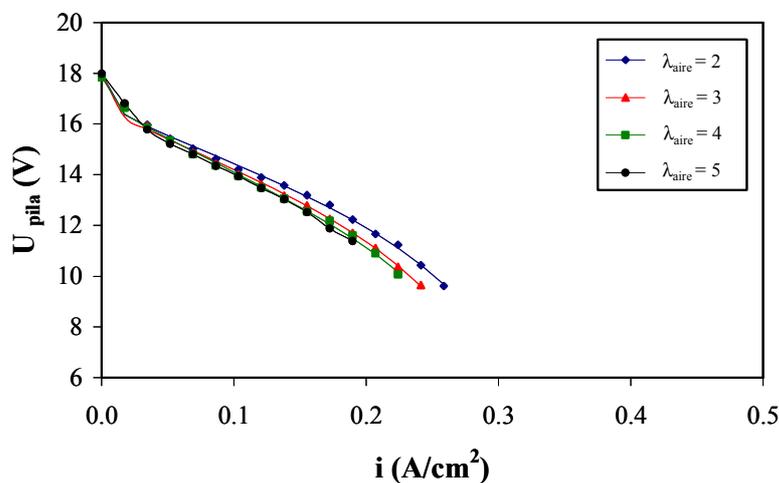
Para finalizar este apartado, en la Figura IV.8 se representan las curvas características para una temperatura de operación de 80°C y las temperaturas de humidificación de 50°C, 60°C y 70°C. En este caso no se ha representado la temperatura de humidificación de 40°C debido a que es una temperatura de humidificación baja para la temperatura de operación de 80°C, y el funcionamiento de la pila de combustible es deficiente.

Para esta temperatura de operación de 80°C, se puede observar cómo el efecto del coeficiente estequiométrico del aire evoluciona con el aumento de la temperatura de humidificación del mismo modo que ocurría para la temperatura de operación de 70°C. Así, para la temperatura de humidificación de 50°C, Figura IV.8 (a), las densidades de corriente límite obtenidas son muy bajas para los cuatro coeficientes estequiométricos estudiados, además, se observan muy pocas diferencias en el comportamiento de la pila de combustible con las diferentes estequiometrías de aire. Conforme aumenta la temperatura de humidificación, se consiguen mayores densidades de corriente y la influencia de la estequiometría del aire es más significativa. En la Figura IV.8 (b), para una temperatura de humidificación de 60°C, se observa cómo el funcionamiento de la pila de combustible empeora con el aumento del coeficiente estequiométrico dando lugar a mayores caídas de potencial. Sin embargo, al aumentar la temperatura de humidificación hasta 70°C, la influencia del coeficiente estequiométrico del aire afecta de forma contraria, mejorando el funcionamiento de la pila de combustible con el aumento del coeficiente estequiométrico.

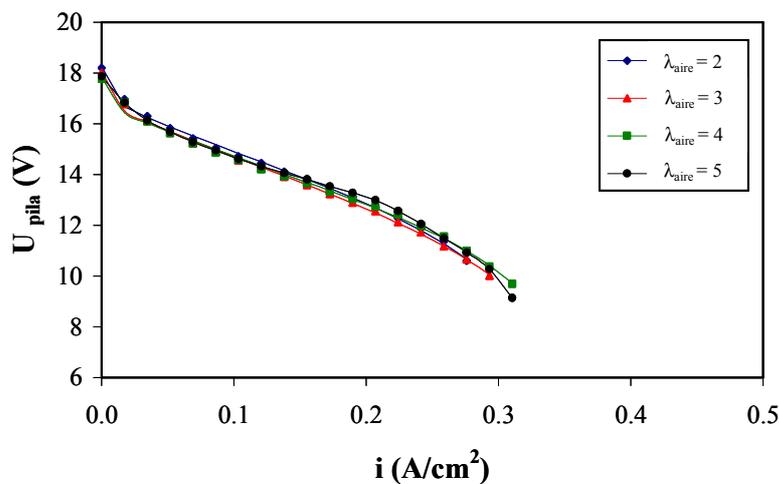
(a)  $T_h = 50^\circ\text{C}$



(b)  $T_h = 60^\circ\text{C}$



(c)  $T_h = 70^\circ\text{C}$



**Figura IV.8:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes coeficientes estequiométricos del aire y diferentes temperaturas de humidificación a una temperatura de operación de  $80^\circ\text{C}$ .

Al comparar las curvas de polarización anteriores, se puede ver que la influencia del coeficiente estequiométrico del aire es diferente dependiendo de las temperaturas de operación y de humidificación y de la zona de la curva de polarización en la que opere la pila de combustible.

De los resultados expuestos se puede concluir que el coeficiente estequiométrico del aire tiene efectos contrapuestos. Por un lado, el aumento del coeficiente estequiométrico del aire puede favorecer la deshidratación de la membrana, ya que si el caudal de aire es muy alto aumenta la eliminación de agua. Este efecto es más acentuado en la zona de control por activación, ya que a bajas densidades de corriente la producción de agua es menor, lo cual favorece aún más la deshidratación de la membrana disminuyendo la conductividad y aumentando la resistencia. Este comportamiento se puede observar de una forma clara en las Figuras IV.4, IV.5 (c), IV.5 (d), IV.7 y IV.8. Por otro lado, si la temperatura de operación es muy alta, este efecto del coeficiente estequiométrico es más acentuado, ya que las altas temperaturas de operación también favorecen la deshidratación de la membrana, tal como se ha podido comprobar en las Figuras IV.7 (a), IV.7 (b), IV.8 (a) y IV.8 (b). Sin embargo, cuando la pila de combustible se encuentra bien humidificada, cuando opera con temperaturas de humidificación elevadas y bajas temperaturas de operación, el efecto del coeficiente estequiométrico es contrario al comentado anteriormente, favoreciendo el funcionamiento de la pila de combustible, tal como se puede comprobar en las Figuras IV.7 y IV.8.

Aumentar el coeficiente estequiométrico del aire puede tener otros efectos positivos. Al aumentar el caudal de aire también aumenta la cantidad de oxígeno en el cátodo, lo que permite que llegue a más centros activos del catalizador, favoreciendo la reacción electroquímica. Este efecto da lugar a mayores densidades de corriente límite, ya que la limitación del oxidante es menor y más importante que el efecto en la deshidratación de la membrana operando a densidades de corriente altas, tal como se ha podido comprobar en las Figuras IV.4, IV.5, IV.6, IV.7 y IV.8. En la zona de control por transferencia de materia, el funcionamiento de la pila de combustible mejora rápidamente con el aumento del caudal de aire. Si el coeficiente estequiométrico del aire es bajo, la concentración de oxígeno en las capas de catalizador también disminuye y puede ser insuficiente para que la reacción se mantenga a altas densidades de corriente [16-19].

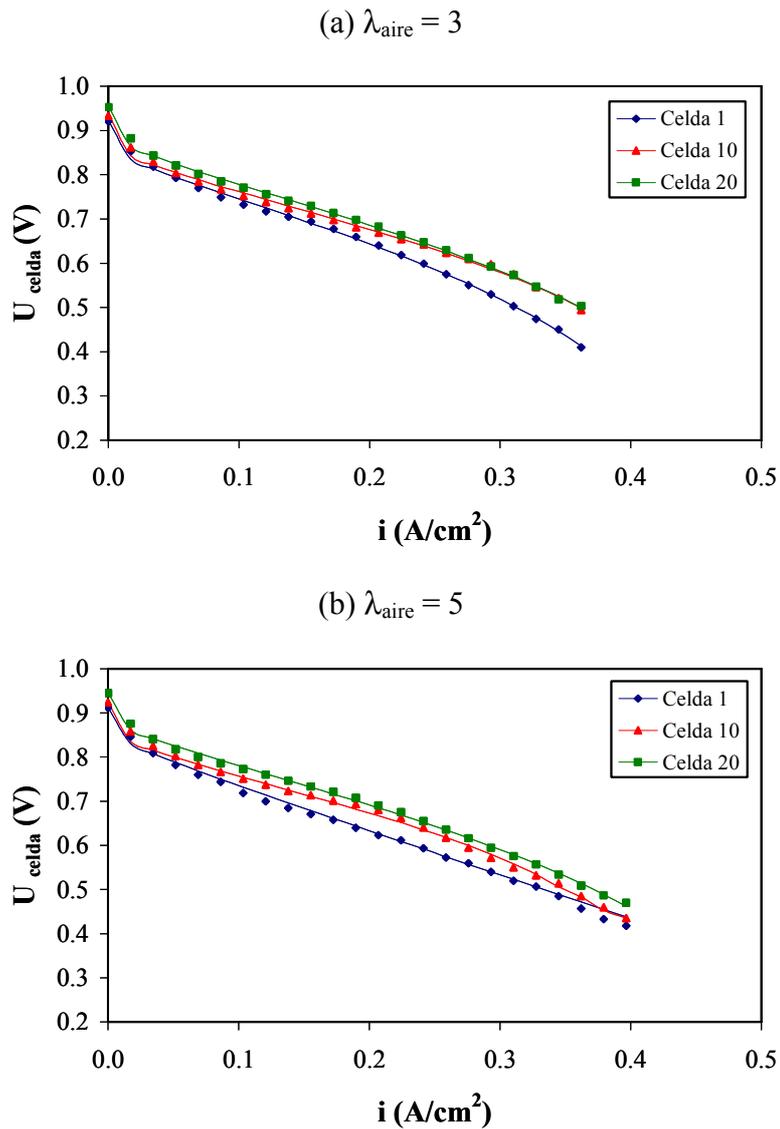
El coeficiente estequiométrico puede influir también en la presión parcial del oxígeno. Si el caudal de aire disminuye, se puede producir una falta de oxígeno a lo largo de los canales, lo

que hace que la presión de oxígeno disminuya. Por tanto, el aumento del coeficiente estequiométrico de aire, puede tener un efecto positivo al hacer que la presión parcial del oxígeno se mantenga prácticamente constante en toda la longitud del cátodo [20].

El hecho de que un coeficiente estequiométrico de aire pueda tener efectos contrarios sobre el funcionamiento de la pila de combustible, hace que sea necesario buscar un valor óptimo para trabajar con él. Un caudal de aire por encima del óptimo tendrá poca influencia a bajas densidades de corriente, aunque un alto coeficiente estequiométrico de aire puede secar la membrana y con ello aumentar la resistencia eléctrica. La caída de potencial no se ve muy afectada ya que la resistencia eléctrica representa sólo una pequeña parte de las pérdidas de la membrana a bajas densidades de corriente [5].

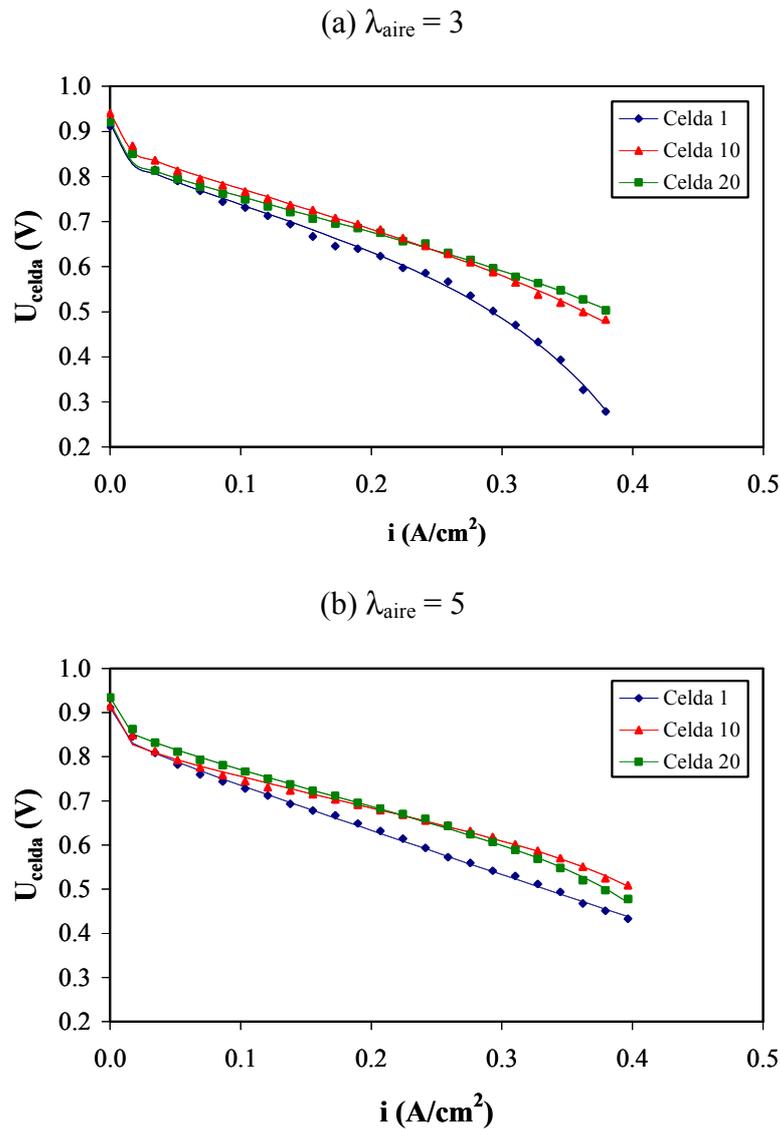
### **3.2.2. Celdas individuales**

El coeficiente estequiométrico del aire afecta a la distribución del aire en los centros activos del catalizador en todas las celdas y esto depende de la posición de cada celda dentro de la pila de combustible. Para ver las diferencias que se producen en las celdas individuales dependiendo de la posición en la que se encuentren, la Figura IV.9 muestra las curvas de polarización para tres celdas de la pila de combustible, a dos coeficientes estequiométricos de aire (a)  $\lambda_{\text{aire}} = 3$  y (b)  $\lambda_{\text{aire}} = 5$ , para las temperaturas de operación y humidificación de 50°C en ambos casos. Las celdas cuyas curvas de polarización se han representado son: la celda 1, que se encuentra situada en la entrada del agua del circuito de refrigeración, por tanto, es la primera celda de la pila de combustible, la celda 10, que se encuentra situada en la mitad de la pila de combustible y la celda 20, que se encuentra situada a la salida del agua del circuito de refrigeración y es la última celda que compone la pila de combustible. En estas figuras se observa que la celda 1 presenta el peor comportamiento para los dos coeficientes estequiométricos del aire y la celda 20 presenta un mejor comportamiento en las zonas de control por activación y control por caída óhmica para el coeficiente estequiométrico del aire de 3. Por otro lado, para el coeficiente estequiométrico del aire de 5 la celda 20 presenta siempre el mejor comportamiento.



**Figura IV.9:** Curvas de polarización de las celdas individuales a diferentes coeficientes estequiométricos del aire, a una temperatura de operación de  $50^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de humidificación de  $50^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura IV.10 se representan las curvas de polarización para las tres celdas mencionadas anteriormente a una temperatura de operación de  $50^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de humidificación de  $70^{\circ}\text{C}$  para los coeficientes estequiométricos del aire de 3 y 5. En dicha figura se observa que la celda 1 es la que peor comportamiento presenta para los dos coeficientes estequiométricos del aire. Para el coeficiente estequiométrico del aire de 3, en la zona de control por activación la celda 10 es la que presenta mayores potenciales, sin embargo, la celda 20 es la que presenta un mayor comportamiento en la zona de control por transferencia de materia. Para el coeficiente estequiométrico del aire de 5 en la zona de control por activación es la celda 20 la que mejor comportamiento presenta y la celda 10 es la que mayor potencial tiene en la zona de control por transferencia de materia.



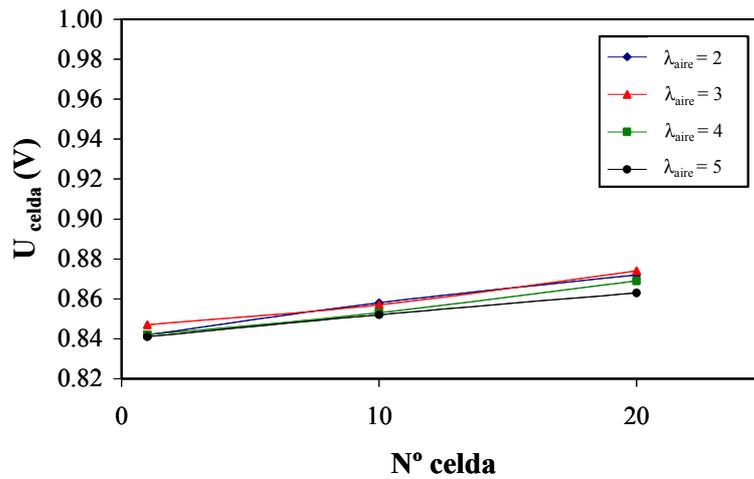
**Figura IV.10:** Curvas de polarización de las celdas individuales a diferentes coeficientes estequiométricos del aire, a una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 70°C.

Para evaluar mejor qué celda ofrece mejor funcionamiento en las distintas condiciones de operación, a continuación se representa el potencial obtenido a una determinada densidad de corriente en función de la posición que ocupan las celdas para las diferentes condiciones de operación. El estudio se ha realizado a tres densidades de corriente que corresponden a las tres zonas de las curvas de polarización. Así, la Figura IV.11 muestra la distribución de potencial con la posición de las celdas para diferentes coeficientes estequiométricos del aire de 2, 3, 4 y 5, y tres densidades de corriente correspondientes a las tres zonas de la curva de polarización: zona de control por activación ( $i = 0.0172 \text{ A/cm}^2$ ), Figura IV.11 (a), zona de control por caída óhmica ( $i = 0.206 \text{ A/cm}^2$ ), Figura VI.11 (b), y zona de control por transferencia de materia, ( $i = 0.344 \text{ A/cm}^2$ ), Figura VI.11 (c), y para las temperaturas de operación y de humidificación de 50°C en

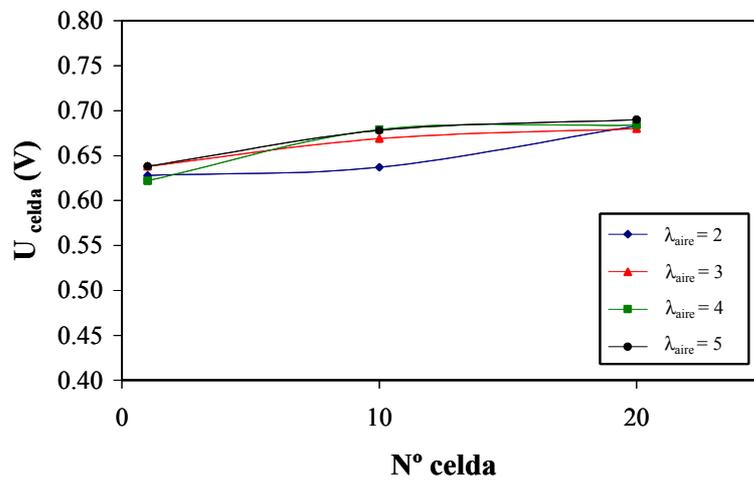
todos casos. Este mismo estudio se ha realizado a la misma temperatura de operación pero a una temperatura de humidificación de 70°C. La distribución de potencial en las tres celdas en estas condiciones y a diferentes coeficientes estequiométricos se puede ver en la Figura IV.12.

Como se puede comprobar en la Figura IV.11 (a), en la zona de control por activación, el potencial aumenta conforme se avanza en la pila de combustible, y la celda 20 presenta mayor potencial para las cuatro estequiometrías de aire. Además, en esta zona, en las tres celdas, el potencial alcanzado es menor cuanto mayor es el coeficiente estequiométrico del aire. La zona de control por activación se encuentra dominada por la cinética de la reacción, y al contrario de lo que cabría esperar, mayores coeficientes estequiométricos de aire, dan lugar a potenciales más bajos. Esto puede ser debido a que, aunque un exceso de aire favorece la reducción del oxígeno, ya que se puede distribuir de forma más uniforme en los centros activos de los electrodos y favorece los procesos de difusión y de transferencia de protones, una excesiva cantidad de aire también puede deshidratar la membrana, lo cual hace que la cinética de la reacción sea aún más lenta dando lugar a potenciales menores. Si se aumenta la temperatura de humidificación hasta 70°C, tal como se puede observar en la Figura IV.12 (a), el potencial también aumenta con la posición de las celdas, pero los valores alcanzados son superiores a los obtenidos para la temperatura de humidificación de 50°C. Al aumentar la humidificación, la conductividad de la membrana aumenta favoreciendo el transporte de los protones, lo cual permite alcanzar mayores potenciales. El efecto del coeficiente estequiométrico es más acusado para esta temperatura de humidificación que para la de 50°C.

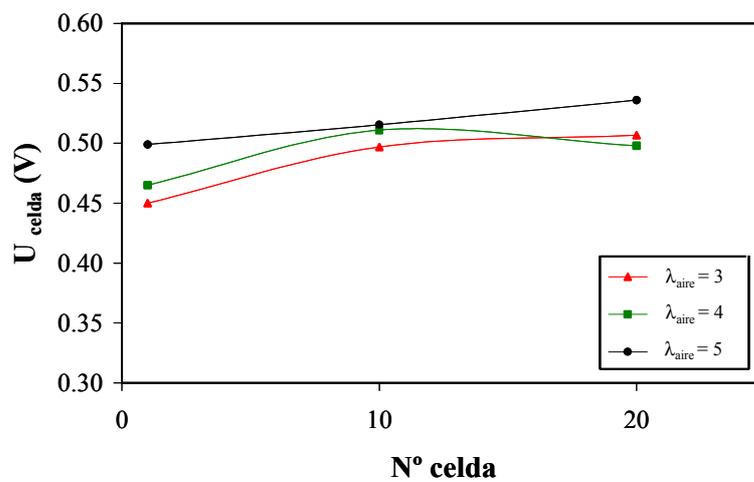
(a) Zona de control por activación



(b) Zona de control por caída óhmica.

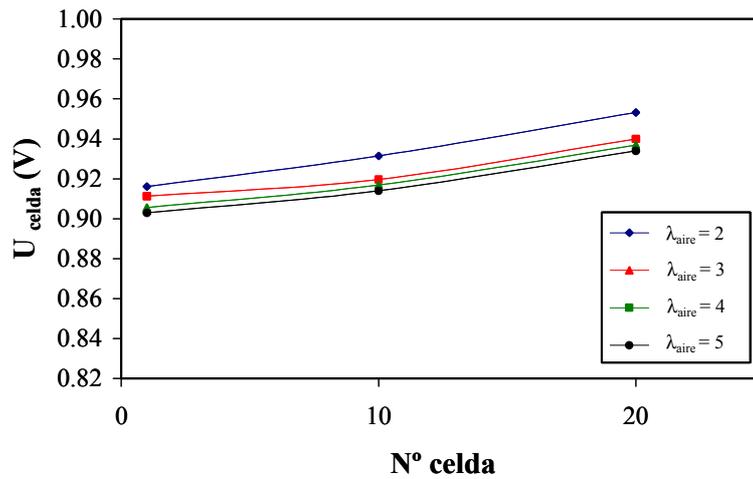


(c) Zona de control por transferencia de materia

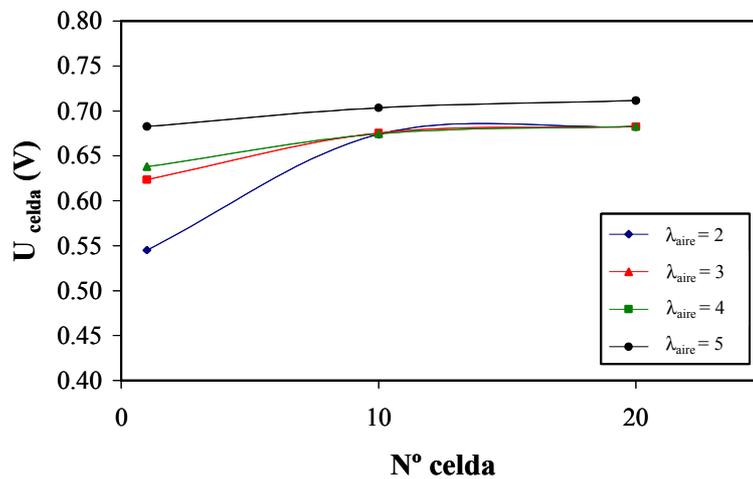


**Figura IV.11:** Potencial de las celdas individuales a diferentes coeficientes estequiométricos del aire en las tres zonas de la curva de polarización a una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

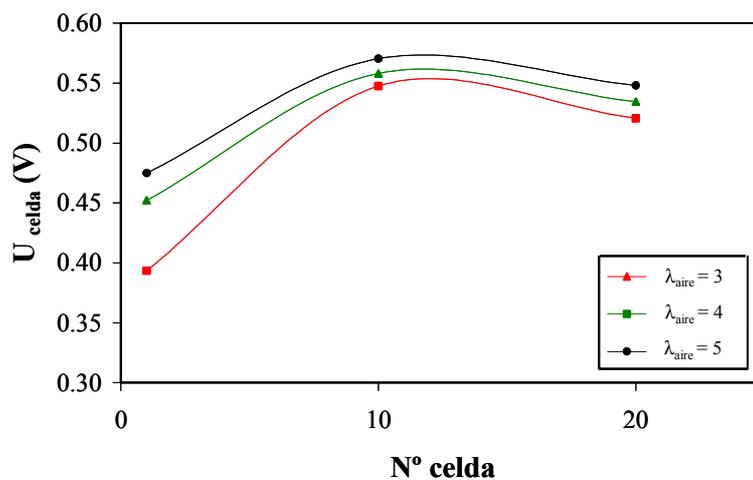
(a) Zona de control por activación



(b) Zona de control por caída óhmica



(c) Zona de control por transferencia de materia



**Figura IV.12:** Potencial de las celdas individuales a diferentes coeficientes estequiométricos del aire en las tres zonas de la curva de polarización a una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 70°C.

En la zona controlada por la caída óhmica, para una densidad de corriente de  $0.2063 \text{ A/cm}^2$ , Figuras IV.11 (b) y IV.12 (b), se puede observar que al igual que ocurría en la zona de control por activación, el potencial aumenta a lo largo de la pila de combustible, proporcionando mayor potencial la celda 20. Sin embargo, en esta zona de la curva característica, el potencial de las celdas aumenta con el coeficiente estequiométrico. La distribución de potencial es más homogénea conforme aumenta el coeficiente estequiométrico del aire, especialmente a la temperatura de humidificación de  $70^\circ\text{C}$ . En esta zona de la curva de polarización, la producción de agua es mayor que a bajas densidades de corriente, lo cual favorece la hidratación de la membrana, sobretodo a coeficientes estequiométricos altos aunque la temperatura de humidificación no sea muy alta. Para la máxima temperatura de humidificación de  $70^\circ\text{C}$ , Figura IV.12 (b), el potencial proporcionado por la celda 1, aunque sigue presentando el valor más bajo, se ve favorecido por el aumento del coeficiente estequiométrico del aire, mientras que las otras celdas presentan el mismo valor de potencial para los coeficientes estequiométricos del aire de 2, 3 y 4, dando lugar a un aumento del potencial para el coeficiente estequiométrico de 5.

En las Figuras IV.11 (c) y IV.12 (c), se representa la variación del potencial con la posición de las celdas en la pila de combustible en la zona de la curva de polarización controlada por la transferencia de materia a una densidad de corriente de  $0.344 \text{ A/cm}^2$ . En este caso no se han podido representar los potenciales para un coeficiente estequiométrico del aire de 2, ya que no se ha conseguido llegar a estas densidades de corriente con un coeficiente estequiométrico de aire tan bajo. En la Figura IV.11 (c), se puede observar como la distribución de potencial es más uniforme con el aumento de la estequiometría y además, el potencial también aumenta con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire. A altas densidades de corriente, donde predomina la limitación por transferencia de materia, un aumento del caudal de aire favorece claramente el funcionamiento de la pila de combustible y por tanto, se obtienen mayores potenciales. Sin embargo, al aumentar la temperatura de humidificación hasta  $70^\circ\text{C}$ , la distribución de los potenciales individuales de celdas es menos uniforme, tal como se muestra en la Figura IV.12 (c), obteniendo para los tres coeficientes estequiométricos un mayor potencial en la celda 10. También se puede observar en esta figura, que el potencial de las celdas aumenta claramente con el coeficiente estequiométrico del aire.

Como se ha podido comprobar en las Figuras IV.11 y IV.12, el coeficiente estequiométrico del aire influye en la variación del potencial con la posición de las celdas individuales, existiendo diferencias claras entre el potencial que proporcionan la primera y la

última celda. En general, un aumento del coeficiente estequiométrico del aire, da lugar a una mayor homogeneidad en la variación del potencial con la posición de la celda y mayores valores del potencial de cada celda, ya se favorece la distribución del oxígeno en los centros activos del catalizador, lo que aumenta la difusividad y el transporte de materia y de los protones [21, 22]. Sin embargo, también se ha podido comprobar que la distribución de potencial de las celdas individuales y el efecto del coeficiente estequiométrico del aire, depende de la temperatura de humidificación, ya que como se puede observar en las Figuras IV.11 y IV.12, el potencial de las celdas varía de una forma más acentuada para la temperatura de humidificación de 70°C.

Una vez estudiado el efecto del coeficiente estequiométrico del aire sobre el comportamiento de la pila de combustible, se ha seleccionado el valor de 5 para estudiar la influencia de la temperatura de operación y de humidificación, ya que es el que ofrece mejores resultados, obteniendo las mayores densidades de corriente límite y menores caídas de potencial.

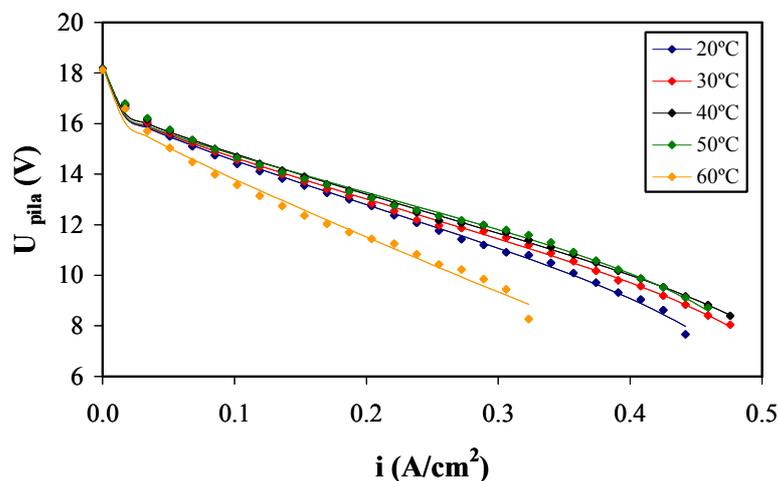
### **3.3. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN**

Las temperaturas de operación y de humidificación son parámetros muy importantes en el funcionamiento de la pila de combustible, ya que pueden influir tanto en la cinética de la reacción electroquímica como en las condiciones de trabajo de la membrana. Una temperatura de operación alta favorece la cinética de reacción, la tolerancia al catalizador, la eliminación del calor y la gestión del agua. La temperatura de humidificación favorece la hidratación de la membrana, por lo que aumenta la conductividad y disminuye la resistencia de la misma. Además, como ya se ha estudiado en el apartado anterior, la influencia del coeficiente estequiométrico depende tanto de la temperatura de operación como de la temperatura de humidificación, por tanto, cabe esperar que ambas temperaturas tengan una influencia muy importante en el funcionamiento de la pila de combustible.

#### ***3.3.1. Efecto de la temperatura de operación en ausencia de humidificación***

En primer lugar se ha estudiado cómo influye la temperatura de operación en el comportamiento estacionario de la pila de combustible en ausencia de humidificación. Para ello se han obtenido las curvas de polarización a diferentes temperaturas de operación, desde 20°C hasta 60°C, en la Figura IV.13 se representan dichas curvas de polarización. En ellas se puede observar que el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la

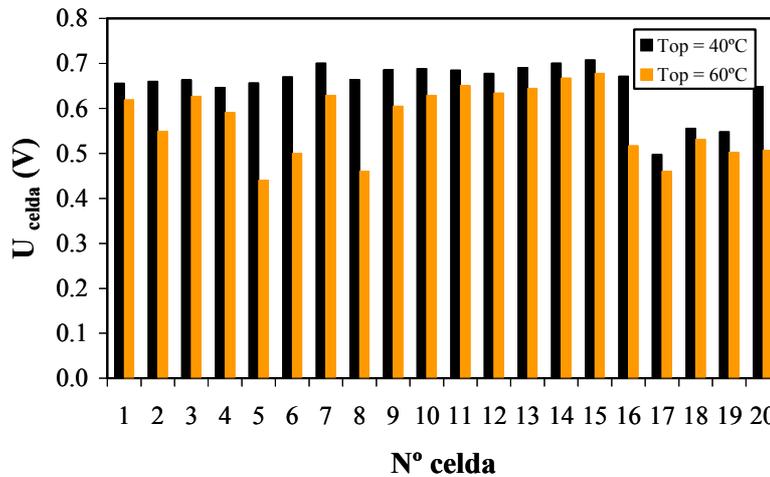
temperatura de 20°C a 40°C, no se encuentra una diferencia apreciable cuando la temperatura varía de 40°C a 50°C y se observa una caída de potencial muy grande cuando la temperatura de operación aumenta hasta 60°C. En ausencia de humidificación no se ha podido trabajar a temperaturas más altas, ya que el funcionamiento de la pila de combustible era deficiente. Estas curvas de polarización se han obtenido con un coeficiente estequiométrico del aire de 5.



**Figura IV.13:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes temperaturas de operación en ausencia de humidificación.

El aumento de la temperatura de operación favorece la difusividad de los gases y disminuye la resistencia de la membrana, además, favorece la cinética de reacción y todo esto hace que se reduzcan las pérdidas por activación. Sin embargo, cuando la temperatura de operación es demasiado alta la humedad de los gases y el contenido en agua de la membrana disminuyen, lo cual hace que la conductividad protónica disminuya y aumente su resistencia. Esto ocurre cuando la temperatura de operación de la pila de combustible aumenta hasta 60°C, donde se puede observar una clara caída de potencial en todas las zonas de la curva de polarización de la pila de combustible. Por tanto, se puede concluir que cuando se trabaja a temperaturas altas, no es suficiente la generación de agua en la pila de combustible para mantener el nivel de humedad adecuado en la membrana y es necesario humidificar los gases antes de su entrada en la pila de combustible [23]. En el caso de una única celda, se autohumidifica mediante el agua producida en la interfase membrana-cátodo que se difunde rápidamente a través del cátodo y de la membrana hacia el ánodo, que es rápidamente humidificado [24]. Sin embargo, para la pila de combustible, el agua producida no es suficiente para el transporte eficiente de los protones, sobretodo a densidades de corriente altas, siendo imprescindible un balance adecuado de agua que implica un aporte externo de humedad [25]. La

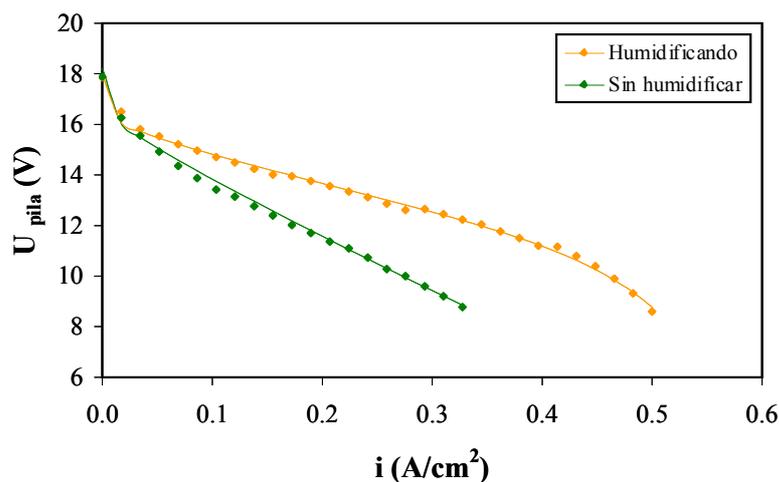
Figura IV.14 representa los potenciales individuales de cada celda a una densidad de corriente intermedia  $0.2036 \text{ A/cm}^2$  y diferentes temperaturas de operación  $40^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ .



**Figura IV.14:** Potenciales de las celdas individuales a una densidad de corriente de  $0.2036 \text{ A/cm}^2$  sin humidificación externa.

En la Figura IV.14 se observa claramente que los potenciales de las celdas individuales son mayores y su distribución es más uniforme para la temperatura de operación de  $40^\circ\text{C}$ . Por otro lado para la temperatura de operación de  $60^\circ\text{C}$ , los potenciales son menores y su distribución es menos uniforme, lo que puede ocasionar un mal funcionamiento si el potencial de una celda en particular disminuye mucho con respecto a las demás.

En la Figura IV.15 se representan las curvas de polarización de la pila de combustible a una temperatura de operación de  $60^\circ\text{C}$  sin humidificación externa y humidificando los gases a una temperatura de humidificación de  $60^\circ\text{C}$ . En esta figura se puede observar como el funcionamiento de la pila de combustible mejora notablemente cuando se trabaja con aporte externo de humedad.



**Figura IV.15:** Curvas de polarización de la pila de combustible obtenidas a una temperatura de operación de 60°C a diferentes condiciones de humidificación.

Si se comparan las curvas de polarización obtenidas con y sin humidificación externa, se observa que en ausencia de humidificación externa el potencial de la pila de combustible cae bruscamente desde el principio con una pendiente muy elevada. Sin embargo, en la curva obtenida humidificando los gases el potencial alcanzado es mayor para todas las densidades de corriente. La zona de polarización por activación es mucho menos pronunciada y se puede distinguir claramente una zona de control por caída óhmica más extensa. En esta última curva de polarización, también se puede apreciar la zona de control por transferencia de materia.

Cuando se trabaja sin humidificación externa, la humedad depende de la densidad de corriente de trabajo, ya que el agua generada es proporcional a la densidad de corriente y a la temperatura de operación de la pila de combustible, mientras que cuando se hace un aporte externo de humedad, la humedad de la pila de combustible depende principalmente de la temperatura de humidificación. Por tanto, para una determinada densidad de corriente de trabajo, la temperatura de operación de la pila de combustible y la temperatura de humidificación influirán en el comportamiento de la pila de combustible. Así pues, en los siguientes apartados se estudiará el comportamiento estacionario de la misma en función de las temperaturas de operación y de humidificación.

### ***3.3.2. Efecto de la temperatura de operación a temperatura de humidificación constante***

Una vez se ha estudiado el efecto de la temperatura de operación en ausencia de humidificación externa sobre las curvas de polarización, a continuación se estudia la influencia de la temperatura de operación para distintas temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. Se ha humidificado el ánodo y el cátodo. Las curvas de polarización se muestran en la Figura IV.16.

Las curvas de polarización obtenidas para una temperatura de humidificación de 40°C y diferentes temperaturas de operación se presentan en la Figura IV.16 (a) donde se observa que el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la temperatura de operación de 40°C a 50°C, sin embargo, a partir de esta temperatura de operación los potenciales disminuyen llegando a ser muy bajos cuando la temperatura de operación aumenta hasta 70°C.

Los resultados obtenidos a una temperatura de humidificación de 50°C, Figura IV.16 (b), muestran que para estas condiciones de humidificación, existe una ligera mejora en el funcionamiento de la pila de combustible cuando se aumenta la temperatura de operación de 40°C a 50°C sobre todo en la zona de control por caída óhmica. Sin embargo, no existen diferencias significativas en el funcionamiento de la pila de combustible para temperaturas de operación de 50°C y 60°C, produciéndose un empeoramiento en el funcionamiento y descenso del potencial cuando la temperatura de operación aumenta hasta 70°C y 80°C.

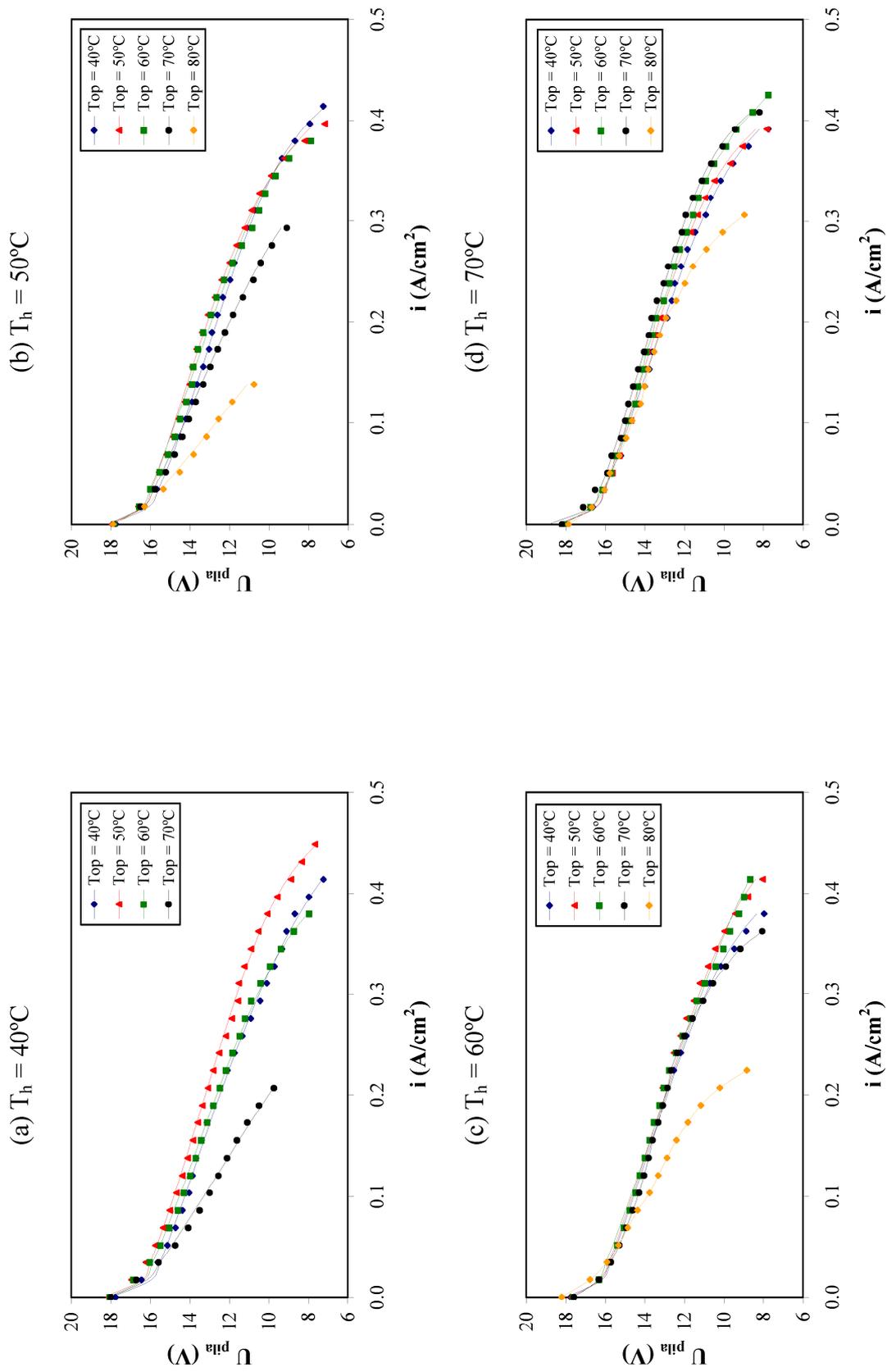
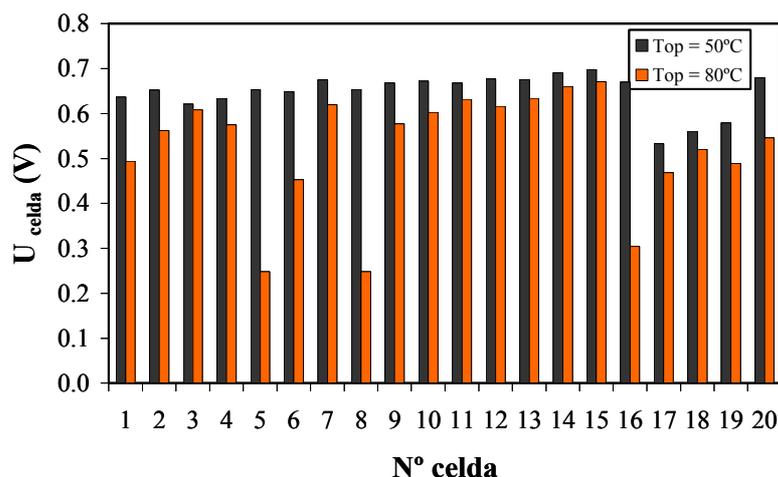


Figura IV.16: Curvas de polarización de la pila de combustible a diferentes temperaturas de operación y temperatura de humidificación constante.

Al aumentar la temperatura de humidificación a 60°C, Figura IV.16 (c), se puede observar que prácticamente no hay variación en las curvas de polarización con el aumento de la temperatura de operación hasta 60°C, sobretodo en las zonas de control por activación y de control por caída óhmica. En la zona de control por transferencia de materia si que se observan diferencias entre los potenciales alcanzados en cada caso. Se produce un incremento del potencial y de la densidad de corriente alcanzada con el aumento de la temperatura de operación de 40°C hasta 60°C y disminuye ligeramente cuando la temperatura de operación alcanza los 70°C. Para la temperatura de operación de 80°C y en estas condiciones de humidificación, se observa claramente un descenso del potencial y un mal funcionamiento de la pila de combustible.

Por último, en la Figura IV.16 (d) se presentan las curvas de polarización para la temperatura de humidificación de 70°C y diferentes temperaturas de operación. En dicha figura se puede observar que el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la temperatura de operación hasta que ésta llega a los 80°C, donde se produce un claro descenso del potencial y por tanto, un mal funcionamiento de la pila de combustible.

Para comprobar el efecto de la temperatura de operación sobre el potencial de las celdas individuales, en la Figura IV.17 se representa dicho potencial a una densidad de corriente intermedia de 0.2034 A/cm<sup>2</sup>, a una temperatura de humidificación constante de 60°C y a dos temperaturas de operación diferentes, 50°C y 80°C. Estas dos temperaturas de operación, coinciden con las temperaturas que ofrecen el mejor y el peor funcionamiento de la pila de combustible para la temperatura de humidificación de 60°C, tal como muestra la Figura IV.16 (c).



**Figura IV.17:** Potenciales de las celdas individuales a una densidad de corriente de  $0.2036 \text{ A/cm}^2$  y una temperatura de humidificación de  $60^\circ\text{C}$ .

En la Figura IV.17 puede observarse que los potenciales de las celdas individuales disminuyen considerablemente para la temperatura de operación de  $80^\circ\text{C}$ . Además, hay grandes variaciones de potencial entre las diferentes celdas, lo cual es indicativo de que la pila de combustible está funcionando mal, mientras que para la temperatura de operación de  $50^\circ\text{C}$ , la distribución de potenciales es más homogénea.

Tal como se puede deducir de los resultados anteriores, el efecto de la temperatura de operación depende de las condiciones de humidificación de la pila de combustible. Cuando la temperatura de humidificación es baja, un aumento de la temperatura de operación hace que el funcionamiento de la pila de combustible empeore y que el potencial disminuya. Esto es debido a que cuando se trabaja con temperaturas de operación altas, si las membranas no se encuentran bien humidificadas, la cantidad de agua evaporada es mayor haciendo que las membranas se sequen y la conductividad protónica de la membrana disminuya, produciendo un peor funcionamiento de la pila de combustible [23, 26]. Este comportamiento se puede observar claramente en la Figura IV.16 (a), donde la temperatura de humidificación es de  $40^\circ\text{C}$ . Sin embargo, para temperaturas de humidificación más altas, el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la temperatura de operación, tal como se observa en la Figura IV.16 (d), para la temperatura de humidificación de  $70^\circ\text{C}$ . Cuando la membrana se encuentra bien hidratada, el aumento de la temperatura de operación produce una mejora en el funcionamiento de la pila de combustible, ya que se produce un aumento de la densidad de corriente de intercambio lo cual produce una disminución de las pérdidas por activación. El

aumento de la temperatura de operación también favorece la difusividad de los gases y de la conductividad de la membrana. Cuando se trabaja a bajas temperaturas de operación, la humidificación de la membrana es mejor, ya que se evapora menos cantidad de agua, sin embargo, la cinética de la reacción es más lenta a bajas temperaturas de operación. A bajas densidades de corriente, el aumento de la cinética de reacción producido por el aumento de la temperatura de operación, puede tener más influencia que la falta de hidratación de la membrana, dando lugar a un mejor funcionamiento de la pila de combustible, aunque si la temperatura de operación es demasiado alta, la capa de catalizador no se hidrata correctamente, dando lugar a una disminución de la superficie activa de catalizador [2], el potencial disminuye notablemente y se produce un mal funcionamiento de la pila de combustible. A altas densidades de corriente, la producción de agua es más alta, y esto da lugar a una mejor hidratación de la membrana y del catalizador lo cual aumenta la superficie activa dando lugar a un mejor funcionamiento. Sin embargo si la temperatura de operación es demasiado alta, la cantidad de agua que genera la reacción no es suficiente para mantener humidificada la membrana y es necesario aportar humidificación externa. Este comportamiento se puede observar en las Figuras IV.16 (b), IV.16 (c) y IV.16 (d) cuando la temperatura de operación es de 80°C y en algunos casos también cuando la temperatura de operación es de 70°C donde se producen caídas de potencial mayores debido a que la membrana y el catalizador no se encuentran bien hidratados, la cantidad de agua evaporada es mayor que la que se produce, secando las membranas, lo que conlleva a un aumento de la resistencia, una disminución de la conductividad y de la superficie activa del catalizador, y por tanto, se llega a un mal funcionamiento de la pila de combustible.

### ***3.3.3. Efecto de la temperatura de humidificación a temperatura de operación constante***

Una vez se ha comprobado que el efecto de la temperatura de operación depende en muchos casos de la humidificación de la pila de combustible, se estudia la influencia de la temperatura de humidificación de los gases a diferentes temperaturas de operación, utilizando la misma temperatura de humidificación tanto en el ánodo como en el cátodo. En la Figura IV.18 se representa el efecto de la temperatura de humidificación sobre las curvas de polarización para diferentes temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C y 80°C.

De forma general, en la Figura IV.18 se observa, que el aumento de la temperatura de humidificación favorece el funcionamiento de la pila de combustible. Sin embargo, esta mejora

afecta de forma diferente a las curvas de polarización dependiendo de la temperatura de operación. Así, en la Figura IV.18 (a) se puede observar que para una temperatura de operación de 40°C el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la humidificación. Para una temperatura de operación de 50°C, Figura IV.18 (b), se puede observar cómo existe una mayor diferencia entre trabajar con la pila de combustible humidificada o no. Sin embargo, en presencia de humidificación no hay grandes diferencias en las curvas de polarización, sobre todo en las zonas de control por activación y caída óhmica, presentando más diferencias en la zona de control por transferencia de materia. Cuando la temperatura de operación es de 60°C, Figura IV.18 (c), se puede observar claramente que el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la temperatura de humidificación, y esta mejora es mucho más pronunciada a las temperaturas de operación de 70°C y 80°C, Figuras IV.18 (d) y (e) respectivamente.

Cabe destacar, que hay curvas que no se han podido realizar a estas dos últimas temperaturas de operación, como son en ausencia de humidificación, y a la temperatura de humidificación de 40°C y en el caso de la temperatura de operación de 80°C, tampoco se ha podido obtener la curva de polarización a la temperatura de humidificación de 50°C. Esto es debido a que estas temperaturas de operación son muy altas y la pila de combustible precisa temperaturas de humidificación mayores para evitar que las membranas se sequen.

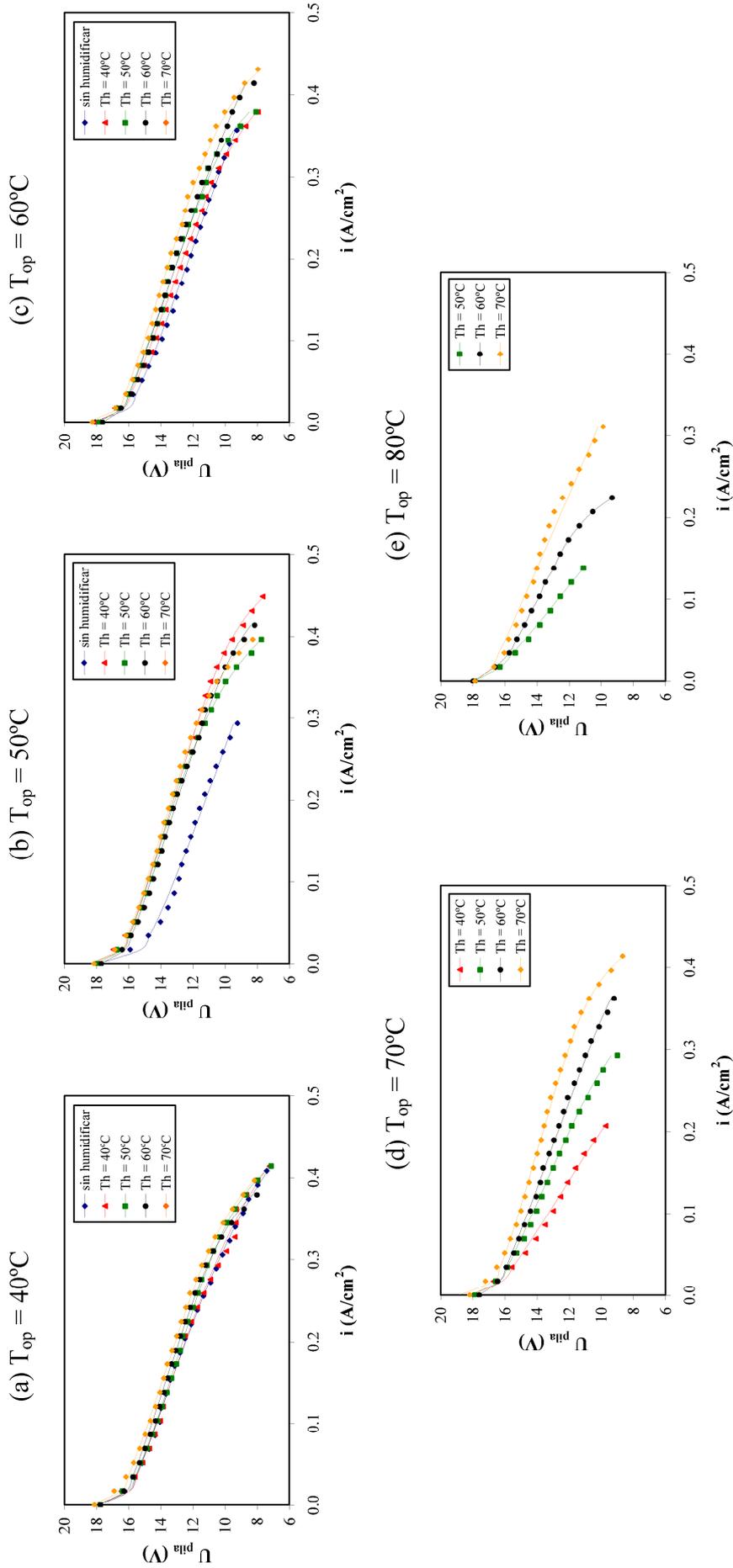


Figura IV.18: Curvas de polarización de la pila de combustible a diferentes temperaturas de humidificación y temperatura de operación constante.

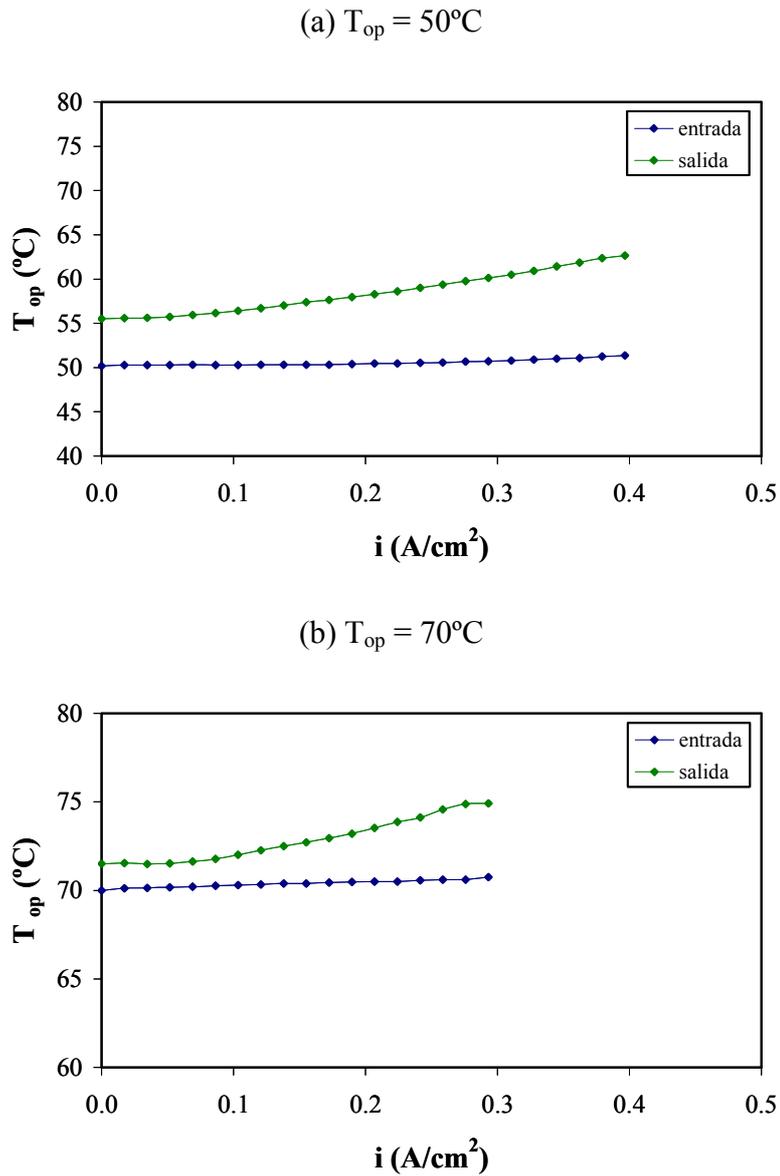
Si se comparan las curvas de polarización de la Figura IV.18 para las distintas temperaturas de operación, se puede concluir que cuanto mayor es la temperatura de operación, la influencia de la humidificación es mayor. A bajas densidad de corriente, en la zona de control por activación, las membranas no se encuentran todavía bien hidratadas y necesitan un mayor aporte de humedad. También se puede observar, que cuando aumenta la temperatura de humidificación, la máxima densidad de corriente límite aumenta, ya que la humedad hace que mejore la difusividad de los gases y por tanto la transferencia de materia [23, 27, 28]. A altas temperaturas de operación de 70°C y 80°C, es donde más efecto tiene la temperatura de humidificación, y se puede observar claramente cómo el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento de la humidificación. Esto es lógico, ya que a estas temperaturas de operación, las membranas se secan debido a que en el balance global de agua, probablemente sea mayor el agua evaporada que la que se encuentra en las celdas, y esto produce una disminución de la conductividad de la membrana y un aumento de la resistencia. De hecho, a las temperaturas de operación más elevadas de 70°C y 80°C es cuando la pila de combustible presenta peor funcionamiento, incluso a elevadas temperaturas de humidificación.

### ***3.3.4. Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre el potencial de las celdas individuales***

Una vez se ha estudiado la influencia de las temperaturas de operación y de humidificación sobre las curvas de polarización de la pila de combustible, se va a estudiar como influyen dichas temperaturas sobre los voltajes de tres celdas individuales situadas a la entrada, en el centro y a la salida del agua del circuito de refrigeración de la pila de combustible.

El potencial de las celdas individuales varía con la posición en la que se encuentren dentro de la pila de combustible. Esta variación puede ser debida a las variaciones de temperatura que tiene lugar a lo largo de la pila de combustible. La temperatura de operación aumenta con la densidad de corriente y además varía de la entrada salida de la pila de combustible. Esta variación de la temperatura dentro de la pila de combustible se muestra en la Figura IV.19 donde se representa el efecto de la densidad de corriente en la temperatura a la entrada y a la salida del agua de refrigeración de la pila de combustible a dos temperaturas de operación diferentes, 50°C, Figura IV.19 (a), y 70°C, Figura IV.19 (b), para la temperatura de humidificación de 50°C en ambos casos. En esta figura se ve cómo la temperatura del agua de refrigeración a la entrada de la pila de combustible permanece prácticamente constante con la densidad de corriente, sin embargo la temperatura a la salida de la pila de combustible aumenta

con la densidad de corriente, dando lugar a una diferencia importante de temperatura entre la entrada y la salida que además va aumentando con la densidad de corriente [29-32]. Esto provoca, que las celdas no se encuentren a las mismas condiciones de temperatura, existiendo una gran diferencia de temperatura entre la primera y la última celda, por tanto, es posible que su funcionamiento no sea el mismo.

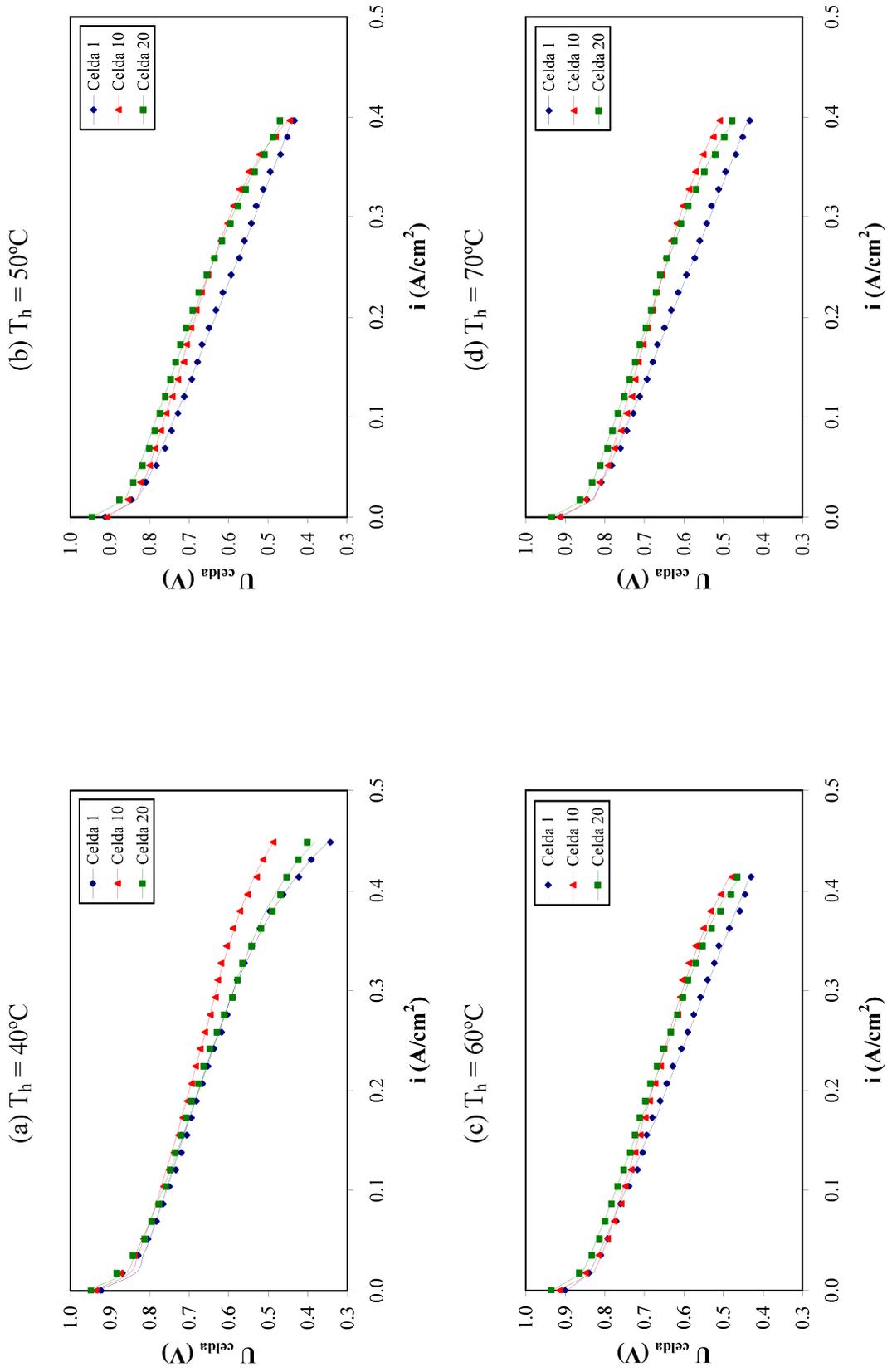


**Figura IV.19:** Variación de la temperatura de la pila de combustible con la densidad de corriente a una temperatura de humidificación de  $50^{\circ}\text{C}$ .

Para ver el modo en el que el potencial individual de las celdas puede verse afectado, se ha estudiado el comportamiento estacionario de la celda 1, situada en la entrada de los gases, de una celda intermedia, celda 10, y de la última celda, celda 20. Este estudio se ha realizado para las temperaturas de operación de la pila de combustible de 50°C y de 70°C y a diferentes temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.

La Figura IV.20, muestra las curvas de polarización de las celdas 1, 10 y 20 a una temperatura de operación de 50°C y cuatro temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. En esta figura se observa que a bajas densidades de corriente, cuando las celdas operan en la zona de control por activación, el funcionamiento de la celda 20 es mejor que el de las otras celdas, ya que, según se observó en la Figura IV.19 (a) la temperatura a la que se encuentra esta celda es mayor que el resto de las celdas y por tanto a bajas densidades de corriente se favorece la cinética de reacción que domina la zona de control por activación. Este efecto es más acusado conforme aumenta la temperatura de humidificación tal como se observa en la Figura IV.20.

Sin embargo, cuando se trabaja a altas densidades de corriente, en la zona de control por transferencia de materia, las celdas 10 y 20 tienen un comportamiento similar excepto en el caso al que se trabaja con una temperatura de humidificación de 40°C en que el potencial de la celda 10 es claramente superior. Esto puede ser debido a que en estas condiciones de temperatura de operación y de humidificación de la pila de combustible, la celda 10 se encuentra en unas condiciones óptimas, mientras que para esta temperatura de humidificación, la temperatura de operación de la celda 20 a elevadas densidades de corriente es muy alta. Por otro lado, la celda 1 que corresponde a la entrada de la pila de combustible es la que peor funciona, produciendo el menor voltaje individual, ya que la temperatura en esa zona de la pila de combustible es inferior al resto de las celdas.



**Figura IV.20:** Curvas de polarización de las celdas individuales a una temperatura de operación  $50^\circ\text{C}$  y diferentes temperaturas de humidificación.

Este mismo estudio se ha realizado para una temperatura de operación de 70°C. En la Figura IV.21, se representan las curvas de polarización para las celdas 1, 10 y 20 a la temperatura de operación de 70°C y las temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. Cuando la temperatura de humidificación es de 40°C y 50°C, Figuras IV.21 (a) y (b), la celda 10 que corresponde a la zona media de la pila de combustible es la que presenta el mejor funcionamiento y el peor funcionamiento corresponde a la celda 20, situada al final de la pila de combustible, especialmente a altas densidades de corriente. Este mal funcionamiento a altas densidades de corriente en la celda 20, puede ser debido a que para la temperatura de operación de 70°C, las temperaturas de humidificación de 40°C y 50°C no son suficientes para mantener bien hidratada la membrana, especialmente la de 40°C ya que la temperatura a la que opera la celda 20 es superior a 70°C lo cual implica que la membrana necesita más aporte de humedad para conseguir estar bien hidratada. En general, el funcionamiento de una celda de combustible mejora con el aumento de la temperatura, debido a que mejora la difusividad de los gases y la conductividad de la membrana, tal como ya se ha comentado anteriormente. Sin embargo, si la temperatura de operación es demasiado alta, la conductividad de la membrana disminuye y la humedad relativa de los gases y el contenido en agua de la membrana disminuyen. A bajas densidades de corriente, el funcionamiento de la celda 20 mejora con respecto al resto de celdas, lo cual puede ser debido a que para bajas densidades de corriente, la pila de combustible está trabajando en la zona de activación y está controlada por la cinética del electrodo que mejora con el aumento de la temperatura.

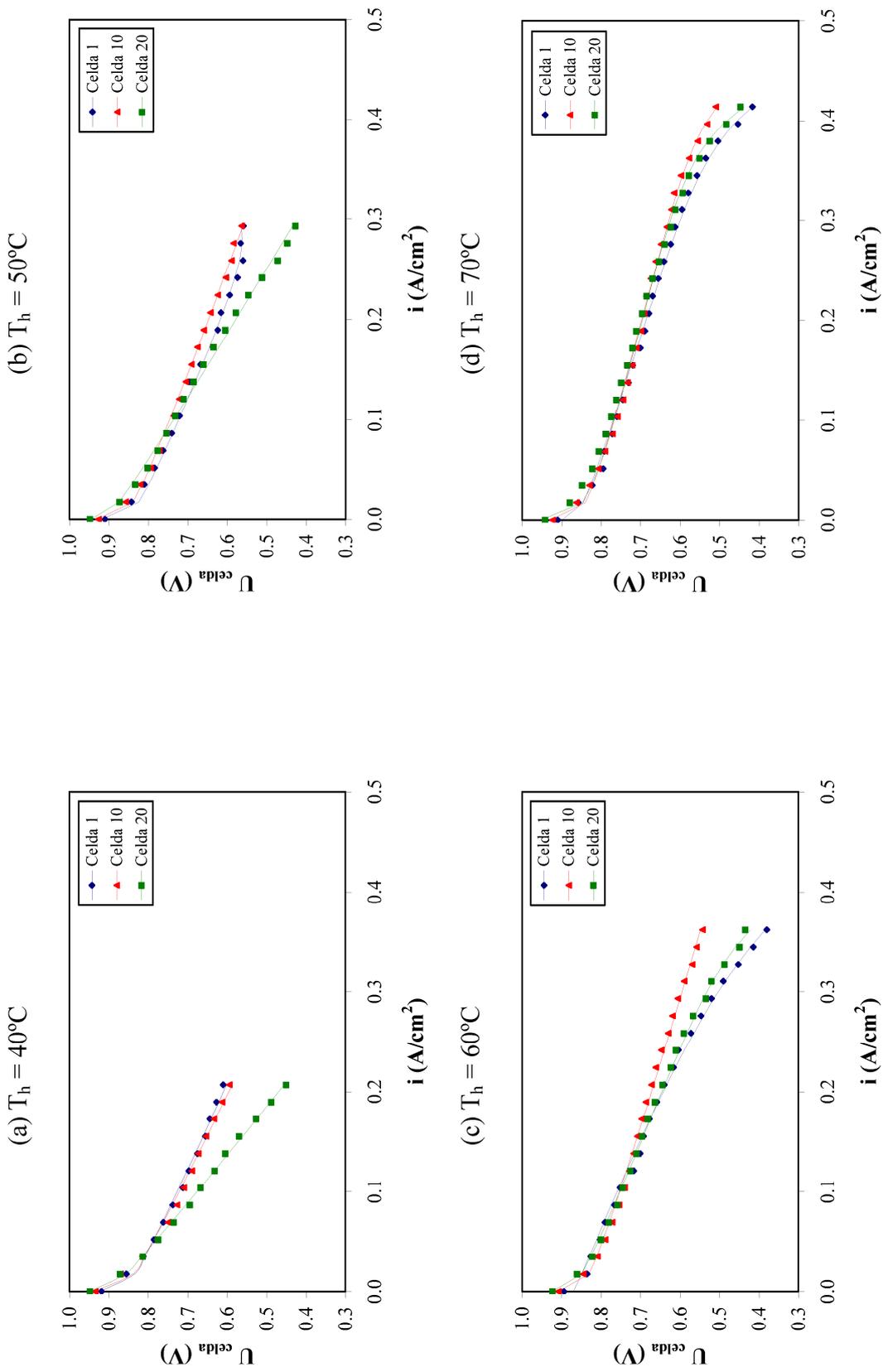


Figura IV.21: Curvas de polarización de las celdas individuales a una temperatura de operación  $70^\circ\text{C}$  y diferentes temperaturas de humidificación.

Al aumentar la temperatura de humidificación hasta 60°C, Figura IV.21 (c), la celda 10 es la que presenta el mejor funcionamiento y la celda 20 también mejora con respecto a la celda 1. En este caso, aunque la temperatura de operación en la celda 20 es mayor que en la celda 1, la hidratación de la membrana aumenta también debido a la mayor temperatura de humidificación y en consecuencia también aumenta la conductividad protónica de la membrana. Finalmente, para una temperatura de humidificación 70°C, Figura IV.21 (d) el funcionamiento de las tres celdas mejora, y las diferencias entre las tres celdas disminuyen con respecto a las experiencias realizadas a temperaturas de humidificación más bajas. Sólo se observan diferencias a altas densidades de corriente, que corresponde a la zona de control por transferencia de materia, donde la celda 10 es la que mayor potencial produce.

### 3.4. PARÁMETROS CINÉTICOS

Del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en el apartado 6.3 del Capítulo I sobre la relación entre el potencial de una celda y de la pila de combustible con la densidad de corriente, ecuaciones (I.63) y (I.64) respectivamente, se pueden determinar los parámetros cinéticos del sistema, como son los coeficientes  $\beta_i$ , que influyen principalmente en la zona de control por activación de las curvas de polarización, la resistencia que influye fundamentalmente en la zona de control por caída óhmica y los coeficientes empíricos c y d que afectan al término de polarización por transferencia de materia.

Estos coeficientes se han determinado para cada una de las 20 celdas individuales y todas las condiciones de operación utilizadas en la Tesis Doctoral, aunque en el estudio presentado en los apartados anteriores, se han representado los valores calculados del potencial total que proporciona la pila de combustible que corresponde a la suma de los voltajes de las 20 celdas, junto con los valores experimentales.

En la Tabla IV.1 se recogen los valores promedio de todos los coeficientes que aparecen en el modelo junto con el valor del coeficiente de transferencia de carga de la reacción catódica obtenido a partir de la ecuación (I.57)

**Tabla IV.1:** Valores promedio de los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales mediante el modelo matemático.

$T_{op} = 40^{\circ}\text{C}$								
$T_h$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
40	-0.8950	0.0036	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.09 \cdot 10^{-5}$	0.7121	0.0035	0.127	0.3694
50	-0.9083	0.0036	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$-5.76 \cdot 10^{-5}$	0.6956	0.0006	0.0452	0.3694
60	-0.8961	0.0036	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$-3.48 \cdot 10^{-5}$	0.7284	0.0036	0.2159	0.2354
70	-0.9013	0.0036	$2.26 \cdot 10^{-4}$	$-4.76 \cdot 10^{-5}$	0.7533	0.0009	0.05	0.3846
$T_{op} = 50^{\circ}\text{C}$								
$T_h$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
40	-0.9394	0.0035	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$-4.57 \cdot 10^{-5}$	0.7101	0.0001	0.0469	0.4191
50	-0.8936	0.0036	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$-4.47 \cdot 10^{-5}$	0.7785	0.0102	0.0651	0.3758
60	-0.9313	0.0035	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$-2.75 \cdot 10^{-5}$	0.7679	0.0018	0.0467	0.4099
70	-0.8882	0.0036	$1.49 \cdot 10^{-4}$	$-3.63 \cdot 10^{-5}$	0.7032	0.0008	0.0981	0.3620
$T_{op} = 60^{\circ}\text{C}$								
$T_h$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
40	-0.8936	0.0036	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$-4.47 \cdot 10^{-5}$	0.8785	0.0102	0.0651	0.3758
50	-0.9229	0.0035	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$-2.52 \cdot 10^{-5}$	0.8554	0.0012	0.0991	0.3891
60	-0.8767	0.0036	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$-2.05 \cdot 10^{-5}$	0.8409	0.0003	0.1315	0.3947
70	-0.9259	0.0035	$1.34 \cdot 10^{-4}$	$-3.33 \cdot 10^{-5}$	0.6903	0.0008	0.0542	0.4053
$T_{op} = 70^{\circ}\text{C}$								
$T_h$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
40	-0.8538	0.0037	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$-2.92 \cdot 10^{-5}$	1.5255	0.0064	0.1264	0.3473
50	-0.8756	0.0036	$1.56 \cdot 10^{-4}$	$-2.98 \cdot 10^{-5}$	1.0055	0.0013	0.1518	0.3613
60	-0.8639	0.0037	$1.56 \cdot 10^{-4}$	$-2.05 \cdot 10^{-5}$	0.9069	0.0034	0.1717	0.3612
70	-0.9422	0.0035	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$-4.07 \cdot 10^{-5}$	0.6535	0.0001	0.0481	0.4159

Como se puede comprobar los valores de los coeficientes  $\beta_i$  son similares a los reportados en la bibliografía [33-45] para pilas de combustibles similares a la que se está utilizando en esta Tesis Doctoral.

**Tabla IV.2:** Valores bibliográficos de las diferentes  $\beta_i$ .

AUTOR	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
Amphlett et al. [39]	-0.895	0.00331	$8.1 \cdot 10^{-5}$	-0.000178
Mann et al. [33]	-0.951	0.00312	$7.4 \cdot 10^{-5}$	-0.000187
Mann et al. [33]	-0.944	0.00354	$7.8 \cdot 10^{-5}$	-0.000196
Fowler et al. [42]	-0.948	0.00740	$6.83 \cdot 10^{-5}$	$-1.97 \cdot 10^{-4}$
Sang-Kyun Park et al. [43]	-0.934	0.00342	0.00008	-0.00019
Jeferson M. Corrêa et al. [35, 36]	-0.948	0.00285	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$-1.93 \cdot 10^{-4}$
Zhi-Jun Mo et al. [34]	-0.944	0.005	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$-1.88 \cdot 10^{-4}$
Zhi-Jun Mo et al. [34]	-0.952	0.001	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$-1.98 \cdot 10^{-4}$
Wei Wu et al. [44, 45]	-0.948	0.00306	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$
Moreira et al. [37]	-0.948	0.00285	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$-1.93 \cdot 10^{-4}$

En cuanto a la resistencia de la celda, se debe fundamentalmente al transporte de electrones, al contacto de constituyentes de las celdas y a la resistencia del transporte de protones a través de la membrana y es uno de los parámetros más importantes que rigen el comportamiento de la pila de combustible, y que más se ve afectado por las temperaturas de humidificación y de operación, tal como se puede comprobar en la Tabla IV.1. Por otro lado a continuación se estudia el efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre la resistencia de la celda.

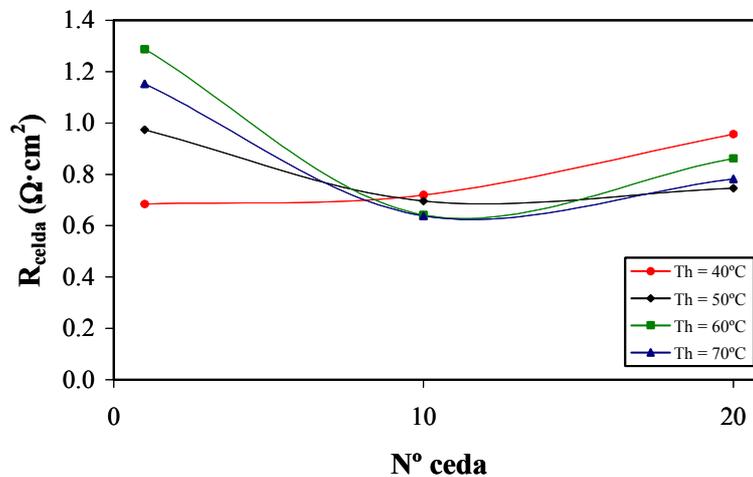
### 3.4.1. Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación

La resistencia y la conductividad protónica están relacionadas con la temperatura de operación y con la densidad de corriente. Si la temperatura de operación es muy alta y la humedad disminuye, la resistencia aumenta. Por otro lado, cuando la densidad de corriente aumenta, aumenta la producción de agua y aumenta el transporte de agua por arrastre electroosmótico del ánodo al cátodo, por tanto el ánodo se deshidrata y el cátodo puede llegar a encharcarse. Además, este efecto puede verse alterado si hay aporte externo de humedad.

### 3.4.1.1. Resistencia de las celdas individuales

A continuación se realiza un estudio sobre el efecto de las temperaturas de humidificación sobre la resistencia de las celdas individuales en tres celdas de la pila de combustible: celdas 1, 10 y 20. El estudio se ha realizado para dos temperaturas de operación de 50°C y 70°C.

Los valores de la resistencia obtenida para la temperatura de operación de 50°C y a las diferentes temperaturas de humidificación en las celdas 1, 10 y 20 se representan en la Figura IV.22.

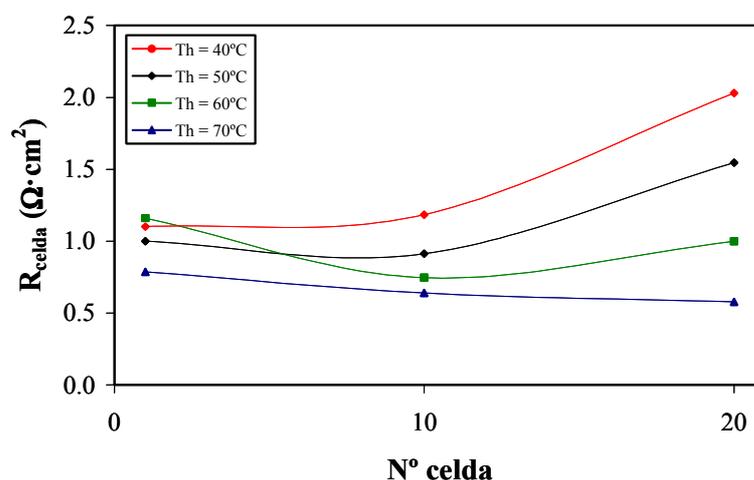


**Figura IV.22:** Valores de la resistencia de las celdas individuales a diferentes temperaturas de humidificación y una temperatura de operación de 50°C.

Como se muestra en la Figura IV.22, la resistencia de la celda 1 es la más alta, excepto para la temperatura de humidificación de 40°C, en que la celda 1 presenta una resistencia más baja que las demás. Esta celda es la primera de la pila de combustible, por tanto, opera a una temperatura más baja, por lo que una humidificación excesiva hace que tenga lugar una acumulación de agua en esta celda, provocando su encharcamiento, una disminución del potencial y un aumento de la resistencia. Sin embargo, conforme se avanza en la posición de la pila de combustible, la resistencia de las celdas 10 y 20 disminuye, siendo ligeramente mayores para la celda 20. Esta celda, se encuentra a la salida de la pila de combustible, y tal como se comprobó en la Figura IV.19, la temperatura al final de la pila de combustible es mayor que en las demás celdas, por tanto, le beneficia una mayor humidificación para mantener la membrana en condiciones óptimas de trabajo.

Si se observan los valores de resistencia obtenidos para la celda 1, se puede comprobar que la temperatura de humidificación afecta de manera importante a la resistencia de la celda, produciéndose un aumento de la resistencia con la temperatura de humidificación. En la celda 10 no se aprecian diferencias con la temperatura de humidificación, y en la celda 20 la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación. Este hecho se debe a la diferencia de temperatura que existe entre las diferentes celdas. La celda 1 trabaja a una temperatura inferior a las celdas 10 y 20, por tanto, un aumento de la temperatura de humidificación puede dar lugar a una excesiva acumulación de agua en la celda, produciendo un encharcamiento y por tanto un aumento de la resistencia. En la celda 20 ocurre lo contrario, debido a su posición en la pila de combustible, la temperatura de operación de esta celda es superior a las demás, por tanto, un aumento de la temperatura de humidificación favorece la hidratación de la membrana y por tanto, disminuye la resistencia mejorando el funcionamiento de la pila de combustible. La celda 10, al situarse en una posición intermedia se encuentra a una temperatura superior a la celda 1 e inferior a la celda 20, por tanto, la temperatura de humidificación no tiene una influencia tan clara en la resistencia de esta celda.

Los valores de resistencia obtenida para una temperatura de operación constante de 70°C y diferentes temperaturas de humidificación en las celdas 1, 10 y 20 se representan en la Figura IV. 23.



**Figura IV.23:** Valores de la resistencia de las celdas individuales a diferentes temperaturas de humidificación y una temperatura de operación de 70°C.

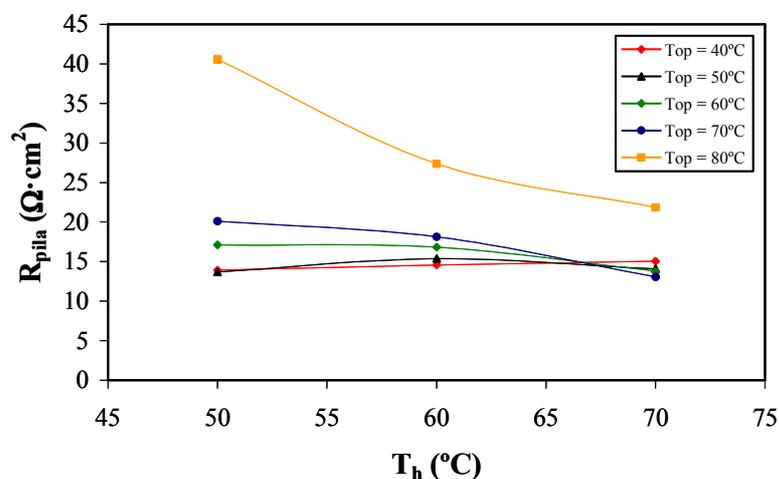
Para una temperatura de operación constante de 70°C se observa, que de forma general, la resistencia de las tres celdas disminuye conforme aumenta la temperatura de humidificación y este efecto es menor para la celda 1, que para la celda 20. Esto se debe a que para esta temperatura de operación tan alta, 70°C, la temperatura a la salida de la pila de combustible puede llegar a alcanzar valores próximos a los 90°C a altas densidades de corriente tal como puede comprobarse en la Figura IV.19 (b), por lo que en esta celda es más acusado el efecto de la temperatura de humidificación. Por otro lado, para las temperaturas de humidificación de 40°C y 50°C, la resistencia aumenta con la posición y este aumento es mayor cuanto menor es la temperatura de humidificación. Para la temperatura de humidificación de 60°C la resistencia de la celda 10 es menor y para la temperatura de humidificación de 70°C la resistencia disminuye con la posición. Esto se debe a que para esta temperatura de operación de 70°C y bajas temperaturas de humidificación, conforme se avanza en la pila de combustible, la temperatura de las diferentes celdas es cada vez mayor y la humidificación no es suficiente para mantener la membrana perfectamente hidratada, mientras que para la máxima temperatura de humidificación la resistencia disminuye ligeramente con la posición porque en estas condiciones la humidificación es suficiente y por tanto al avanzar en la pila de combustible y aumentar la temperatura de operación de las celdas la resistencia disminuye [27, 46].

#### *3.4.1.2. Resistencia de la pila de combustible*

Además de la resistencia de las celdas individuales, se ha calculado la resistencia de la pila de combustible como suma de las resistencias de las celdas individuales, para las diferentes temperaturas de humidificación y de operación. En las Figuras IV.24 y IV.25 se representan los valores de la resistencia de la pila de combustible obtenidos a las diferentes temperaturas de operación y humidificación.

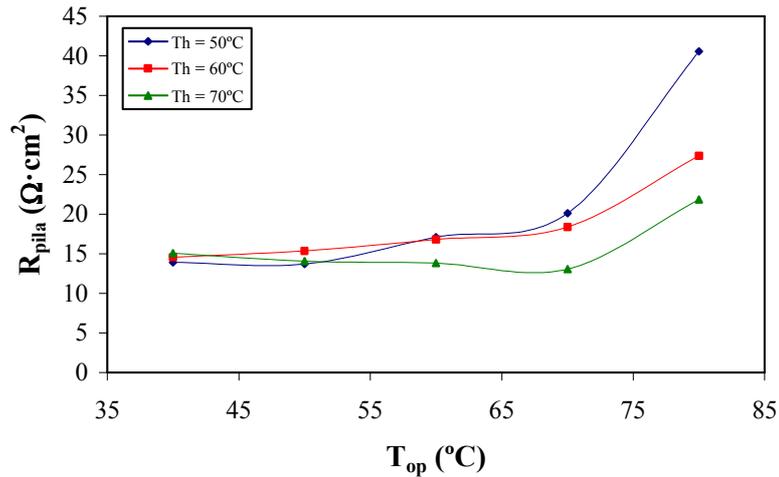
La Figura IV.24 muestra la influencia de la temperatura de humidificación en la resistencia de la pila de combustible para varias temperaturas de operación. Para bajas temperaturas de operación de 40°C y 50°C, la resistencia permanece prácticamente constante con la temperatura de humidificación. Si se aumenta la temperatura de operación hasta 60°C ó 70°C, la resistencia permanece constante para las temperaturas de humidificación por debajo de 60°C, sin embargo, disminuye para altas temperaturas de humidificación de 70°C. Finalmente, cuando la temperatura de operación es de 80°C, la resistencia de la pila de combustible es la más alta y disminuye con la temperatura de humidificación. Por tanto, se puede concluir que la temperatura

de humidificación tiene más influencia a altas temperaturas de operación, y conforme aumenta esta última, el aumento de la humidificación favorece la disminución de la resistencia y con ello el funcionamiento de la pila de combustible.



**Figura IV.24:** Valores de la resistencia de la pila de combustible frente a la temperatura de humidificación a diferentes temperaturas de operación.

La influencia de la temperatura de operación en la resistencia de la pila de combustible para diferentes temperaturas de humidificación, se representa en la Figura IV.25. Para temperaturas de humidificación de  $50^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$ , la resistencia aumenta lentamente con la temperatura de operación hasta una temperatura de operación de  $70^{\circ}\text{C}$  y finalmente se produce un aumento brusco para la temperatura de operación de  $80^{\circ}\text{C}$ , ya que para altas temperaturas de operación, el agua puede evaporarse produciendo la deshidratación de las membranas. Sin embargo, para la mayor temperatura de humidificación de  $70^{\circ}\text{C}$ , la resistencia de la pila de combustible disminuye lentamente con la temperatura de operación hasta que se alcanzan los  $70^{\circ}\text{C}$ , y se produce un aumento para la temperatura de operación de  $80^{\circ}\text{C}$ .



**Figura IV.25:** Valores de la resistencia de la pila de combustible frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación.

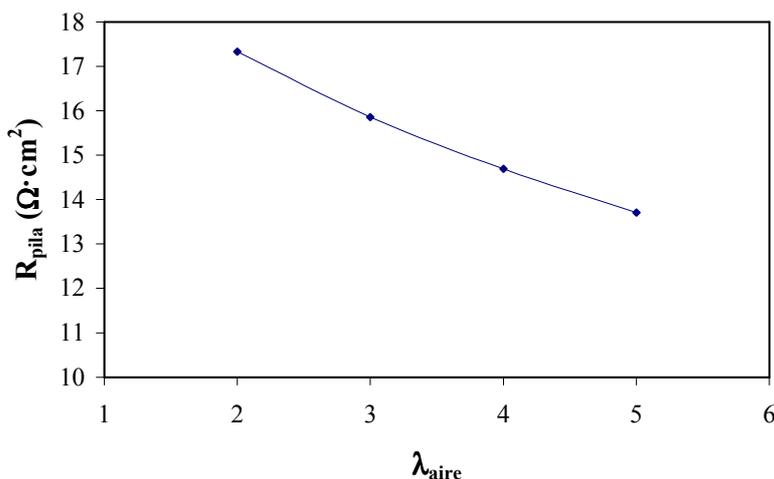
Una vez estudiado el efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre la resistencia, se confirma, tal como se ha discutido anteriormente, que el efecto de la temperatura de humidificación depende de la temperatura de operación. A altas temperaturas de humidificación el material de la membrana en la capa de catalizador se encuentra mejor hidratado, lo cual produce un aumento de la superficie activa de la capa de catalizador y da lugar a una mejora en el funcionamiento de la pila de combustible. Sin embargo, si la temperatura de la pila de combustible es demasiado alta, el agua se evapora, y la membrana comienza a deshidratarse, la conductividad disminuye y la resistencia aumenta dando lugar a un mal funcionamiento de las celdas. Por tanto, temperaturas de operación altas precisan temperaturas de humidificación altas, por el contrario, para bajas temperaturas de operación, un exceso de humidificación puede dar lugar a un exceso de agua produciendo el encharcamiento de las celdas, y empeora el funcionamiento de la pila de combustible.

### 3.4.2. Efecto del coeficiente estequiométrico del aire

La resistencia, es uno de los parámetros más importantes a estudiar tal como ya se ha comentado anteriormente. En este apartado se estudia cómo afecta el coeficiente estequiométrico del aire a la resistencia de la pila de combustible calculada a partir de la suma de la resistencia de las celdas individuales.

La Figura IV.26, muestra el efecto del coeficiente estequiométrico del aire sobre la resistencia de la pila de combustible. En la Figura IV.26, se puede ver cómo el valor de la

resistencia disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire. Este comportamiento es lógico, ya que según los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento estacionario de la pila de combustible para diferentes estequiometrías de aire, el coeficiente estequiométrico favorece el funcionamiento de la pila de combustible, por tanto, la resistencia que encuentran los protones para atravesar la membrana es menor, y se favorece el funcionamiento de la pila de combustible [16, 47].



**Figura IV.26:** Valores de la resistencia de la pila de combustible a diferentes coeficientes estequiométricos del aire.

#### 4. COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

La mayoría de los estudios realizados sobre pilas de combustible tipo PEM están orientados hacia el comportamiento estacionario, pero cada vez más se están realizando estudios bajo condiciones dinámicas de carga incluyendo las etapas de inicio y parada.

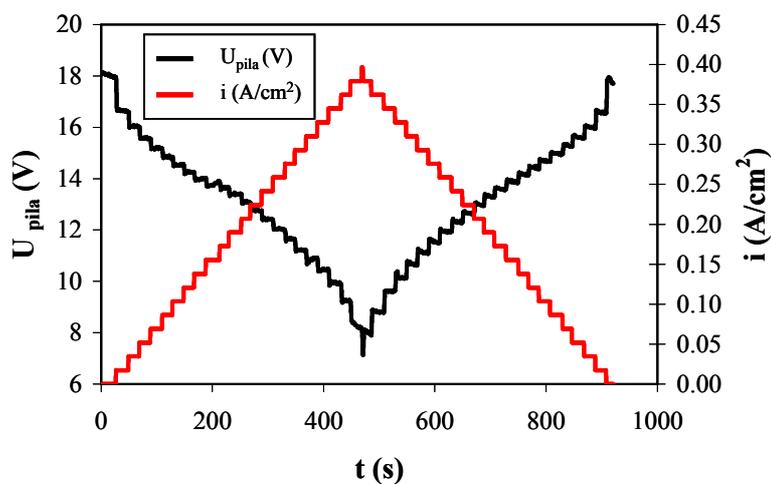
El comportamiento dinámico es un aspecto muy importante del funcionamiento de las pilas de combustible, ya que permite acercarse a las condiciones reales de operación como pueden ser aplicaciones en medios de transporte y aplicaciones portátiles, donde el conocimiento del comportamiento dinámico es de vital importancia puesto que la demanda de potencia eléctrica es variable con el tiempo. El estudio dinámico con los cambios de densidad de corriente permitirá predecir y mejorar el comportamiento del sistema y servirá de base para la optimización y control del sistema [29, 48, 49].

En esta parte de la Tesis se estudia el comportamiento dinámico de la pila de combustible imponiendo cambios de densidad de corriente para distintos valores de los parámetros de funcionamiento como la temperatura y la estequiometría del aire. En cada caso se estudia la evolución del potencial de cada celda individual y de la pila de combustible con el tiempo.

#### 4.1. EFECTO DE LOS CAMBIOS EN LA DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA

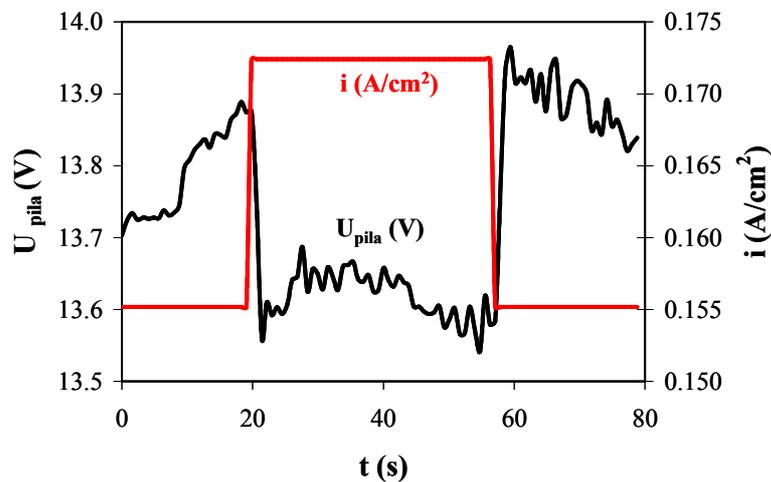
En primer lugar se ha estudiado la evolución del potencial con el tiempo cuando se producen cambios escalonados en la densidad de corriente de  $0.01724 \text{ A/cm}^2$ . Los cambios se producen con una frecuencia de unos 20 s aproximadamente, que es suficiente para alcanzar el estado estacionario. Se ha trabajado en modo *dead-end*, por tanto, con la cantidad estequiométrica de hidrógeno necesaria, y con un coeficiente estequiométrico de aire de 5. En la Figura IV.27 se representa la respuesta dinámica de la pila de combustible para unas temperaturas de operación y de humidificación de  $50^\circ\text{C}$ .

Para un mismo cambio en la densidad de corriente, la variación de potencial que se produce es diferente dependiendo de la zona de la curva de polarización en la que se encuentra operando la pila de combustible. A bajas densidades de corriente, cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación y a altas densidades de corriente cuando la pila de combustible opera en la zona de control por transferencia de materia, la variación de potencial es mayor que a densidades de corriente intermedias cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica, tal como se observa en la Figura IV.27.



**Figura IV.27:** Respuesta dinámica del potencial frente a cambios escalonados de densidad de corriente.

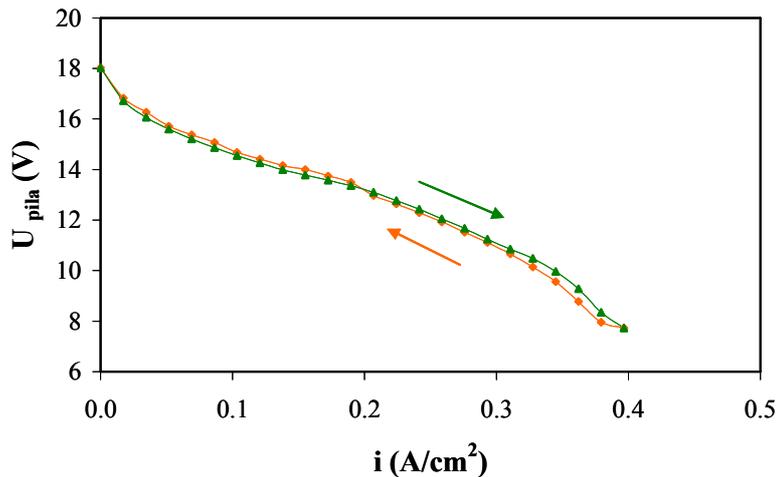
Por otro lado, para un mismo valor de la densidad de corriente, el potencial alcanzado cuando se producen incrementos negativos de densidad de corriente es diferente que cuando se producen incrementos positivos, tal como se puede observar en la Figura IV.28, donde se representa la evolución del potencial con el tiempo cuando la densidad de corriente cambia de  $0.1551 \text{ A/cm}^2$  a  $0.1724 \text{ A/cm}^2$  y vuelve al estado inicial. Este comportamiento se debe a que durante el primer cambio, al aumentar la densidad de corriente, la pila de combustible va ganando humedad, de tal manera que posteriormente, al disminuir la densidad de corriente, la conductividad de los protones está favorecida por la humedad ganada por las celdas en el proceso inicial, con lo que el potencial que genera la celda es mayor para una misma densidad de corriente aplicada. Sin embargo, estas diferencias dependen de la zona de la curva de polarización en la que opera la pila de combustible.



**Figura IV.28:** Evolución del potencial frente a un escalón positivo y negativo de densidad de corriente.

La Figura IV.29, muestra las curvas de polarización de la pila de combustible obtenidas a partir de los valores estacionarios de la Figura IV.27 para cambios positivos y negativos de densidad de corriente, donde se puede ver que el potencial alcanzado con los cambios negativos de densidad de corriente es menor en la zona de control por transferencia de materia, sin embargo, en la zona de control por caída óhmica se igualan ambas curvas y en la zona de control por activación el potencial alcanzado con los escalones negativos es mayor. Este fenómeno está relacionado con el contenido en agua de la membrana. A altas densidades de corriente, el arrastre electro-osmótico es mucho mayor, dando lugar a una deshidratación de la membrana en la zona anódica. Además, a altas densidades de corriente la producción de agua es mayor y tarda en difundirse hacia la membrana y la capa de catalizador. Como resultado, es inevitable que a altas densidades de corriente se produzca un encharcamiento puntual de las celdas hasta que pase el

tiempo suficiente para que el agua generada se distribuya homogéneamente por las celdas, por ello en la zona de control por transferencia de materia se alcanzan mayores potenciales con saltos de densidad de corriente positivos. Conforme disminuye la densidad de corriente la producción de agua es menor, la distribución es más homogénea y esto produce un aumento del rendimiento en esta zona, aumentando el potencial por encima del alcanzado cuando se han realizado los saltos positivos de la densidad de corriente [14, 50].



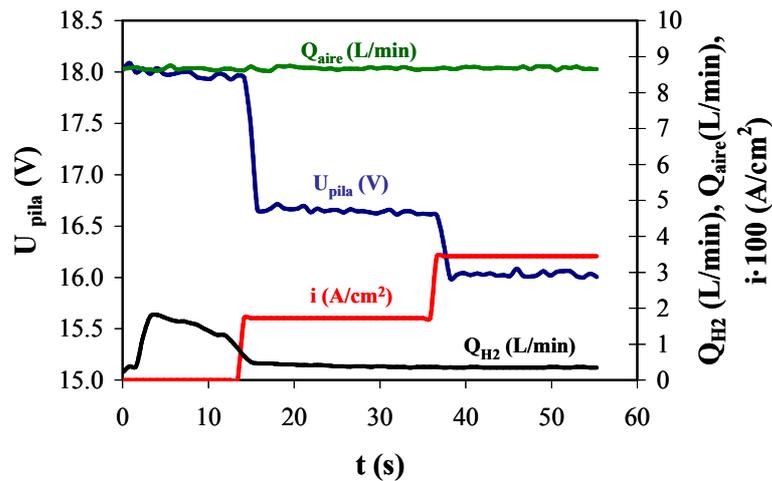
**Figura IV.29:** Curvas de polarización para cambios de densidad de corriente positivos y negativos.

A continuación se van a analizar algunos saltos correspondientes a las tres zonas de operación de la curva de polarización.

#### 4.1.1. Cambios positivos en la densidad de corriente $\Delta i > 0$

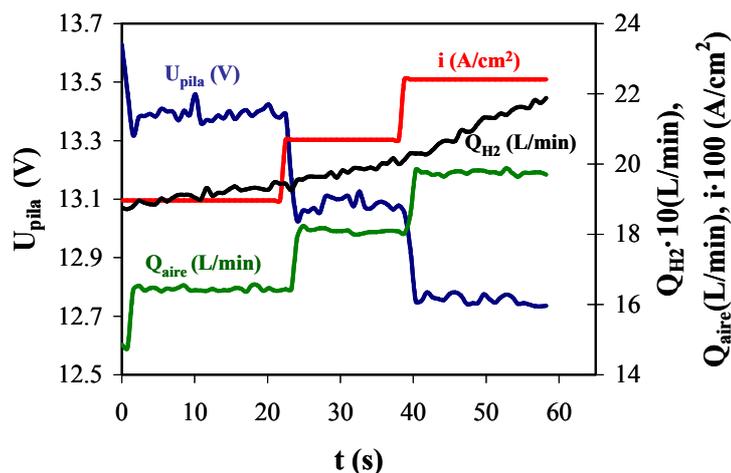
La Figura IV.30 muestra la evolución del potencial frente al tiempo para los cambios de densidad de corriente  $0 A/cm^2$  a  $0.0172 A/cm^2$  y de  $0.0172 A/cm^2$  a  $0.0344 A/cm^2$ , ambos con una amplitud de  $0.0172 A/cm^2$ . Puede observarse como el potencial disminuye desde  $17.974 V$  hasta  $16.647 V$ , aumentando de nuevo hasta alcanzar un valor estacionario de  $16.613 V$  cuando el salto de densidad de corriente es de  $0 A/cm^2$  a  $0.0172 A/cm^2$ . Cuando se produce el nuevo cambio de densidad de corriente de  $0.0172 A/cm^2$  a  $0.0344 A/cm^2$  el voltaje disminuye de  $16.613 V$  hasta  $15.991 V$ , aumentando hasta el estado estacionario de  $16.02 V$ . En este caso, en que la pila de combustible trabaja en la zona de control por activación, se puede observar que cuando tiene lugar un cambio en la densidad de corriente, el potencial disminuye hasta alcanzar un valor mínimo y luego vuelve a aumentar hasta alcanzar el estado estacionario. También se puede observar que la caída de potencial que tiene lugar cuando el cambio de densidad de corriente es

de  $0 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  es mayor que cuando la densidad de corriente aumenta de  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0334 \text{ A/cm}^2$ , esto es debido a que cuando la pila de combustible se encuentra operando en la zona más próxima al control por activación la velocidad de las reacciones es menor. En la Figura IV.30, también se representa la evolución de los caudales del hidrógeno y del aire con el tiempo para los mismos cambios de densidad de corriente. El caudal de aire permanece constante, alrededor de  $8 \text{ L/min}$ , que es el caudal mínimo de trabajo de la pila de combustible.



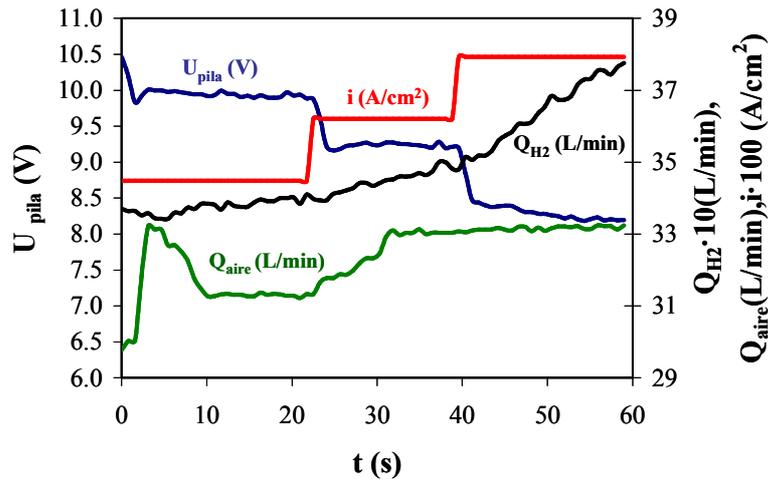
**Figura IV.30:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios positivos de densidad de corriente en la zona de control por activación.

La respuesta dinámica del potencial cuando la densidad de corriente aumenta de  $0.1896 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2068 \text{ A/cm}^2$  y de  $0.2068 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2241 \text{ A/cm}^2$ , se representa en la Figura IV.31. El potencial disminuye desde el valor inicial  $13.379 \text{ V}$  hasta un mínimo de  $13.028 \text{ V}$ , aumentando luego hasta alcanzar el valor de estado estacionario de  $13.082 \text{ V}$  cuando se produce el escalón de densidad de corriente de  $0.1896 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2068 \text{ A/cm}^2$ . A continuación, cuando tiene lugar el segundo salto de densidad de corriente el potencial disminuye de  $13.028 \text{ V}$  hasta  $12.751 \text{ V}$  recuperándose hasta el estado estacionario de  $12.74 \text{ V}$ . En este caso, la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica, y se puede observar que las caídas de potencial son menores que en la zona de control por activación. En la Figura IV.31, también se representa la evolución de los caudales de los gases cuando se producen los cambios de densidad de corriente. Puede observarse que en este caso, el caudal del aire aumenta, con el aumento de la densidad de corriente de acuerdo con la Ley de Faraday y el coeficiente estequiométrico aplicado. El caudal del hidrógeno también aumenta con la densidad de corriente, pero no se consigue alcanzar un valor estacionario como en el caso del aire.



**Figura IV.31:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios positivos de densidad de corriente en la zona de control por caída óhmica.

La respuesta de potencial en la zona de de control por transferencia de materia se representa en la Figura IV.32. El potencial disminuye de 9.885 V hasta 9.164 V, aumentando de nuevo hasta alcanzar el estado estacionario en 9.203 V cuando se produce un cambio en la densidad de corriente de  $0.3448 \text{ A/cm}^2$  a  $0.3620 \text{ A/cm}^2$  y para un cambio en la densidad de corriente de  $0.3620 \text{ A/cm}^2$  a  $0.3793 \text{ A/cm}^2$ , el potencial disminuye de forma continua hasta alcanzar un estado estacionario, ya que en este caso se alcanza la densidad de corriente límite debido a la falta de gases para mantener la reacción electroquímica. En la Figura IV.32, también se representa la evolución de los caudales de los gases para los mismos saltos de densidad de corriente. El caudal del aire, necesita mucho tiempo para alcanzar el estado estacionario cuando se producen cambios en la densidad de corriente, mientras que el caudal del hidrógeno aumenta con la densidad de corriente cada vez más rápido. Este comportamiento en el caudal de los gases estaría relacionado con la velocidad de respuesta de los instrumentos de control de gases. Al no poderse alcanzar el caudal de gases necesario rápidamente, el potencial cae debido a la limitación de reactivos.



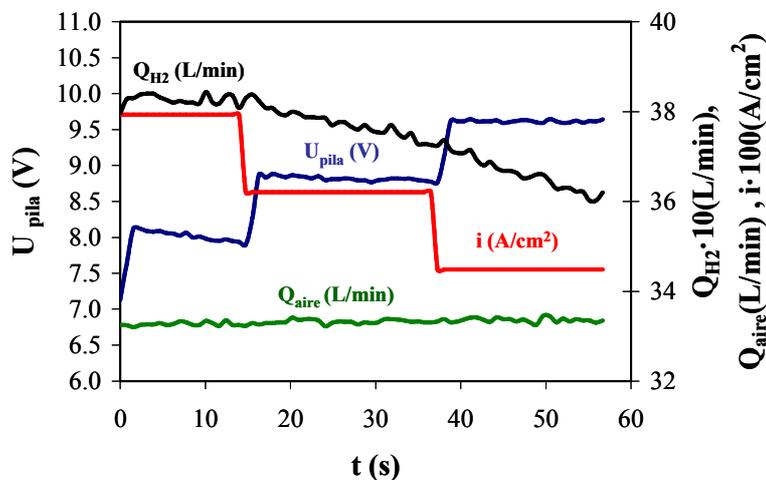
**Figura IV.32:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios positivos de densidad de corriente en la zona de control por transferencia de materia.

En las figuras anteriores se ha podido comprobar que cuando se produce un cambio en la densidad de corriente, el potencial alcanza un valor mínimo denominado “undershoot” o subimpulso de potencial. Tras alcanzar este valor mínimo el potencial aumenta de nuevo más suavemente hasta llegar al estado estacionario. Este mínimo se produce como consecuencia de la falta de hidrógeno y oxígeno que tiene lugar tras un consumo excesivo debido al aumento de la densidad de corriente [13, 51-53]. La falta puntual de gases que da lugar al mínimo de potencial también es debida al retraso de transporte que presentan los controladores de flujo másico, que tardan un cierto tiempo en llegar a suministrar la cantidad deseada de gas, lo cual favorece la obtención de estos mínimos de potencial.

#### 4.1.2. Cambios negativos en la densidad de corriente $\Delta i < 0$

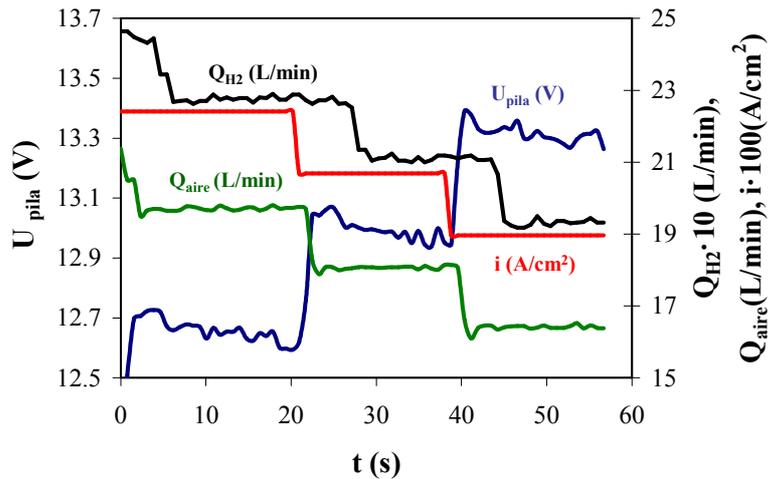
La Figura IV.33 muestra la respuesta del potencial cuando se implementa un escalón negativo de densidad de corriente en la zona de control por transferencia de materia. Como puede observarse, el potencial aumenta desde 7.937 V hasta un máximo de 8.873 V disminuyendo de nuevo hasta el estado estacionario de 8.816 V cuando la densidad de corriente disminuye de 0.3793 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.3620 A/cm<sup>2</sup>. Si el salto de densidad de corriente es de 0.3620 A/cm<sup>2</sup> a 0.3448 A/cm<sup>2</sup>, el potencial aumenta desde 8.16 V hasta un máximo de 9.62 V, manteniéndose en ese valor hasta el estado estacionario. La evolución del caudal del aire y del hidrógeno cuando tienen lugar estos cambios en la densidad de corriente también están representados en la Figura IV.33. El caudal de aire permanece constante con la disminución de la

densidad de corriente mientras que el caudal del hidrógeno disminuye de forma continua con el tiempo.



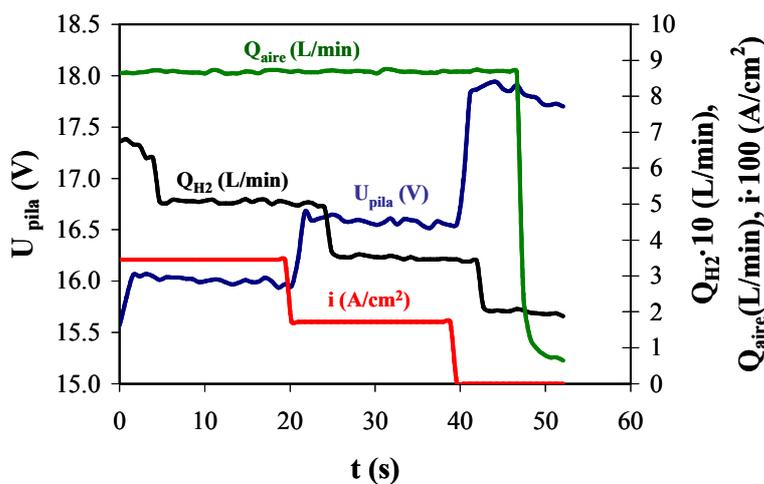
**Figura IV.33:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios negativos en la densidad de corriente en la zona de control por transferencia de materia.

En la zona de control por caída óhmica, la respuesta del potencial para cambios decrecientes en la densidad de corriente, está representada en la Figura IV.34. El potencial aumenta desde 12.594 V hasta un máximo de 13.071 V, disminuyendo nuevamente hasta el estado estacionario de 12.938 V cuando la densidad de corriente cambia de 0.2241 A/cm<sup>2</sup> a 0.2068 A/cm<sup>2</sup>. Por otro lado, cuando la densidad de corriente disminuye desde 0.2068 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.1896 A/cm<sup>2</sup> el potencial aumenta desde 12.938 V hasta un máximo de 13.39 V y luego disminuye hasta el estado estacionario de 13.28 V. La evolución del caudal de hidrógeno y de aire también se presentan en la Figura IV.34, y se puede ver como tanto el caudal del aire como el del hidrógeno disminuyen con la densidad de corriente, siendo más rápida la respuesta del aire que la del hidrógeno.



**Figura IV.34:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios negativos de densidad de corriente en la zona de control por caída óhmica.

En la Figura IV.35 se representa la evolución del potencial con el tiempo para los cambios en la densidad de corriente de  $0.0344 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  y de  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  a  $0 \text{ A/cm}^2$ . El potencial aumenta desde  $15.936 \text{ V}$  hasta un máximo de  $16.672 \text{ V}$  disminuyendo nuevamente hasta alcanzar el estado estacionario en  $16.602 \text{ V}$  para el primer escalón de densidad de corriente, y desde  $16.602 \text{ V}$  hasta  $17.933 \text{ V}$  cuando tiene lugar el segundo cambio de densidad de corriente. La evolución del caudal del aire y del hidrógeno también se muestra en la Figura IV.35, y se puede ver como el caudal del aire permanece constante en torno a  $8 \text{ L/min}$ , que es el caudal mínimo de trabajo de la pila de combustible, y el caudal de hidrógeno disminuye con la densidad de corriente.



**Figura IV.35:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios negativos de densidad de corriente en la zona de control por activación.

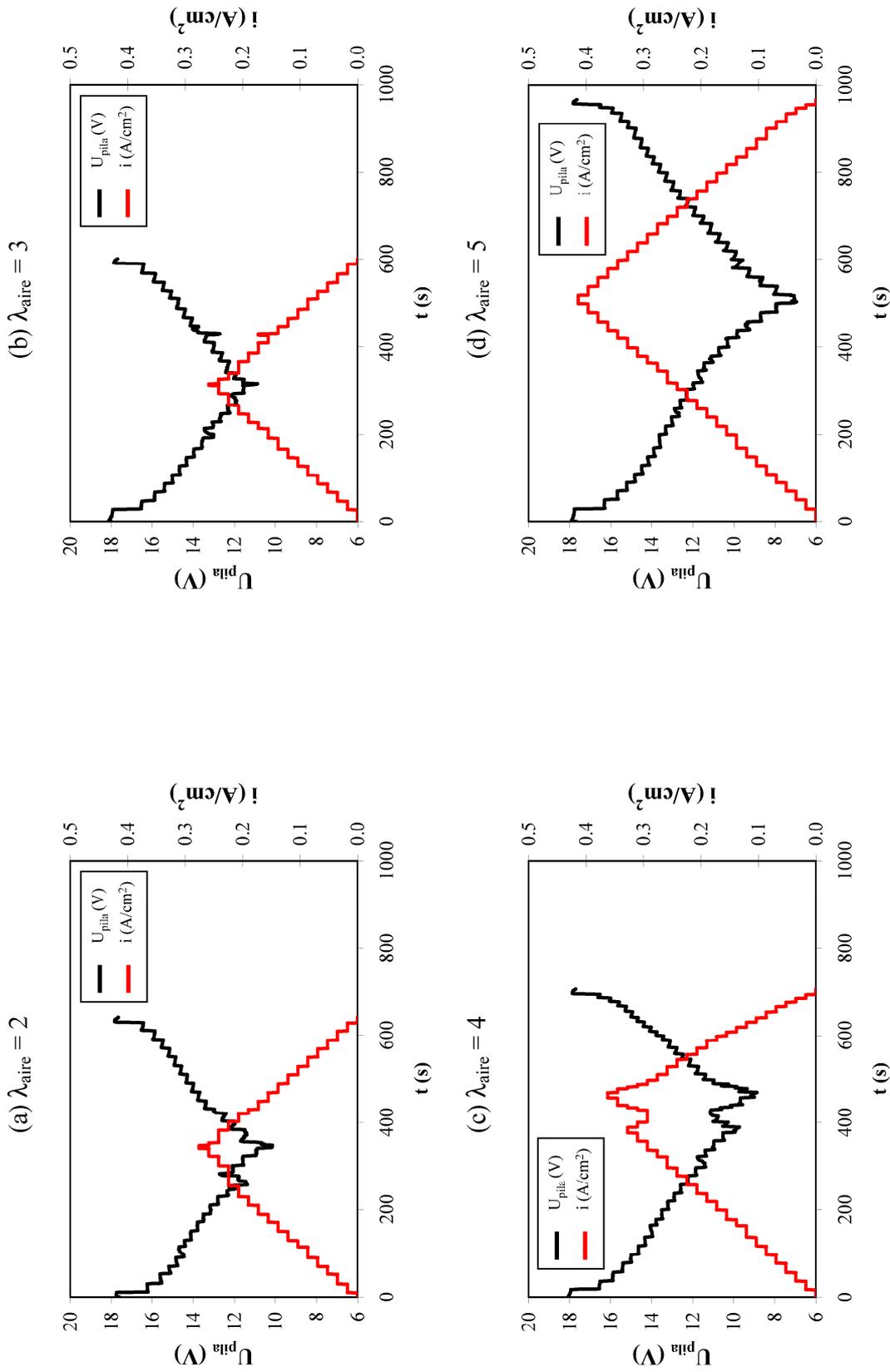
En las tres figuras anteriores, Figuras IV.33, IV.34 y IV.35, se puede observar que la respuesta de potencial frente a escalones negativos de densidad de corriente, en la mayoría de los casos, presenta un valor máximo de potencial y luego disminuye hasta el estado estacionario. Cuando se produce un cambio escalón en la densidad de corriente, la reacción electroquímica sigue produciéndose en los electrodos de las celdas, por tanto, al demandar menos densidad de corriente, las celdas se encuentran alimentadas con exceso de hidrógeno y de aire lo cual hace que se alcance un máximo de potencial, al cual se le denomina “*overshoot*” o sobreimpulso de potencial. Cuando este exceso de gases disminuye debido a la respuesta de los controladores de flujo másico la concentración de reactivos en la capa de difusión y en los canales de las placas bipolares también disminuye lo que provoca una disminución del potencial [19, 47, 48, 52, 53]. También se puede ver que la respuesta de potencial es más rápida y más estable que cuando se producen cambios positivos de densidad de corriente ya que las membranas se encuentran mejor humidificadas, lo cual provoca un aumento de la conductividad y de la velocidad de reacción electroquímica alcanzando antes el estado estacionario.

#### **4.2. EFECTO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DEL AIRE**

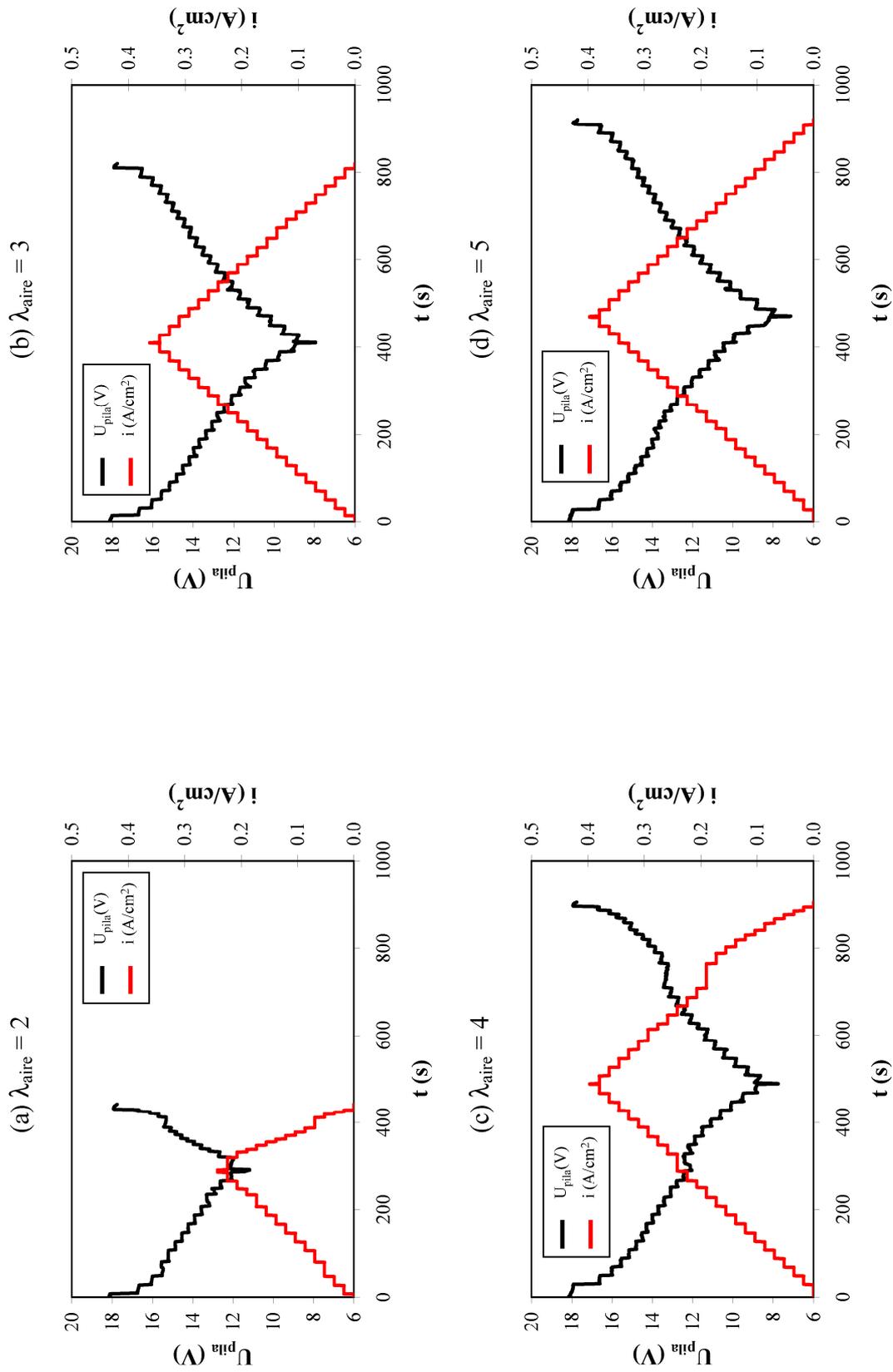
En este apartado se estudia el comportamiento dinámico de la pila de combustible cuando se aplican escalones de densidad de corriente, considerando variaciones en el coeficiente estequiométrico del aire de 2, 3, 4 y 5. Este estudio, se ha realizado para varias temperaturas de operación de 40°C, 50°C y 60°C y se ha fijado la temperatura de humidificación de los gases en 50°C.

En las Figuras IV.36, IV.37 y IV.38 se presentan las respuestas de potencial para los escalones de densidad de corriente que abarcan toda la curva de polarización, para los cuatro coeficientes estequiométricos de aire, a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación. La respuesta de potencial a los cambios en la densidad de corriente varía con el coeficiente estequiométrico del aire, tal como se puede observar en la Figura IV.36. La caída de potencial y la densidad de corriente límite alcanzada aumentan con el coeficiente estequiométrico del aire. Además, el valor del potencial alcanzado cuando tienen lugar cambios negativos en la densidad de corriente es menor que cuando se producen cambios positivos en la densidad de corriente en las zonas de control por transferencia de materia mientras que se alcanzan valores de potencial mayores en la zona de control por caída óhmica y de activación, tal

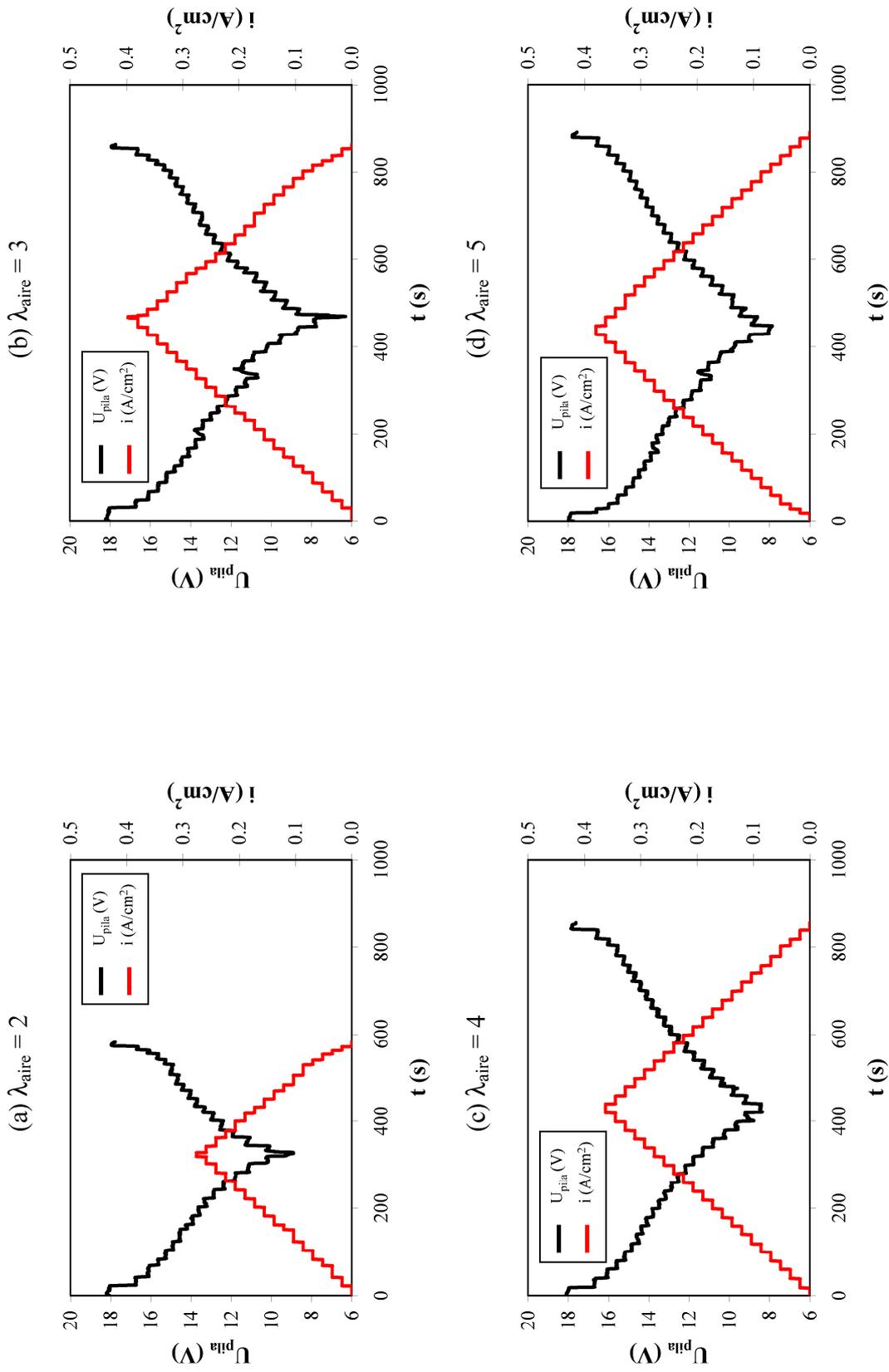
como se puede observar en la Figura IV.36. Este mismo comportamiento es observado en las Figuras IV.37 y IV.38, donde la temperatura de operación es de 50°C y 60°C respectivamente.



**Figura IV.36:** Respuesta dinámica del potencial frente a cambios escalonados de densidad de corriente para diferentes coeficientes estequiométricos del aire a una temperatura de operación de 40°C y una temperatura de humidificación de 50°C.



**Figura IV.37:** Respuesta dinámica del potencial frente a cambios escalonados de densidad de corriente para diferentes coeficientes estequiométricos del aire a una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 50°C.



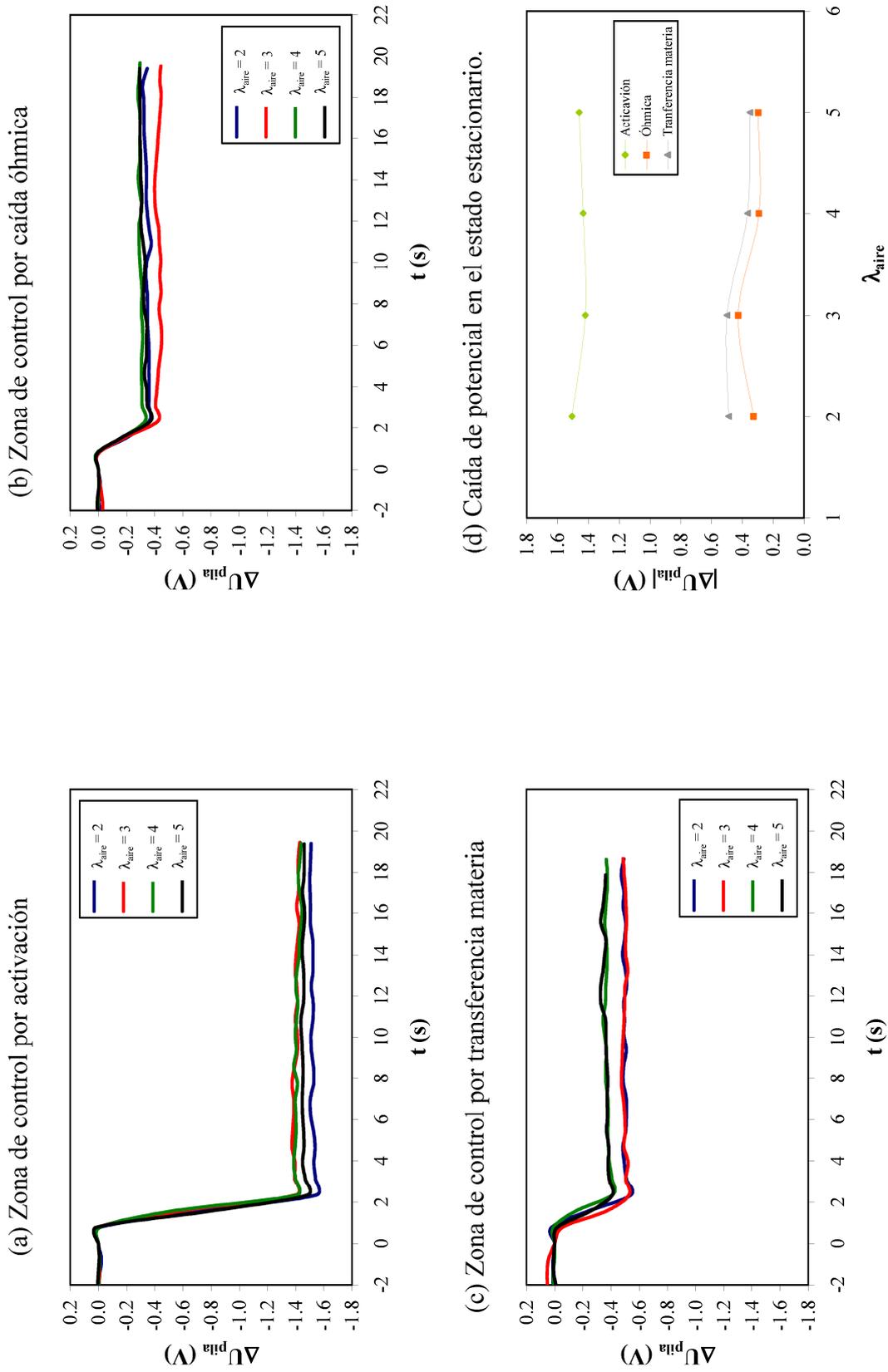
**Figura IV.38:** Respuesta dinámica del potencial frente a cambios escalonados de densidad de corriente para diferentes coeficientes estequiométricos del aire a una temperatura de operación de 60°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

A continuación se estudia el comportamiento dinámico de la pila de combustible para escalones positivos en la densidad de corriente en las diferentes zonas de la curva de polarización y las condiciones de operación enumeradas anteriormente. Para estudiar cómo afecta el coeficiente estequiométrico del aire a la evolución del potencial con el tiempo, se ha normalizado la señal de tal forma que se representa la variación de potencial con respecto al estado estacionario inicial,  $\Delta U_{\text{pila}}$ .

El tiempo de respuesta de las pilas de combustible tipo PEM frente a cambios en la densidad de corriente puede verse influido por tres procesos, por un lado el proceso de carga y descarga de la doble capa eléctrica del catalizador, por otro lado el transporte de los gases a través de la capa de difusión, y por último la hidratación de la membrana [10].

En la Figura IV.39 se representa el efecto del coeficiente estequiométrico sobre la evolución de  $\Delta U_{\text{pila}}$  con el tiempo en las tres zonas de la curva de polarización, zona de control por activación que corresponde a un cambio en la densidad de corriente de  $0 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0172 \text{ A/cm}^2$ , zona de control por caída óhmica, que corresponde a un cambio en la densidad de corriente de  $0.1551 \text{ A/cm}^2$  a  $0.1896 \text{ A/cm}^2$  y zona de control por transferencia de materia que corresponde a un cambio en la densidad de corriente de  $0.2241 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2413 \text{ A/cm}^2$ . La temperatura de operación de la pila de combustible es de  $40^\circ\text{C}$  y la temperatura de humidificación  $50^\circ\text{C}$ .

En la Figura IV.39 (a), cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación, se observa que para todos los coeficientes estequiométricos de aire, la variación de potencial presenta un máximo o sobreimpulso, y un mínimo o subimpulso. El máximo es prácticamente el mismo para todos los coeficientes estequiométricos de aire, y supone un incremento de potencial de  $0.011 \text{ V}$  aproximadamente. Sin embargo, el subimpulso máximo depende del coeficiente estequiométrico siendo mayor para un coeficiente estequiométrico del aire de 2. No existe una diferencia importante cuando la pila de combustible trabaja con coeficientes estequiométricos del aire de 3 y 4 presentando un subimpulso de  $1.409 \text{ V}$  en ambos casos. Sin embargo, para un coeficiente estequiométrico del aire de 5, el subimpulso es mayor, aunque sigue siendo inferior a la obtenida con el coeficiente estequiométrico del aire de 2.



**Figura IV.39:** Variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes coeficientes estequiométricos del aire en las tres zonas de la curva de polarización a una temperatura de operación de 40°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

En la zona de control por activación, la cinética de reacción es más lenta, y puede verse favorecida por un aumento de la temperatura. Por tanto, un exceso de aire puede hacer que disminuya la temperatura, y además puede producir sequedad en la membrana, lo que da lugar a mayores pérdidas por activación y por tanto, a un mayor subimpulso, como es el caso del coeficiente estequiométrico del aire de 5. Sin embargo, un déficit de aire puede hacer que el funcionamiento de la pila de combustible se vea desfavorecido y que el potencial disminuya, como es el caso del coeficiente estequiométrico de aire de 2, que es el que menos oxígeno proporciona.

En la zona de control por caída óhmica, Figura IV.39 (b), se aprecian diferencias mayores para los diferentes coeficientes estequiométricos del aire. En este caso, el mayor subimpulso se obtiene para un coeficiente estequiométrico del aire de 3, llegando a alcanzar una diferencia de potencial con respecto al estado estacionario al que se encontraba de 0.424 V. El menor subimpulso se obtiene para el coeficiente estequiométrico del aire de 4. Finalmente, para los coeficientes estequiométricos del aire de 2 y 5, el subimpulso que se produce es el mismo. Por otro lado, en el nuevo estado estacionario la menor caída de potencial se alcanza para el coeficiente estequiométrico del aire de 5 y es máxima para el coeficiente estequiométrico del aire de 3. Hay que tener en cuenta, que para estas temperaturas de operación y de humidificación, y el escalón de densidad de corriente de 0.1551 A/cm<sup>2</sup> a 0.1896 A/cm<sup>2</sup>, dependiendo del coeficiente estequiométrico del aire, la pila de combustible se encuentra operando en la zona de control por transferencia materia como es el caso de las experiencias realizadas con un coeficiente estequiométrico de aire 2 y de 3, o se encuentra operando en la zona de control por caída óhmica. Si se tiene en cuenta la Figura IV.36 donde se representa la respuesta de la pila de combustible obtenida para los diferentes escalones de densidad de corriente, se puede comprobar que la densidad de corriente límite cuando se opera con un coeficiente estequiométrico de aire de 3 es 0.2758 A/cm<sup>2</sup>. Por tanto, cuando se aplica un escalón de 0.1551 A/cm<sup>2</sup> a 0.1896 A/cm<sup>2</sup>, la pila de combustible está operando en la zona próxima al control por transferencia de materia, sin embargo, para los demás coeficientes estequiométricos, ese mismo escalón de densidad de corriente corresponde a la zona de control por caída óhmica. Esto justificaría que el subimpulso alcanzado para un coeficiente estequiométrico del aire de 3, sea mayor que en los demás casos.

En la Figura IV.39 (c) se representa  $\Delta U_{\text{pila}}$  cuando tiene lugar un cambio en la densidad de corriente correspondiente a la zona de control por transferencia de materia. En esta zona de la curva de polarización se observa claramente, cómo para los coeficientes estequiométricos del

aire de 2 y 3 el subimpulso que se produce es mayor que para coeficientes estequiométricos del aire de 4 y 5 ya que para los menores valores del coeficiente estequiométrico del aire se alcanzan antes las limitaciones por transferencia de materia.

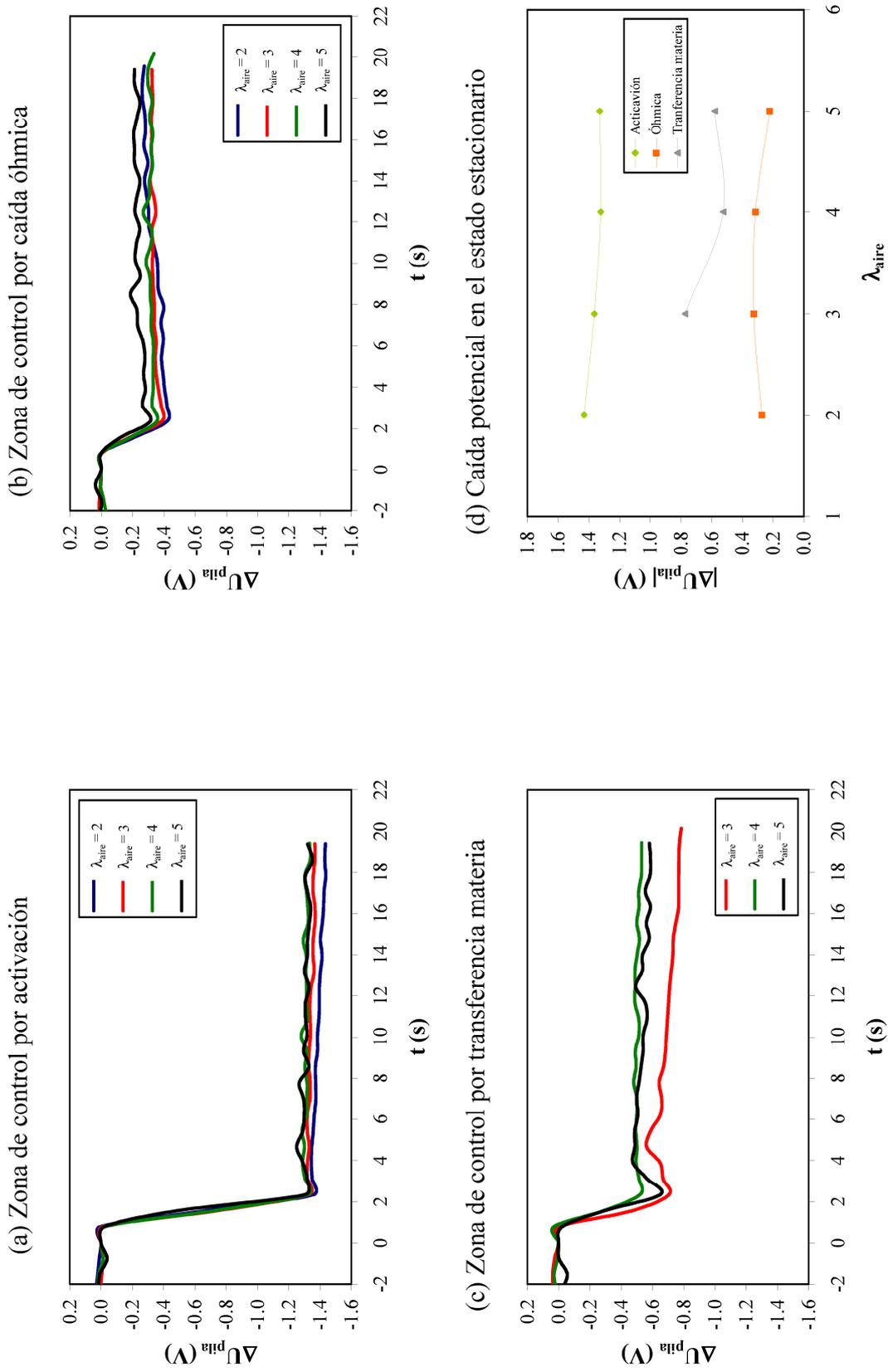
En la Figura IV.39 (d) se representa el valor absoluto de la diferencia de potencial en el estado estacionario frente al coeficiente estequiométrico del aire en las tres zonas de la curva de polarización. En dicha figura se observa que el valor absoluto de la caída de potencial en el estado estacionario es mucho mayor en la zona de control por activación que en las otras zonas, obteniéndose la menor diferencia de potencial en la zona de control por caída óhmica. También se observa que en la zona de control por activación, el valor absoluto de la caída de potencial disminuye ligeramente con el aumento del coeficiente estequiométrico, mientras que en las zonas de control por caída óhmica y por transferencia de materia, la diferencia de potencial, inicialmente disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire, manteniéndose constante para los valores de 4 y 5.

En la Figura IV.40 se representa la influencia del coeficiente estequiométrico del aire en la evolución de  $\Delta U_{\text{pila}}$  cuando se producen cambios en la densidad de corriente correspondiente a las tres zonas de la curva de polarización a una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

En la Figura IV.40 (a) la pila de combustible opera en la zona de control por activación y al igual que ocurría en las condiciones estudiadas anteriormente, también se observan un sobreimpulso y un subimpulso en la variación del potencial. En esta zona de la curva de polarización, el subimpulso es mayor para el coeficiente estequiométrico del aire de 2, llegando a alcanzar una caída de voltaje de 1.357 V. Para los demás coeficientes estequiométricos del aire, el subimpulso máximo alcanzado es similar, sin embargo sí que existen diferencias en cuanto al valor estacionario que se alcanza en cada caso, obteniéndose los valores más altos para coeficientes estequiométricos de 4 y 5. Cuando la pila de combustible se encuentra operando en la zona de control por caída óhmica, Figura IV.40 (b), existen mayores diferencias en el comportamiento de la pila de combustible con el coeficiente estequiométrico del aire. El máximo subimpulso se obtiene para los coeficientes estequiométricos del aire más bajos y disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico. El estado estacionario alcanzado es mayor para un coeficiente estequiométrico del aire de 5.

En la zona de control por transferencia de materia, Figura IV.40 (c), para el escalón de densidad de corriente de  $0.2241 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2413 \text{ A/cm}^2$  no se tiene respuesta de potencial para el coeficiente estequiométrico del aire de 2, debido a que para altas densidades de corriente, se necesita más caudal de aire para poder mantener el potencial de la celda. Por otro lado, se puede ver que el mayor subimpulso corresponde al coeficiente estequiométrico del aire de 3. Además, en este último caso, no se alcanza un estado estacionario claro, si no que la diferencia de potencial con respecto al estado estacionario anterior continua aumentando con el tiempo. Este comportamiento es lógico, ya que a altas densidades de corriente, donde la operación de la pila de combustible se encuentra limitada por la transferencia de materia, el caudal de aire no es suficiente para llegar de manera uniforme a todos los centros activos del catalizador y se produce una mayor caída de potencial.

En la Figura IV.40 (d) se representa el valor absoluto de la caída de potencial en el estado estacionario frente al coeficiente estequiométrico del aire para las tres zonas de la curva de polarización. Se observa que en la zona de control por activación la diferencia de potencial disminuye ligeramente con el coeficiente estequiométrico del aire, en la zona de control por caída óhmica dicha diferencia de potencial permanece prácticamente constante hasta un coeficiente estequiométrico del aire de 4 y disminuye ligeramente cuando el coeficiente estequiométrico del aire vale 5. Para finalizar, en la zona de control por transferencia de materia se observa un mínimo en el valor en la diferencia de potencial para el coeficiente estequiométrico del aire de 4. En la Figura IV.40 (d) también se observa cómo la zona de control por activación es la que presenta mayores diferencias de potencial y la zona de control por caída óhmica la que presenta una diferencia menor.

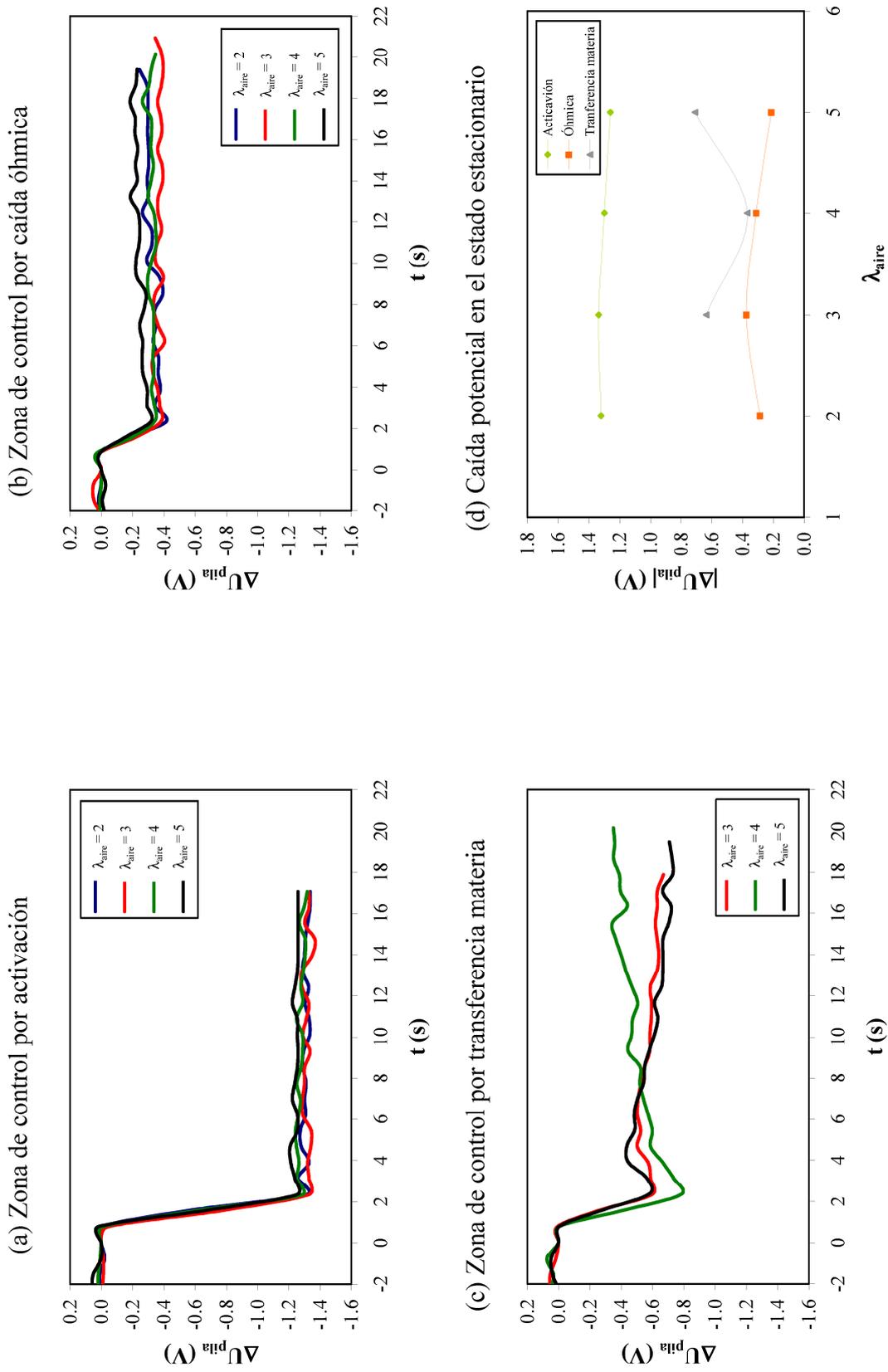


**Figura IV.40:** Variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes coeficientes estequiométricos del aire en las tres zonas de polarización a una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

La Figura IV.41, representa la influencia de la estequiometría del aire en la variación de  $\Delta U_{\text{pila}}$  cuando se producen cambios en la densidad de corriente en las tres zonas de la curva de polarización, para una temperatura de operación de 60°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

En la zona de activación, Figura IV.41 (a), se puede observar que el subimpulso de potencial disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire. Por otro lado, el sobreimpulso que tiene lugar cuando se produce el escalón de densidad de corriente es prácticamente el mismo en los cuatro casos. En la zona de control por caída óhmica, Figura IV.41 (b), se observa que el máximo subimpulso de potencial disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire. En la zona de control por transferencia de materia, Figura IV.41 (c), se observa que la variación de  $\Delta U_{\text{pila}}$  con respecto al estado estacionario inicial es mayor que en la zona de control por caída óhmica, además la influencia del coeficiente estequiométrico del aire es más pronunciada. El máximo subimpulso se produce para el coeficiente estequiométrico del aire de 4, sin embargo,  $\Delta U_{\text{pila}}$  disminuye hasta el nuevo estado estacionario, en que  $\Delta U_{\text{pila}}$  es menor que para los demás coeficientes estequiométricos del aire de 3 y 5.

La Figura IV.41 (d) representa el valor absoluto de la caída de potencial total que se produce entre el estado estacionario inicial y el final. Como se observa en la figura, esta diferencia de potencial permanece prácticamente constante con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire en la zona de control por activación. En la zona de control por caída óhmica se observa un máximo para un coeficiente estequiométrico del aire de 3 y una ligera disminución de la diferencia de potencial para los mayores coeficientes estequiométricos del aire. Finalmente, en la zona de control por transferencia de materia se observa un valor mínimo en la diferencia de potencial para el coeficiente estequiométrico del aire de 4.



**Figura IV.41:** Variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes coeficientes estequiométricos del aire en las tres zonas de la curva de polarización a una temperatura de operación de 60°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

Como se ha podido comprobar en todos los casos estudiados anteriormente, cuando se produce un cambio en la densidad de corriente, la reacción electroquímica sigue produciéndose en los electrodos de las celdas, por tanto, se produce un consumo del exceso puntual de hidrógeno y de aire hace que se alcance un valor mínimo de potencial denominado “undershoot” o subimpulso. Este mínimo se debe a la falta de hidrógeno y oxígeno que tiene lugar tras el consumo excesivo debido al aumento de la densidad de corriente [13, 51, 52]. Tras alcanzar este valor mínimo el voltaje aumenta de nuevo más suavemente hasta llegar al estado estacionario. La falta puntual de gases que da lugar al mínimo de potencial también puede ser debida al retraso de transporte que presentan los controladores de flujo másico, ya que desde que se demanda un aumento del caudal de gases hasta que responde el controlador de flujo másico se tarda un tiempo que provoca un déficit puntual en el suministro de los gases. Además, como se puede observar en las Figuras IV.39, IV.40 y IV.41, el sobreimpulso y el subimpulso de potencial dependen del coeficiente estequiométrico del aire y de la zona de trabajo de la pila de combustible. De forma general, un aumento del coeficiente estequiométrico del aire hace que disminuya el subimpulso en todas las zonas de la curva de polarización y para todas las temperaturas de operación. También se ha observado que el subimpulso que tiene lugar es mayor en la zona de control por activación, sin embargo, en la zona de control por transferencia de materia, las caídas de potencial total son más pronunciadas que en el resto de las zonas de la curva de polarización, ya que en esta zona controlada por la concentración de los gases, un defecto de éstos produce una mayor efecto que en el resto de las zonas.

En las figuras anteriores también puede observarse un retraso de transporte desde que se aplica el cambio en la densidad de corriente y se observa una variación en el potencial. Este retraso de transporte está relacionado con los procesos de convección y de difusión de los gases, y podría definirse como el tiempo que tardan en alcanzar la capa de difusión. Por otro lado, el tiempo necesario para alcanzar el nuevo estado estacionario es debido a la recuperación del contenido de agua de la membrana. Cuando se produce un cambio en la densidad de corriente, sobre todo en la zona de control por transferencia de materia, la membrana puede sufrir una deshidratación puntual dando lugar a un aumento de la resistencia y por tanto una disminución del potencial. Pero debido a la humidificación que se proporciona a los gases y a la hidratación interna que tiene lugar gracias a los procesos de electro- ósmosis y “back difusión”, la membrana recupera la hidratación y el potencial aumenta [51, 53].

Al estudiar el comportamiento estacionario de la pila de combustible se ha visto que el coeficiente estequiométrico del aire influye en la distribución del oxígeno en las celdas. Cerca del cátodo el oxígeno se va consumiendo conforme se avanza por el canal del oxígeno y se forma un gradiente de concentración entre la entrada y la salida de la pila de combustible que aumenta con la disminución del coeficiente estequiométrico del aire, dando lugar a una caída de potencial mayor cuanto menor es el coeficiente estequiométrico del aire [18, 54].

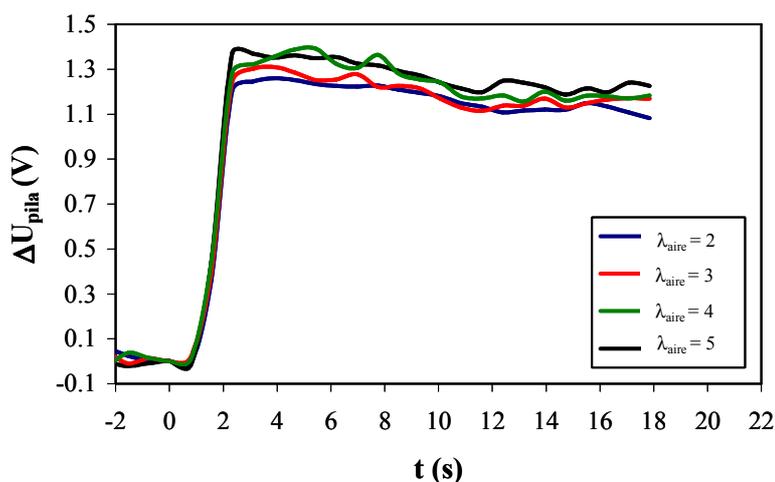
El comportamiento de la pila de combustible cuando se producen escalones negativos en la densidad de corriente es contrario al estudiado para escalones positivos de densidad de corriente. Cuando se produce un escalón negativo de densidad de corriente, el potencial aumenta hasta alcanzar un valor máximo, sobreimpulso de potencial, y después disminuye hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. La Figura IV.42 representa la influencia del coeficiente estequiométrico del aire sobre  $\Delta U_{pila}$  en las diferentes zonas de operación de la pila de combustible cuando se producen escalones negativos de densidad de corriente para unas temperaturas de operación y de humidificación de 50°C.

Cuando se produce un escalón negativo en la densidad de corriente, inicialmente la pila de combustible se encuentra alimentada con exceso de gas, por tanto, al disminuir la densidad de corriente, la cantidad de gas necesaria para que tenga lugar la reacción es menor, y el exceso de gas es mayor. Este exceso de gases produce un máximo de potencial denominado sobreimpulso. Uno de los motivos de que se produzca este exceso de gases se debe al retraso de la respuesta de los controladores de flujo másico para suministrar el caudal de gases necesario para la nueva densidad de corriente. En la Figura IV.42, se puede observar cómo el aumento del coeficiente estequiométrico del aire da lugar a mayores sobreimpulsos, ya que cuanto mayor es dicho coeficiente el exceso de aire que hay en la pila de combustible es mayor.

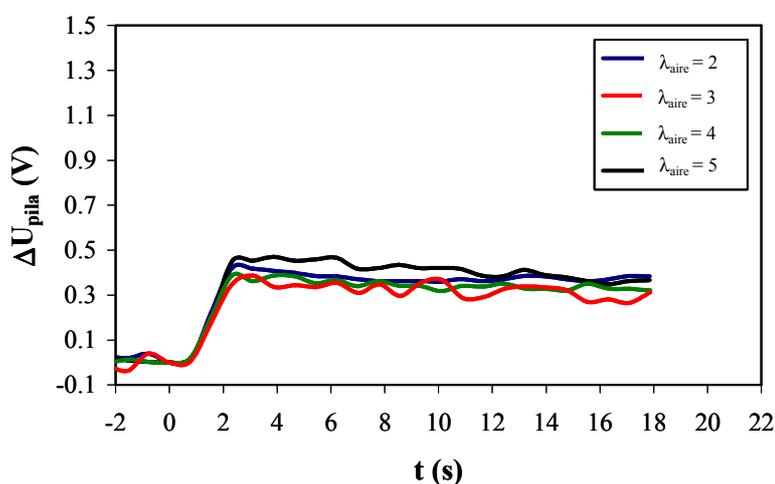
Los valores del sobreimpulso de potencial son mayores en la zona de control por activación debido a que las velocidades de reacción en esta zona son menores, por tanto, las reacciones tienen lugar más lentamente y se tarda más tiempo en alcanzar el estado estacionario. En la zona de control por caída óhmica, dominada principalmente por la resistencia, los incrementos de potencial que tienen lugar son menores. Finalmente, en la zona de control por transferencia de materia, vuelven a aumentar las variaciones de potencial con respecto a la zona de operación anterior. Además, se puede observar que el incremento de potencial con respecto al estado estacionario inicial es mayor cuanto mayor es el coeficiente estequiométrico del aire,

especialmente en la zona de control por transferencia de materia. Esto es lógico, ya que, para una densidad de corriente determinada, un aumento del caudal de aire facilita el acceso del oxígeno en los centros activos del catalizador y se produce una mejora en el potencial de la pila de combustible.

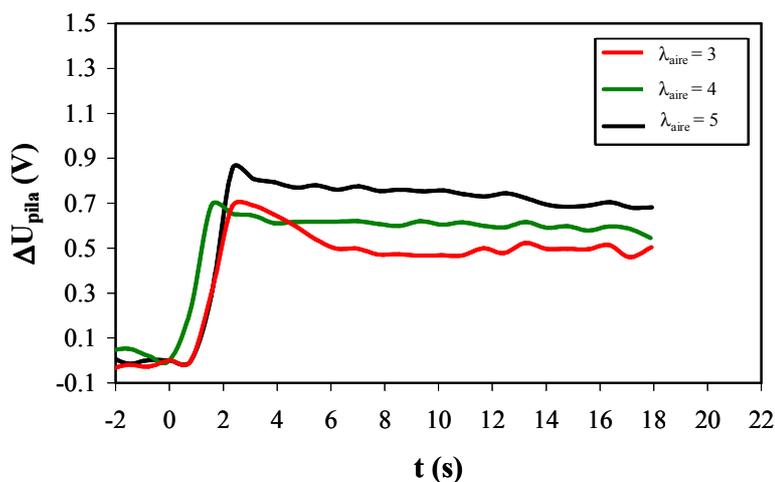
(a) Zona de control por activación.



(b) Zona de control por caída óhmica



(d) Zona de control por transferencia de materia



**Figura IV.42:** Variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes coeficientes estequiométricos del aire en las tres zonas de la curva de polarización a una temperatura de operación y de humidificación de  $50^{\circ}\text{C}$ . Escalones negativos de densidad de corriente.

### 4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN A TEMPERATURA DE HUMIDIFICACIÓN CONSTANTE

Las temperaturas de operación y de humidificación influyen directamente en el contenido de agua de la pila de combustible y por tanto en la hidratación de la membrana, que es uno de los factores que más influyen en el comportamiento de una pila de combustible tipo PEM. La cantidad de agua presente en las celdas puede verse afectada por dos factores, por un lado la membrana se hidrata más o menos en función de los cambios en las condiciones de operación, y por otro lado, el electrodo se puede encharcar debido a la acumulación excesiva de agua a altas densidades de corriente. Estos dos factores van a influir de manera importante en el comportamiento dinámico de la pila de combustible [10].

En este apartado se estudia la influencia de la temperatura de operación en la respuesta del potencial cuando tienen lugar cambios en la densidad de corriente en las tres zonas de la curva de polarización. Para ello, se ha fijado la temperatura de humidificación y se ha variado la temperatura de operación desde 40°C a 70°C, manteniendo el coeficiente estequiométrico del aire en 5.

#### 4.3.1. Control por activación

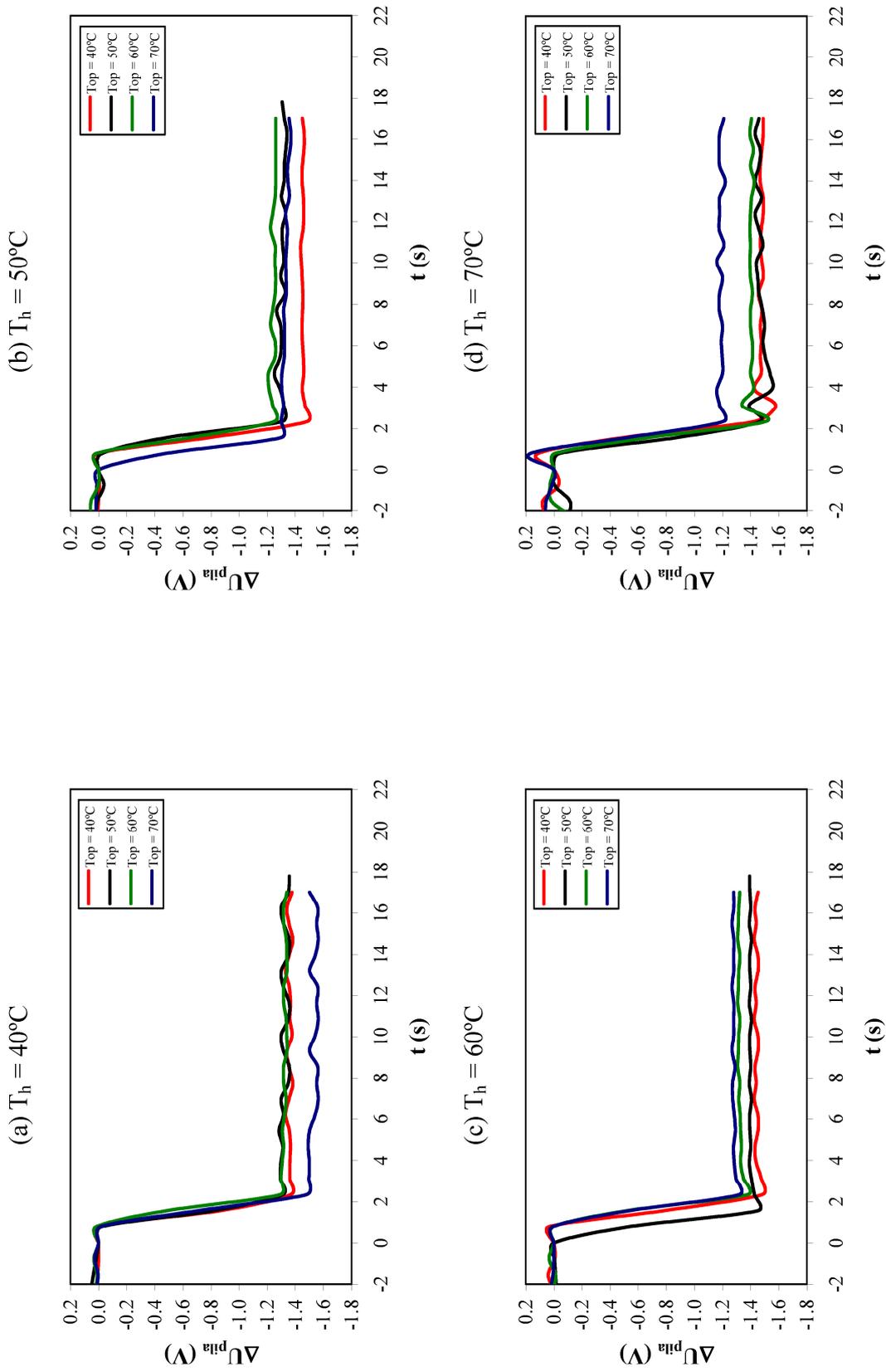
En la Figura IV.43, se representan la variación de  $\Delta U_{\text{pila}}$  frente al tiempo para el escalón de densidad de corriente de 0 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.01724 A/cm<sup>2</sup> correspondiente a la zona de control por activación, para diferentes temperaturas de operación y humidificación.

Si se fija la temperatura de humidificación en 40°C, Figura IV.43 (a), se observa que en esta zona de la curva de polarización no existen diferencias importantes en la variación de  $\Delta U_{\text{pila}}$  para las a temperaturas de operación de 40°C, 50°C y 60°C, siendo ligeramente superior el subimpulso para la temperatura de operación de 40°C. Sin embargo, para una temperatura de operación de 70°C, tiene lugar un subimpulso mucho mayor. Esto puede ser debido a que para una temperatura de operación tan alta, se debería humidificar más para compensar el agua evaporada en la pila de combustible.

Al aumentar la temperatura de humidificación hasta 50°C, Figura IV.43 (b), se puede observar, que en esta zona de operación de la curva de polarización, el subimpulso de potencial disminuye con el aumento de la temperatura de operación hasta los 60°C, debido a que si la

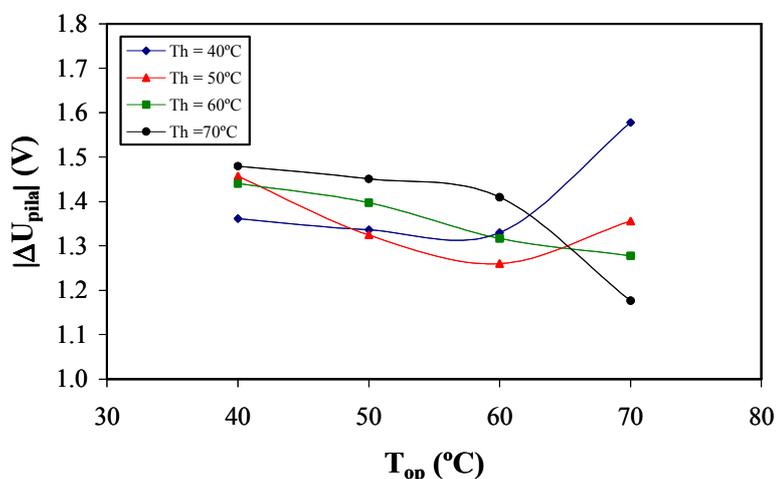
humidificación es adecuada, al aumentar la temperatura de operación mejora la cinética de las reacciones electroquímicas y disminuyen las pérdidas por activación. Sin embargo, el subimpulso de potencial aumenta ligeramente cuando la pila de combustible opera a 70°C, lo cual implica que para esta temperatura de operación, la temperatura de humidificación sigue siendo baja, produciéndose una deshidratación de la membrana que da lugar a una mayor caída de potencial.

Si se aumenta la temperatura de humidificación a 60°C, Figura IV.43 (c), se puede observar que para la zona de activación, el subimpulso disminuye conforme aumenta la temperatura de operación por los mismos motivos comentados anteriormente. Este mismo comportamiento se puede observar en la Figura IV.43 (d), para la temperatura de humidificación es de 70°C. Además, en este último caso, se puede ver que el subimpulso para la temperatura de operación de 70°C, es el menor de todos debido al equilibrio que se alcanza entre el agua que se evapora y la que se aporta con la humidificación de los gases.



**Figura IV.43:** Efecto de la temperatura de operación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación.

La Figura IV.44 representa el valor absoluto de la caída de potencial que tiene lugar desde el estado estacionario inicial hasta el nuevo estado estacionario frente a la temperatura de operación para las diferentes temperaturas de humidificación. Estos datos se han obtenido a partir de la Figura IV.43.



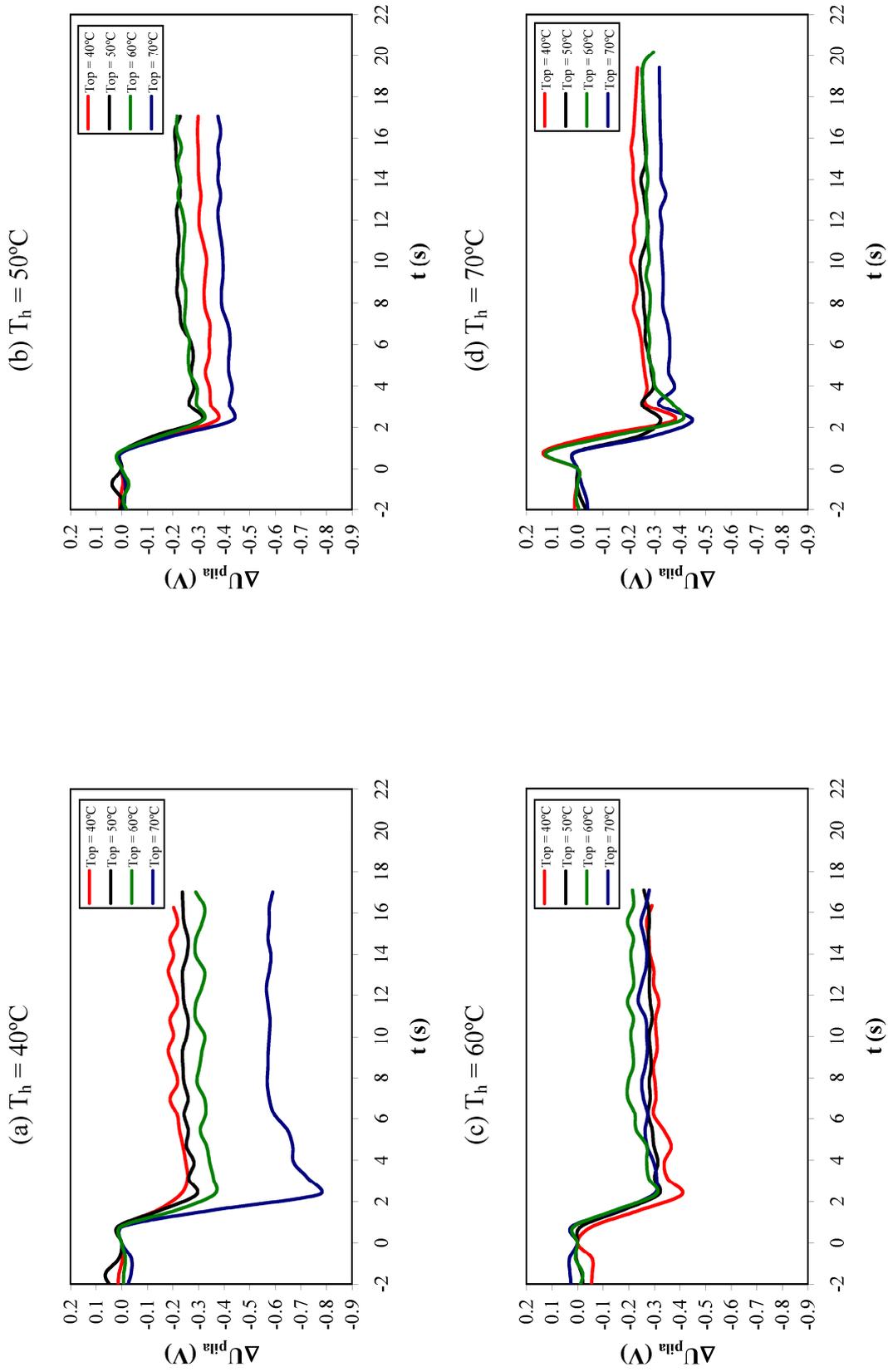
**Figura IV.44:** Valor absoluto de la caída de potencial en el estado estacionario frente a la temperatura de operación para diferentes temperaturas de humidificación en la zona de control por activación.

Como se puede comprobar, el valor absoluto de la caída de potencial disminuye con el aumento de la temperatura de operación para todas las temperaturas de humidificación hasta que se alcanza la temperatura de operación de 70°C, a la cual, la diferencia de potencial aumenta para las menores temperaturas de humidificación de 40°C y 50°C. A bajas densidades de corriente, cuando se aumenta la temperatura de operación sin llegar a secar las membranas mejora la cinética de reducción del oxígeno. En estas condiciones, hay más concentración de agua en la interfase de la capa de catalizador y la difusión del gas en el cátodo mejora, por lo que mejoran los fenómenos de transferencia de carga y de difusión, aumentando la conductividad de los protones y disminuyendo la resistencia, lo cual favorece el transporte de materia en esta zona [48].

#### 4.3.2. Control por caída óhmica

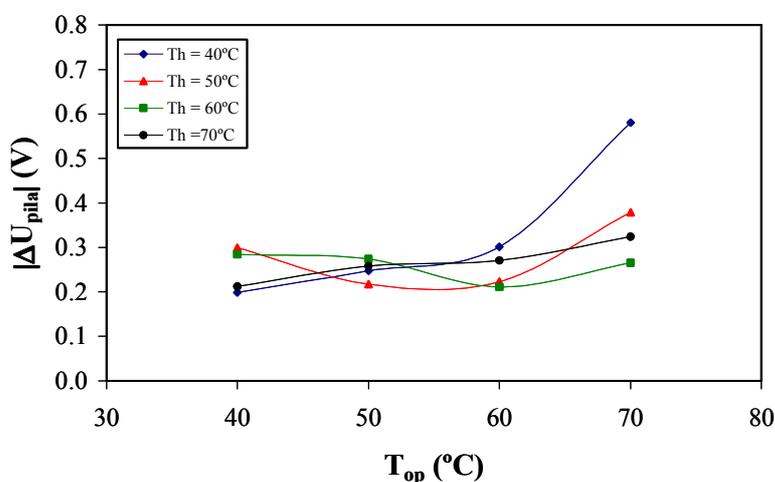
En la Figura IV.45 se representa  $\Delta U_{pila}$  frente al tiempo cuando se produce un cambio en la densidad de corriente de 0.1551 A/cm<sup>2</sup> a 0.1724 A/cm<sup>2</sup> que corresponde a la zona de control por caída óhmica para diferentes temperaturas de humidificación y de operación.

El efecto de la temperatura de operación en  $\Delta U_{\text{pila}}$  a una temperatura de humidificación de 40°C se presenta en la Figura IV.45 (a), donde se observa cómo el subimpulso aumenta con el aumento de la temperatura de operación, produciéndose una caída brusca cuando dicha temperatura alcanza 70°C debido a que en estas condiciones de baja humidificación, para una temperatura de operación tan alta se puede deshidratar la membrana, aumentando su resistencia y por tanto la caída óhmica. Para la temperatura de humidificación de 50°C, Figura IV.45 (b), el subimpulso disminuye de 40°C a 60°C y vuelve a aumentar para la temperatura de operación de 70°C. Sin embargo, en este caso las diferencias entre el subimpulso a una temperatura de operación de 70°C y las demás, es menor que el observado para una temperatura de humidificación de 40°C. Al aumentar la temperatura de humidificación hasta 60°C, Figura IV.45 (c), el mayor subimpulso se produce para una temperatura de operación de 40°C, pues al haber aumentado la temperatura de humidificación, se necesitan temperaturas de operación más altas para evitar que se produzca una acumulación excesiva de agua que puede dar lugar al encharcamiento de las celdas. De acuerdo con esto, si se aumenta la temperatura de humidificación hasta 70°C, Figura IV.45 (d), el mejor funcionamiento de la pila de combustible y por tanto el menor subimpulso se produce para una temperatura de operación de 50°C.



**Figura IV.45:** Efecto de la temperatura de operación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes temperaturas de humidificación, cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica

La Figura IV.46 representa el valor absoluto de la caída de potencial producida por el escalón de densidad de corriente desde el estado estacionario inicial hasta el nuevo estado estacionario en función de la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación. A bajas temperaturas de humidificación de 40°C, el valor absoluto de la caída de potencial aumenta con la temperatura de operación. Para las temperaturas de humidificación intermedias de 50°C y 60°C, la diferencia de potencial disminuye con la temperatura de operación hasta 60°C y vuelve a aumentar para la temperatura de operación de 70°C. Para la temperatura de humidificación de 70°C la diferencia de potencial aumenta ligeramente con la temperatura de operación.



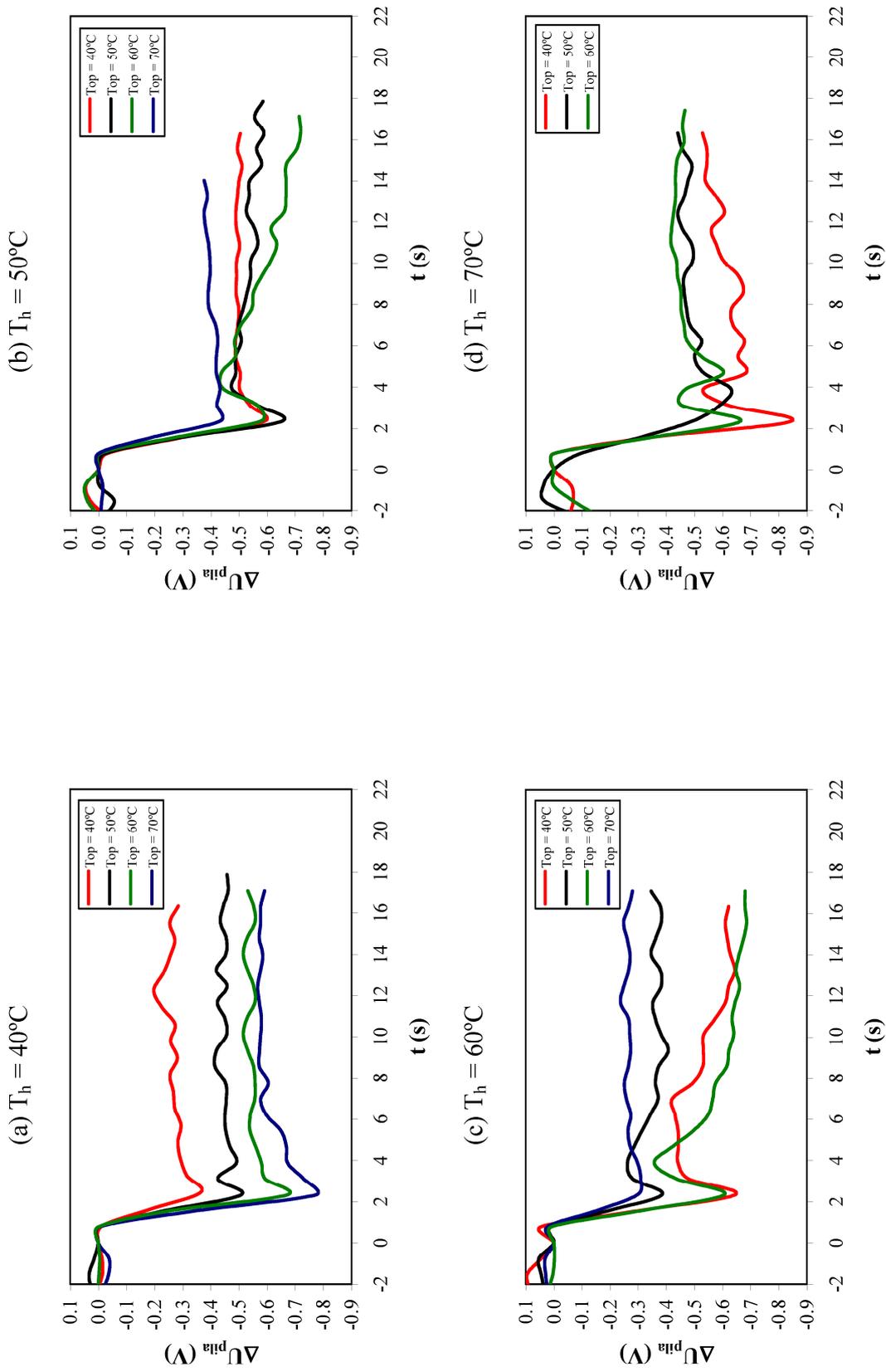
**Figura IV.46:** Valor absoluto de la caída de potencial en el estado estacionario frente a la temperatura de operación para diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica.

En la zona de control por caída óhmica, las variaciones de temperatura son muy importantes, ya que influyen directamente a la conductividad y en la resistencia de la membrana de intercambio protónico, pues un aumento de la resistencia da lugar a un mal funcionamiento de la pila de combustible. Del mismo modo que ocurría en la zona de control por activación, temperaturas de humidificación altas, requieren temperaturas de operación altas y viceversa, para mantener el equilibrio del agua en las celdas y así evitar su encharcamiento o que la membrana se deshidrate.

### 4.3.3. Control por transferencia de materia

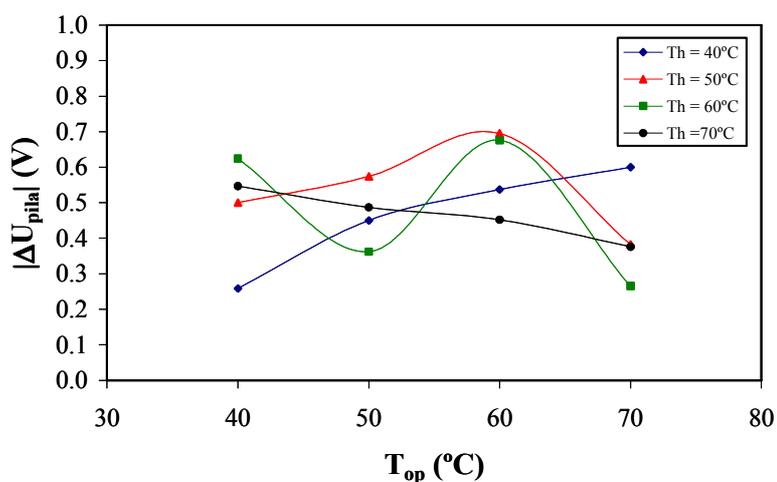
En la Figura IV.47 se representa la influencia de la temperatura de operación sobre la variación  $\Delta U_{\text{pila}}$  frente al tiempo cuando se produce un cambio en la densidad de corriente de  $0.3275 \text{ A/cm}^2$  hasta  $0.4448 \text{ A/cm}^2$  que corresponde a la zona de control por transferencia de materia, para diferentes temperaturas de humidificación.

Para una temperatura de humidificación de  $40^\circ\text{C}$ , Figura IV.47 (a), el subimpulso de potencial aumenta con el aumento de la temperatura de operación, sin embargo, al aumentar la temperatura de humidificación las diferencias se hacen menores y para las mayores temperaturas de humidificación de  $60^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$  el subimpulso disminuye con el aumento de la temperatura de operación, tal como se puede observar en las Figuras IV.47 (b), IV.47 (c) y IV.47 (d). En la zona de control por transferencia de materia, se trabaja a altas densidades de corriente, la cantidad de agua que se forma como producto de la reacción es mayor y aunque la temperatura de humidificación no sea muy alta, el aumento de la temperatura de operación favorece el funcionamiento de la pila de combustible, ya que se favorece la cinética de las reacciones y aumenta la difusión de los gases, mejorándose la transferencia de materia.



**Figura IV.47:** Efecto de la temperatura de operación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por transferencia de materia.

En la Figura IV.48 se representa el valor absoluto de la caída de potencial en el estado estacionario frente a la temperatura de operación para diferentes temperaturas de humidificación. Se observa cómo en esta zona de la curva de polarización, para la menor temperatura de humidificación de 40°C, la diferencia de potencial aumenta con la temperatura de operación. Conforme aumenta la temperatura de humidificación esta tendencia va cambiando y para la mayor temperatura de humidificación de 70°C la diferencia de potencial disminuye con el aumento de la temperatura de operación.



**Figura IV.48:** Valor absoluto de la caída de potencial en el estado estacionario frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por transferencia de materia.

Si la pila de combustible se encuentra bien hidratada, su respuesta dinámica está dominada por la difusión de los gases hacia los sitios activos del catalizador, por tanto, en este caso, el subimpulso de potencial que se produce cuando cambia la densidad de corriente, es debido al déficit de gases, especialmente del oxígeno en el cátodo. La concentración de oxígeno alcanza la condición de equilibrio más lentamente que la del hidrógeno debido a la diferencia entre las difusividades de los gases cuando se produce el salto de densidad de corriente. La baja difusividad del oxígeno en el cátodo es la causa principal de la reducción de la concentración del gas cuando se produce un cambio en la densidad de corriente. Si la temperatura de operación disminuye, para una alta humidificación, el potencial mínimo que se produce después del cambio en la densidad de corriente se debe al agua que se acumula en las celdas, dando lugar a un transporte del oxígeno en el cátodo lento. El agua bloquea los poros de la capa de difusión, impidiendo la difusión del oxígeno hacia los sitios activos de catalizador donde tiene lugar la reacción [10].

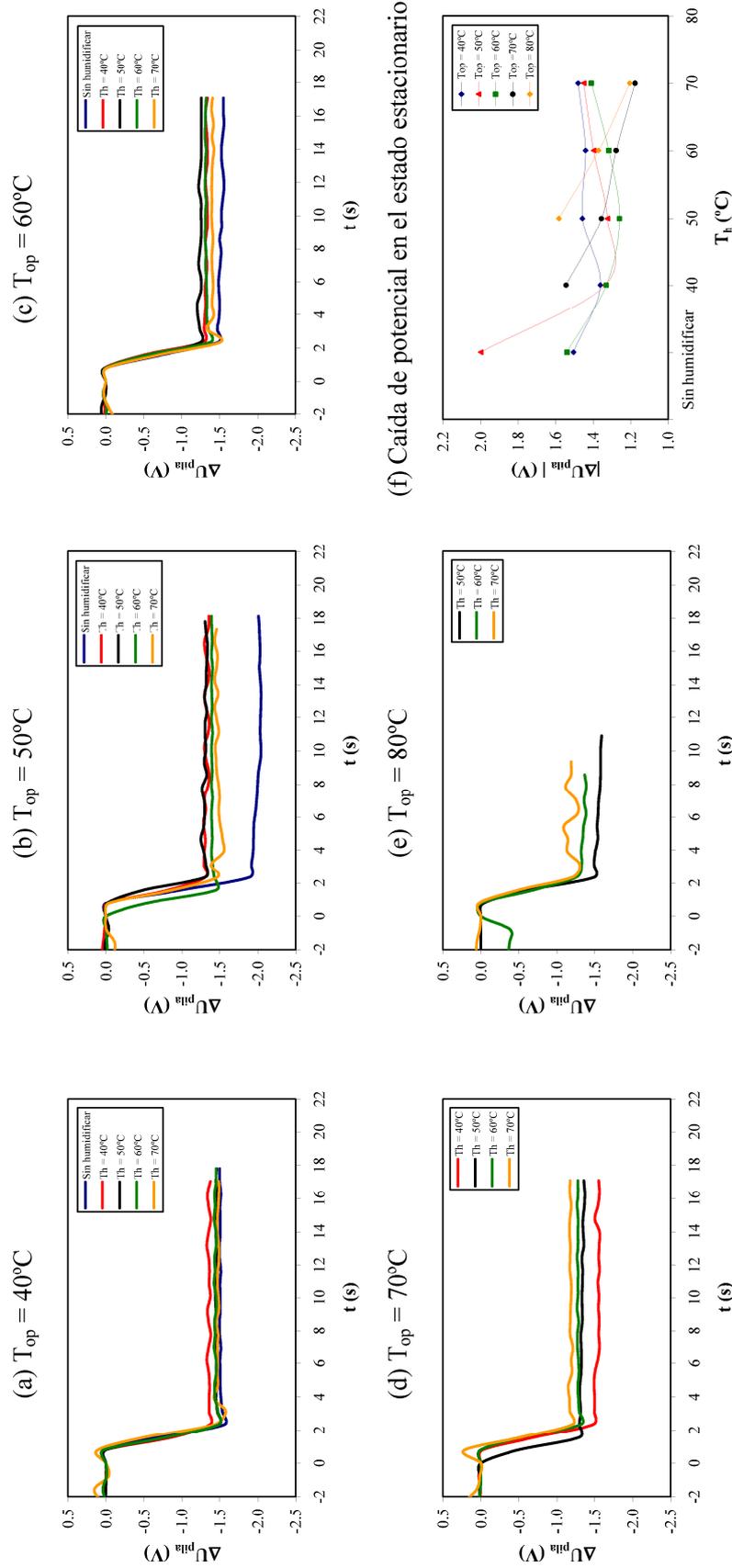
#### **4.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE HUMIDIFICACIÓN A TEMPERATURA DE OPERACIÓN CONSTANTE**

En este apartado se estudia la influencia de la temperatura de humidificación en la respuesta dinámica de la pila de combustible manteniendo constante la temperatura de operación cuando la pila de combustible opera en las tres zonas de la curva de polarización. Se ha fijado la temperatura de operación y se ha modificado la temperatura de humidificación de 40°C hasta 70°C manteniendo el coeficiente estequiométrico del aire en 5.

##### ***4.4.1. Control por activación***

En la Figura IV.49 se muestra la variación  $\Delta U_{\text{pila}}$  con el tiempo en la zona de control por activación cuando la densidad de corriente cambia de 0 A/cm<sup>2</sup> a 0.0172 A/cm<sup>2</sup> a diferentes temperaturas de operación y de humidificación.

La respuesta obtenida es similar para todas las temperaturas de operación y de humidificación. Cuando se produce el cambio en la densidad de corriente, el potencial sufre una caída que alcanza un valor mínimo o subimpulso de potencial, y posteriormente aumenta hasta alcanzar el nuevo estado estacionario, tal como se ha comentado en apartados anteriores.



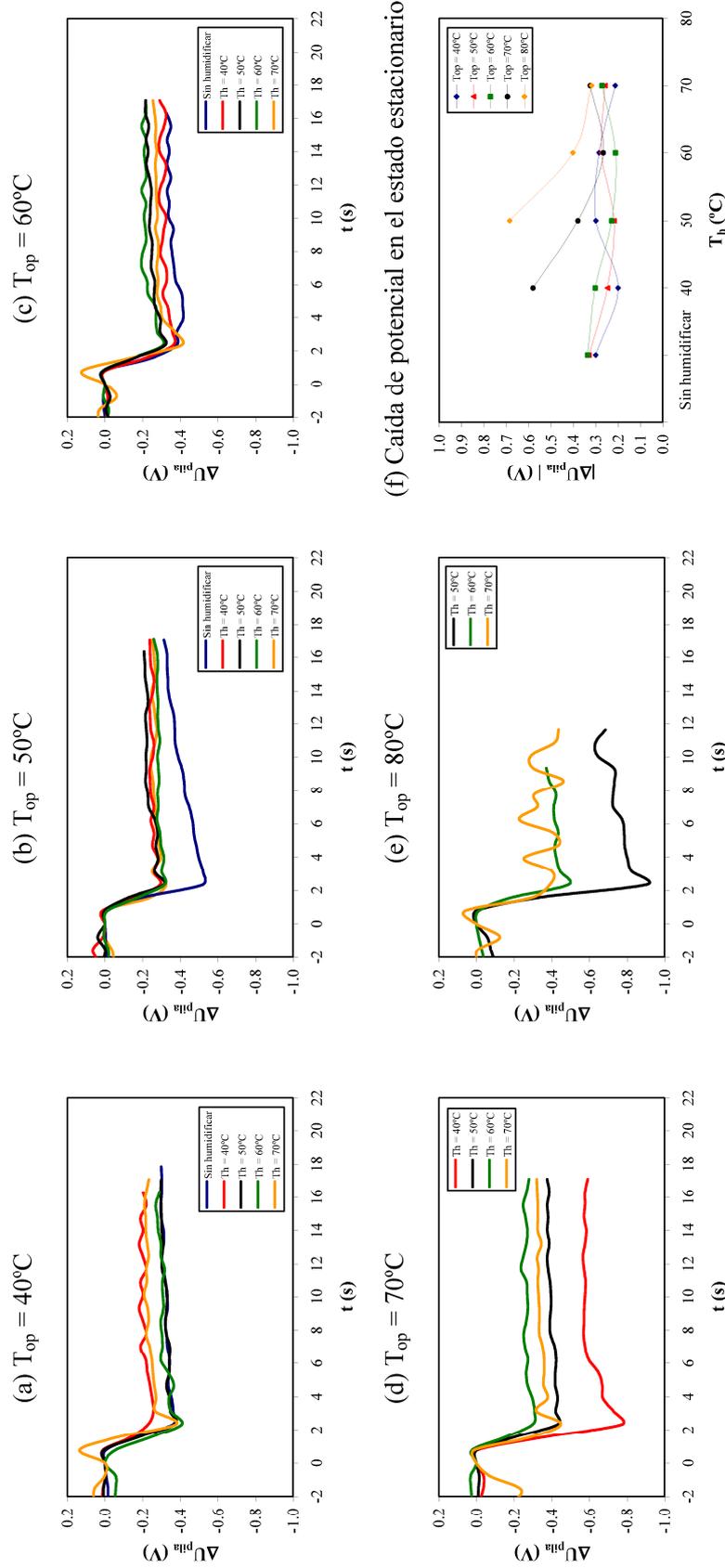
**Figura IV.49:** Efecto de la temperatura de humidificación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación.

Para las temperaturas de operación de 40°C, 50°C y 60°C, Figuras IV.49 (a), IV.49 (b) y IV.49 (c) respectivamente, los mayores subimpulsos de potencial se producen cuando la pila de combustible trabaja sin aporte externo de humedad. Sin embargo cuando hay aporte externo de humedad, para estas temperaturas de operación, el subimpulso aumenta conforme aumenta la temperatura de humidificación. Al aumentar la temperatura de operación hasta 70°C y 80°C, Figuras IV.49 (d) y IV.49 (e), el comportamiento observado es diferente, ya que el subimpulso de potencial disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación. Este comportamiento también puede observarse en la Figura IV.49 (f), donde se ha representado el valor absoluto de la caída de potencial entre el estado estacionario inicial y el final frente a la temperatura de humidificación para las diferentes temperaturas de operación

Por tanto, se puede concluir que en la zona de control por activación, para bajas temperaturas de operación, una temperatura de humidificación muy elevada empeora el funcionamiento de la pila de combustible, debido al exceso de humedad que se puede acumular en las celdas, que no es compensado por la eliminación de agua por evaporación. Sin embargo, cuando aumenta la temperatura de operación de la pila de combustible, una baja humidificación da lugar a que la membrana se seque y por tanto a un mal funcionamiento. En estos casos, un aumento de la temperatura de humidificación es beneficioso [55].

#### ***4.4.2. Control por caída óhmica***

A continuación se estudia la influencia de la temperatura de humidificación en el comportamiento dinámico de la pila de combustible cuando opera en la zona de control por caída óhmica para diferentes temperaturas de operación. El escalón de densidad de corriente aplicado en esta zona va de 0.1551 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.1724 A/cm<sup>2</sup>.



**Figura IV.50:** Efecto de la temperatura de humidificación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes de operación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica.

En la Figura IV.50 (a), para una temperatura de operación de 40°C el subimpulso aumenta con la temperatura de humidificación. Al operar a una temperatura de operación baja, 40°C, el aumento de la temperatura de humidificación puede dar lugar a la acumulación de agua en las celdas produciendo su encharcamiento, y una mayor caída de potencial. Cuando se opera sin humidificación, el subimpulso que se produce también es grande, ya que aunque la temperatura de operación sea baja, no es suficiente con la autohumidificación de la pila de combustible para mantener el correcto funcionamiento de la pila. Para la temperatura de operación de 50°C, Figura IV.50 (b), el mayor subimpulso se produce cuando no hay humidificación externa. Cuando se opera con humidificación, el subimpulso que se alcanza es similar para las cuatro temperaturas de humidificación, sin embargo el estado estacionario alcanzado es mayor para la temperatura de humidificación de 50°C. En la Figura IV.50 (c) se observa que para la temperatura de operación de 60°C el subimpulso aumenta con la temperatura de humidificación hasta alcanzar los 70°C donde se produce un aumento en el subimpulso de potencial, lo cual es debido a que aunque la temperatura de operación es alta, una temperatura de humidificación de 70°C produce el encharcamiento de las celdas. Al aumentar las temperaturas de operación hasta 70°C y 80°C, Figuras IV.50 (d) y IV.50 (e), el subimpulso disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación.

En la Figura IV.50 (f) se representa el valor absoluto de la caída de potencial frente a la temperatura de humidificación para las diferentes temperaturas de operación estudiadas. En dicha figura se observa que para bajas temperaturas de operación, la mayor diferencia de potencial se produce cuando la pila de combustible opera en ausencia de humidificación externa de gases, esta diferencia de potencial disminuye hasta las temperaturas de humidificación intermedias y vuelve a aumentar para las mayores temperaturas de humidificación. Para altas temperaturas de operación de 70°C y 80°C, la diferencia de potencial disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación.

Como se puede observar en la Figura IV.56, en la zona de control por caída óhmica, que está dominada por la resistencia de las membranas fundamentalmente, para altas temperaturas de operación el funcionamiento de la pila de combustible se ve beneficiado con el aumento de la temperatura de humidificación. Sin embargo, si la temperatura de operación no es muy alta, una humidificación excesiva puede hacer que se produzca un encharcamiento de las celdas lo cual produce una mayor caída de potencial y por tanto un mal funcionamiento de la pila de combustible. Temperaturas de operación elevadas requieren altos valores de humidificación, ya

que una deshidratación de la membrana puede dar lugar a una disminución de la conductividad y por tanto a un aumento de su resistencia, lo que afecta directamente a las pérdidas por caída óhmica.

#### ***4.4.3. Control por transferencia de materia***

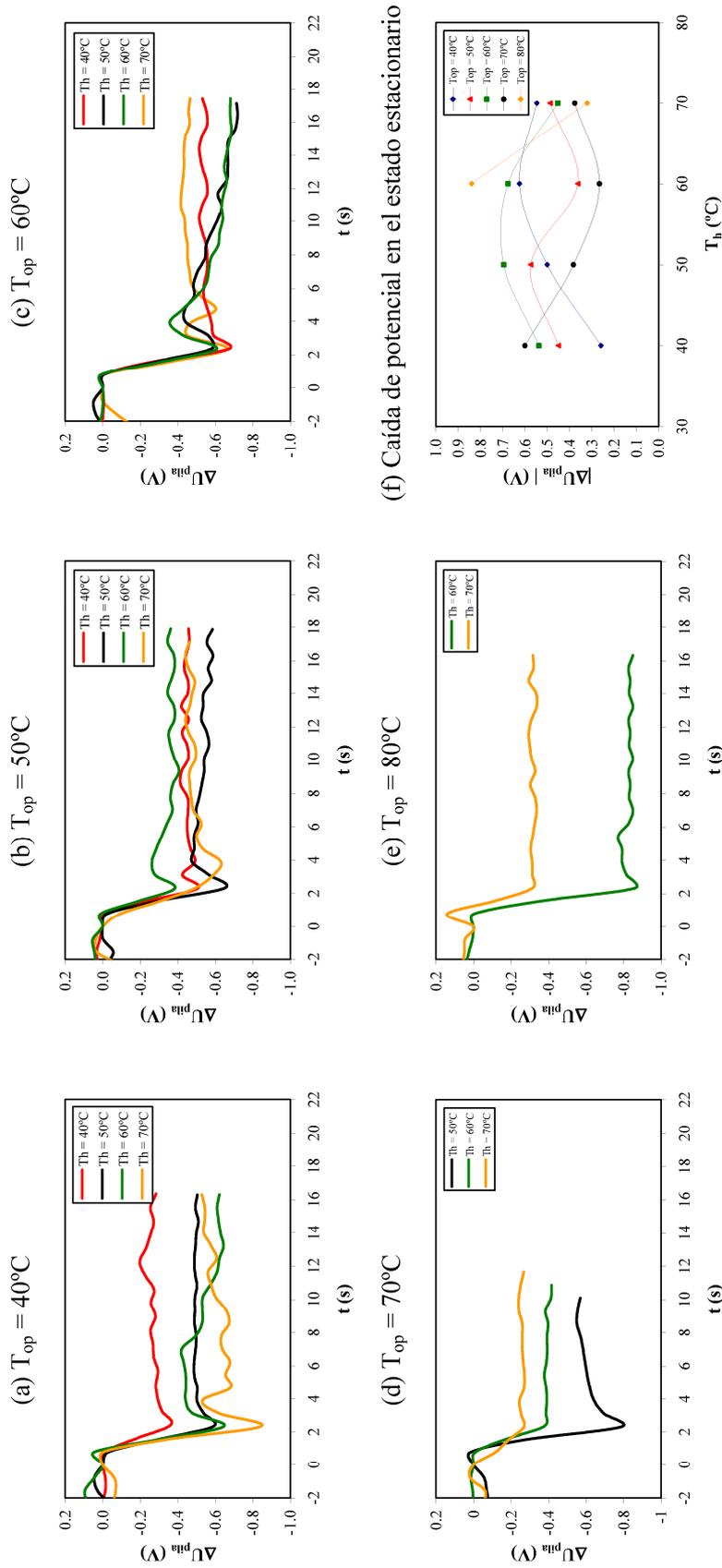
En la Figura IV.51 se representa la influencia de la temperatura de humidificación sobre la variación del potencial con respecto al estado estacionario cuando se produce un cambio escalón de densidad de corriente de  $.3275 \text{ A/cm}^2$  hasta  $0.4448 \text{ A/cm}^2$  para las diferentes temperaturas de operación.

Para una temperatura de operación de  $40^\circ\text{C}$ , el subimpulso de potencial aumenta con la temperatura de humidificación, tal como se puede observar en las Figuras IV.51 (a). Para unas temperaturas de operación de  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , Figuras IV.51 (b) y (c) respectivamente, se puede observar que los mayores subimpulsos tienen lugar en ambos casos a las temperaturas de humidificación de  $40^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$ , y los menores subimpulsos a las de humidificación intermedias de  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ . Para las temperaturas de operación de  $70^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ , Figuras IV.51 (d) y (e) respectivamente, se observa que el subimpulso disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación.

La Figura IV.51 (f) representa el valor absoluto de la caída de potencial que se produce entre el estado estacionario inicial y final frente a la temperatura de humidificación para diferentes temperaturas de operación. En esta figura se observa que para una temperatura de operación de  $40^\circ\text{C}$ , la diferencia de potencial aumenta con la temperatura de humidificación. Para las temperaturas de operación de  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , la diferencia de potencial presenta un máximo para las temperaturas de humidificación intermedias y para las temperaturas de operación de  $70^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  la diferencia de potencial disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación.

Si se comparan las caídas de potencial que se producen en las diferentes zonas de la curva de polarización, se observa que las caídas de potencial más altas se obtienen en la zona de control por activación, sin embargo, el subimpulso de potencial es más pronunciado en la zona de control por transferencia de materia. Esto es debido al hecho de que esta zona está controlada

por la concentración de los gases, por tanto, un déficit de los mismos produce un mayor efecto sobre el mínimo de potencial que en las demás zonas de operación.



**Figura IV.51:** Efecto de la temperatura de humidificación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por transferencia de materia.

## 5. CONCLUSIONES

### Comportamiento estacionario de la pila de combustible en modo *dead-end*.

#### 1. Influencia del coeficiente estequiométrico del aire.

- ❖ El coeficiente estequiométrico del aire tiene dos efectos contrapuestos. Por un lado, un aumento del coeficiente estequiométrico del aire conduce a un aumento de la concentración del gas en los centros activos del catalizador favoreciendo la reacción electroquímica, y alcanzando densidades de corriente límites mayores. Sin embargo, si la temperatura de operación es demasiado alta y la membrana no se encuentra bien humidificada, un aumento del coeficiente estequiométrico del aire favorece la deshidratación de la membrana produciendo un mal funcionamiento de la pila de combustible. En la zona de control por activación el aumento del coeficiente estequiométrico del aire produce una mayor caída de potencial, mientras que en las zonas de control por caída óhmica y por transferencia de materia, un aumento del coeficiente estequiométrico del aire favorece el funcionamiento de la pila de combustible.
- ❖ Un aumento del coeficiente estequiométrico del aire, da lugar a una disminución de la resistencia de la pila de combustible.

#### 2. Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación.

- ❖ El aumento de la temperatura de operación hasta un determinado valor en ausencia de humidificación externa favorece el funcionamiento de la pila de combustible, ya que aumenta la difusividad de los gases, la conductividad de la membrana y la cinética de reacción. Sin embargo, si la temperatura es demasiado alta el contenido en agua disminuye y la membrana se deshidrata dando lugar a una caída de potencial.
- ❖ La influencia de la temperatura de humidificación depende de la temperatura de operación. Altas temperaturas de humidificación y bajas temperaturas de operación pueden dar lugar a una acumulación de agua en las celdas que dificulta el

funcionamiento de la pila de combustible. En el caso contrario, si se trabaja con temperaturas de humidificación bajas y altas temperaturas de operación puede tener lugar una deshidratación de la membrana. Por tanto, es necesario llegar a una situación de compromiso entre la temperatura de operación y de humidificación. De forma general, los mejores resultados se han obtenido cuando las temperaturas de operación y de humidificación son similares.

- ❖ La temperatura de operación aumenta con la densidad de corriente y con la posición de las celdas. Estas diferencias de temperatura producen comportamientos diferentes en las celdas dependiendo de la posición que ocupan dentro de la pila de combustible. A bajas temperaturas de operación, en la zona de control por activación la celda 20 es la que ofrece una menor caída de potencial, ya que su mayor temperatura favorece la cinética de la reacción, sin embargo, conforme aumenta la densidad de corriente, en las zonas de control por caída óhmica y por transferencia de materia, las celdas 10 y 20 presentan un comportamiento similar. A altas temperaturas de operación y bajas temperaturas de humidificación es la celda 20 la que presenta un peor comportamiento especialmente a altas densidades de corriente debido a la mayor temperatura que puede alcanzar dicha celda. La celda 10, situada en la zona intermedia de la pila de combustible es la que mejor funcionamiento presenta.
- ❖ La resistencia de las celdas individuales y de la pila de combustible calculadas a partir del ajuste de los potenciales de las celdas individuales al modelo matemático desarrollado en esta Tesis Doctoral, disminuye con la temperatura de operación cuando la temperatura de humidificación es muy alta, ocurriendo el efecto contrario cuando se trabaja a bajas temperaturas de humidificación.

#### Comportamiento dinámico de la pila de combustible.

- ❖ Se ha estudiado el comportamiento dinámico de la pila de combustible cuando se producen cambios escalonados en la densidad de corriente. El potencial cambia inmediatamente sin retrasos de transporte apreciables cuando cambia la densidad de corriente.

- ❖ Cuando se producen cambios positivos en la densidad de corriente, el potencial disminuye bruscamente, alcanza un valor mínimo y posteriormente aumenta hasta alcanzar rápidamente el estado estacionario. Este mínimo de potencial se debe al defecto de hidrógeno que se produce durante un periodo de tiempo.
- ❖ Cuando se producen cambios negativos en la densidad de corriente, el potencial aumenta bruscamente hasta alcanzar un valor máximo y luego disminuye lentamente hasta el nuevo estado estacionario. Este máximo de potencial se debe al exceso de hidrógeno que se produce durante un breve periodo de tiempo, y a que las condiciones de humidificación de la membrana son óptimas en este caso, lo que favorece la reacción.
- ❖ Las variaciones de potencial que se producen cuando tiene lugar un cambio en la densidad de corriente dependen de la zona de la curva de polarización en la que opera la pila de combustible. Las variaciones de potencial más bruscas tienen lugar en la zona de control por activación, ya que en esta zona las reacciones son más lentas. En la zona de control por caída óhmica, las variaciones de potencial son menores y vuelven a aumentar en la zona de control por transferencia de materia debido a las limitaciones de reactivos.
- ❖ El coeficiente estequiométrico del aire influye en el comportamiento dinámico de la pila de combustible de forma diferente según la zona de la curva de polarización. En la zona de control por activación la caída de potencial permanece prácticamente constante con el coeficiente estequiométrico del aire. En las zonas de control por caída óhmica y por transferencia de materia, la caída de potencial disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire.
- ❖ Las temperaturas de operación y de humidificación también influyen en el comportamiento dinámico de la pila de combustible. Las mayores caídas de potencial tienen lugar cuando en la pila de combustible no hay humidificación externa. Así mismo, cuando los escalones de densidad de corriente tienen lugar en la zona de control por activación, para bajas temperaturas de operación la caída de potencial aumenta con el aumento de la temperatura de humidificación, sin embargo, para altas temperaturas de operación, la caída de potencial disminuye con la temperatura de

humidificación. En la zona de control por caída óhmica, la caída de potencial permanece prácticamente constante con el aumento de la temperatura de humidificación a bajas temperaturas de operación y disminuye cuando la temperatura de operación aumenta. Finalmente, en la zona de control por transferencia de materia, para bajas temperaturas de operación la caída de potencial aumenta con la temperatura de humidificación.

## 6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] O. Himanen, T. Hottinen y S. Tuurala, Operation of a planar free-breathing PEMFC in a dead-end mode, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 891-894.
- [2] L. Wang, A. Husar, T. H. Zhou y H. T. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1263-1272.
- [3] P. Rodatz, F. Buchi, C. Onder y L. Guzzella, Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions, *Journal of Power Sources*, 128 (2004) 208-217.
- [4] R. Buxbaum y H. W. Lei, Power output and load following in a fuel cell fueled by membrane reactor hydrogen, *Journal of Power Sources*, 123 (2003) 43-47.
- [5] Q. G. Yan, H. Toghiani y H. Causey, Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 492-502.
- [6] S. Srinivasan, O. A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko y A. J. Appleby, High-Energy Efficiency and High-Power Density Proton-Exchange Membrane Fuel-Cells - Electrode-Kinetics and Mass-Transport, *Journal of Power Sources*, 36 (1991) 299-320.
- [7] T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen y P. Lund, Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 261-272.
- [8] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*, Elsevier Academic Press. Burlington, MA (2005).
- [9] S. Giddey, F. T. Ciacchi y S. P. S. Badwal, Design, assembly and operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks to 1 kWe capacity, *Journal of Power Sources*, 125 (2004) 155-165.
- [10] Han S. Kim y Kyoungdoug Min, Experimental investigation of dynamic responses of a transparent PEM fuel cell to step changes in cell current density with operating temperature, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 22 (2008) 2274-2285.
- [11] Rongzhong Jiang y Deryn Chu, Stack design and performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 93 (2001) 25-31.

- [14] J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperriere, F. Laurencelle y T. K. Bose, Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 625-629.
- [15] Y. P. Hou, M. X. Zhuang y G. Wan, The analysis for the efficiency properties of the fuel cell engine, *Renewable Energy*, 32 (2007) 1175-1186.
- [16] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard y M. Anwar, Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 984-993.
- [17] Xiqiang Yan, Ming Hou, Liyan Sun, Dong Liang, Qiang Shen, Hongfei Xu, Pingwen Ming y Baolian Yi, AC impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4358-4364.
- [18] Meiling Dou, Ming Hou, Dong Liang, Qiang Shen, Huabing Zhang, Wangting Lu, Zhigang Shao y Baolian Yi, Behaviors of proton exchange membrane fuel cells under oxidant starvation, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2759-2762.
- [19] Z. X. Liu, L. Z. Yang, Z. Q. Mao, W. L. Zhuge, Y. J. Zhang y L. S. Wang, Behavior of PEMFC in starvation, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 166-176.
- [20] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, M. Cali y V. Giaretto, Experimental analysis of cathode flow stoichiometry on the electrical performance of a PEMFC stack, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 710-716.
- [21] S. G. Qu, X. J. Li, M. Hou, Z. G. Shao y B. L. Yi, The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 302-310.
- [22] Q. Shen, M. Hou, X. Q. Yan, D. Liang, Z. M. Zang, L. X. Hao, Z. G. Shao, Z. J. Hou, P. W. Ming y B. L. Yi, The voltage characteristics of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) under steady and transient states, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 292-296.
- [23] Deryn Chu y Rongzhong Jiang, Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks: Part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack, *Journal of Power Sources*, 83 (1999) 128-133.
- [24] K. Dannenberg, P. Ekdunge y G. Lindbergh, Mathematical model of the PEMFC, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 1377-1387.
- [25] Z. H. Wang, C. Y. Wang y K. S. Chen, Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 94 (2001) 40-50.
- [26] J. H. Jang, H. C. Chiu, W. M. Yan y W. L. Sun, Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 476-483.

- [27] Sunhoe Kim y Inkwon Hong, Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2008) 357-364.
- [28] Mahmoud M. Saleh, Takeoshi Okajima, Masahiko Hayase, Fusao Kitamura y Takeo Ohsaka, Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H<sub>2</sub>/air PEM fuel cell at different temperatures, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 503-509.
- [29] X. C. Yu, B. Zhou y A. Sobiesiak, Water and thermal management for Ballard PEM fuel cell stack, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 184-195.
- [30] Frano Barbir, 6. Stack Design. En: *PEM Fuel Cells.*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 147-206.
- [31] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, New York Springer, 2006.
- [32] Xiqiang Yan, Ming Hou, Liyan Sun, Haibo Cheng, Youlu Hong, Dong Liang, Qiang Shen, Pingwen Ming y Baolian Yi, The study on transient characteristic of proton exchange membrane fuel cell stack during dynamic loading, *Journal of Power Sources*, 163 (2007) 966-970.
- [33] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley y P. R. Roberge, Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 173-180.
- [34] Zhi J. Mo, Xin J. Zhu, Ling Y. Wei y Guang Y. Cao, Parameter optimization for a PEMFC model with a hybrid genetic algorithm, *International Journal of Energy Research*, 30 (2006) 585-597.
- [35] J. M. Correa, F. A. Farret, L. N. Canha y M. G. Simoes, An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach, *Ieee Transactions on Industrial Electronics*, 51 (2004) 1103-1112.
- [36] J. M. Correa, F. A. Farret, V. A. Popov y M. G. Simoes, Sensitivity analysis of the modeling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells, *Ieee Transactions on Energy Conversion*, 20 (2005) 211-218.
- [37] M. V. Moreira y G. E. da Silva, A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells, *Renewable Energy*, 34 (2009) 1734-1741.
- [38] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y T. J. Harris, Performance Modeling of the Ballard-Mark-Iv Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell .1. Mechanistic Model Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1-8.
- [39] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y T. J. Harris, Performance Modeling of the Ballard-Mark-Iv Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell .2. Empirical-Model Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 9-15.
- [40] Languang Lu, Minggao Ouyang, Haiyan Huang, Pucheng Pei y Fuyuan Yang, A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 306-314.

- [41] D. Candusso, F. Harel, A. De Bernardinis, X. François, M. C. Péra, D. Hissel, P. Schott, G. Coquery y J. M. Kauffmann, Characterisation and modelling of a 5 kW PEMFC for transportation applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1019-1030.
- [42] Michael W. Fowler, Ronald F. Mann, John C. Amphlett, Brant A. Peppley y Pierre R. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 274-283.
- [43] Sang K. Park y Song Y. Choe, Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 660-672.
- [44] Wei Wu y Che C. Pai, Control of a heat-integrated proton exchange membrane fuel cell system with methanol reforming, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 920-930.
- [45] Wei Wu y Che C. Pai, Modeling and Control of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell System with Alternative Fuel Sources, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 8999-9005.
- [46] Chaojie Song, Chris Jensen Chua, Yanghua Tang, Jianlu Zhang, Jiujun Zhang, Jing Li, Keping Wang, Scott McDermid y Paul Kozak, Voltage jump during polarization of a PEM fuel cell operated at low relative humidities, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2802-2807.
- [47] Yongping Hou, Zhihua Yang y Xue Fang, An experimental study on the dynamic process of PEM fuel cell stack voltage, *Renewable Energy*, 36 (2011) 325-329.
- [48] S. Kim, S. Shimpalee y J. W. Van Zee, The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change, *Journal of Power Sources*, 135 (2004) 110-121.
- [49] S. Kim, S. Shimpalee y J. W. Van Zee, The effect of reservoirs and fuel dilution on the dynamic behavior of a PEMFC, *Journal of Power Sources*, 137 (2004) 43-52.
- [50] Lixing Hao, Hongmei Yu, Junbo Hou, Wei Song, Zhigang Shao y Baolian Yi, Transient behavior of water generation in a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 404-411.
- [51] Junhyun Cho, Han S. Kim y Kyoungdoug Min, Transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell under various operating conditions, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 118-128.
- [52] Yong Tang, Wei Yuan, Minqiang Pan, Zongtao Li, Guoqing Chen y Yong Li, Experimental investigation of dynamic performance and transient responses of a kW-class PEM fuel cell stack under various load changes, *Applied Energy*, 87 (2010) 1410-1417.
- [53] Junhyun Cho, Taehun Ha, Jaeman Park, Han S. Kim, Kyoungdoug Min, Eunsook Lee y Jy Y. Jyoung, Analysis of transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell with a degraded gas diffusion layer, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6090-6098.

- [54] Yongtaek Lee, Bosung Kim y Yongchan Kim, An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7768-7779.
- [55] Yongtaek Lee, Bosung Kim y Yongchan Kim, Effects of self-humidification on the dynamic behavior of polymer electrolyte fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1999-2007.



## **CAPÍTULO V: Estudio del comportamiento de una pila de combustible en modo ánodo abierto**

---



## **CAPÍTULO V. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE EN MODO ÁNODO ABIERTO**

### **1. INTRODUCCIÓN**

En este capítulo de la Tesis Doctoral se estudia el comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible trabajando en modo ánodo abierto. En este modo de trabajo, tal y como ya se ha comentado en el Capítulo II del procedimiento experimental, las salidas del aire y del hidrógeno se encuentran abiertas, por tanto, la pila de combustible puede funcionar con exceso de reactivos en el ánodo y en el cátodo.

Por otro lado, las válvulas instaladas a la salida de los gases, junto con los sensores de presión permiten el control de la presión del hidrógeno y del aire a la salida de la pila de combustible mediante sendos controladores PI diseñados al efecto [1]. La presión influye en la composición y en las difusividades de los gases y por tanto en el comportamiento de la pila de combustible [2-6].

Además, en este modo de operación es posible alimentar la pila de combustible con un caudal de gases constante e independiente de la densidad de corriente, en cuyo caso el coeficiente estequiométrico de los gases variará a lo largo de la curva de polarización, por contraposición al otro modo de alimentar la pila de combustible en que el caudal es proporcional a la densidad de corriente de acuerdo con la Ley de Faraday. En este último caso el exceso del caudal de gases es el mismo a lo largo de la curva de polarización. En esta parte de la Tesis Doctoral se estudian ambas formas de trabajo.

## 2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

### 2.1. EFECTO DEL CAUDAL DE ALIMENTACIÓN DE LOS GASES SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

En este apartado se estudia cómo afecta al funcionamiento de la pila de combustible el modo en el que se alimentan los gases, bien manteniendo constante el caudal de ambos gases, o que el caudal sea proporcional a la densidad de corriente aplicando un coeficiente estequiométrico en ambos gases.

#### 2.1.1. Efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno

La utilización de un flujo de hidrógeno óptimo es importante para el funcionamiento de la pila de combustible. Si el caudal de hidrógeno es demasiado bajo se produce una falta de combustible en el sistema dando lugar a una posible oxidación de platino [7, 8]. Sin embargo, trabajar con exceso de hidrógeno permite que el combustible llegue con mayor facilidad a los centros activos del electrodo favoreciendo de ese modo la reacción electroquímica [9].

En el modo de trabajo de ánodo abierto, el caudal de hidrógeno es controlado a través de un controlador de flujo másico, se calcula a partir de la Ley de Faraday y se le aplica un coeficiente estequiométrico que indica el exceso con que se alimenta la pila de combustible.

##### 2.1.1.1. Pila de combustible

En la Figura V.1, se representa el efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno,  $\lambda_{H_2}$ , sobre las curvas de polarización para diferentes coeficientes estequiométricos del aire,  $\lambda_{aire}$ , de 3, 4 y 5. Estas experiencias se han realizado a temperaturas de operación y de humidificación de 40°C, y sin controlar la presión a la salida de los gases.

En la Figura V.1 se puede comprobar que para los menores coeficientes estequiométricos del aire de 3 y 4, la máxima densidad de corriente que se puede conseguir con la pila de combustible es de aproximadamente 0.3 A/cm<sup>2</sup>, tal como puede observarse en las Figuras V.1 (a) y V.1 (b). Además, para estos valores del coeficiente estequiométrico del aire el voltaje

disminuye rápidamente con la densidad de corriente, y el coeficiente estequiométrico del hidrógeno tiene poca influencia en las curvas de polarización.

Para el mayor valor del coeficiente estequiométrico del aire de 5, Figura V.1 (c), la densidad de corriente límite que se puede conseguir es mayor, llegando a valores de más de 0.5 A/cm<sup>2</sup>. En esta figura se observa que el peor comportamiento se produce con un coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 1.5, mientras que para los mayores valores del coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 2 y 2.5, el potencial conseguido es mayor. Para los mayores valores del coeficiente estequiométrico del hidrógeno, en la zona de control por activación de la curva de polarización, el potencial aumenta con el aumento del coeficiente estequiométrico del hidrógeno, mientras que en la zona de control por transferencia de materia el potencial disminuye con el aumento de dicho parámetro.

Comparando las tres figuras se puede concluir que el coeficiente estequiométrico del aire tiene más efecto sobre el comportamiento de la pila de combustible que el del hidrógeno, de hecho, no se observan diferencias significativas en el comportamiento de la pila de combustible para los mayores valores del coeficiente estequiométrico del hidrógeno 2 y 2.5.

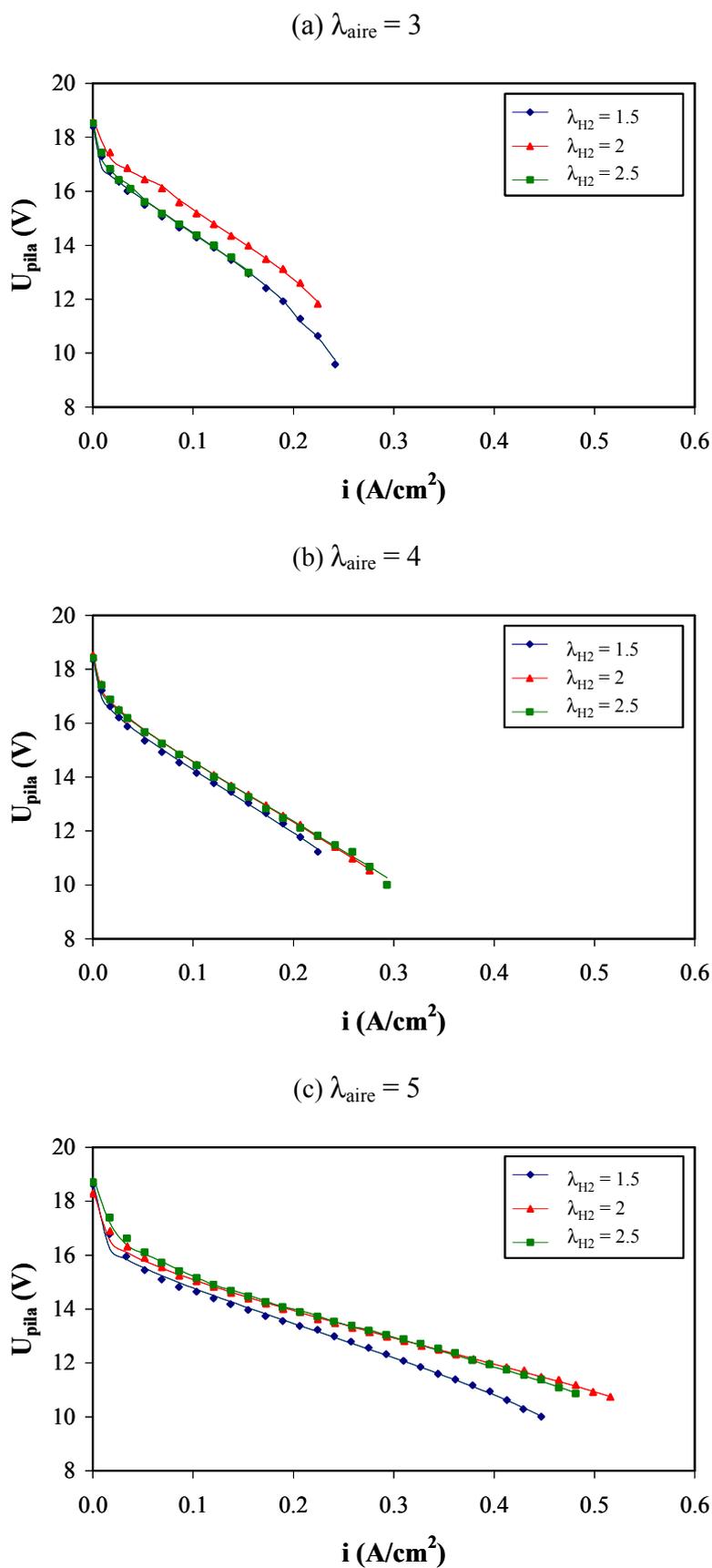
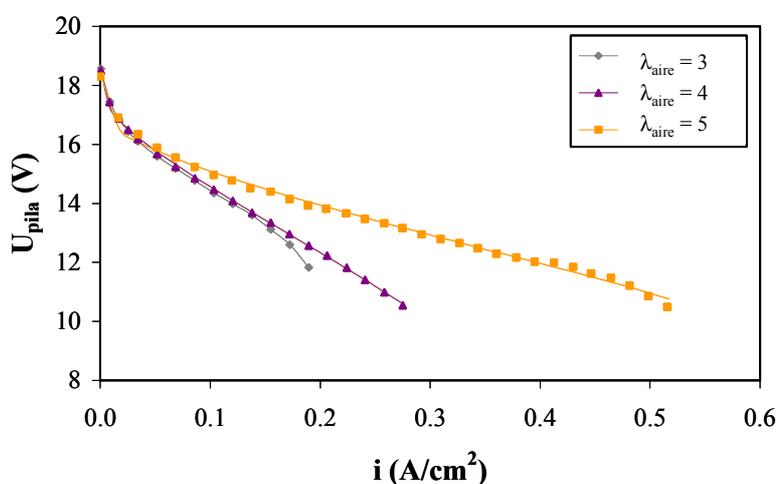


Figura V.1: Curvas de polarización obtenidas a diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno y diferentes coeficientes estequiométricos del aire.

El coeficiente estequiométrico del hidrógeno determina la cantidad de este gas que entra en la pila de combustible, la cual debe ser suficiente para que se produzcan las reacciones dentro de las celdas. Si se aumenta el coeficiente estequiométrico del hidrógeno y no mejora el funcionamiento de la pila de combustible, puede ser debido a que la pila de combustible está llegando a su nivel máximo de funcionamiento para un determinado caudal de aire. Sin embargo, el coeficiente estequiométrico sí que tiene mayor efecto cuando se encuentra por debajo del valor óptimo, como es el caso del coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 1.5; en este caso, el funcionamiento de la pila de combustible empeora al no llegar suficiente hidrógeno para que se produzca la reacción electroquímica [7, 10-12]. El coeficiente estequiométrico del aire en el cátodo tiene más influencia en el funcionamiento de la pila de combustible, ya que tiene una fuerte influencia en la gestión del agua dentro de la pila de combustible, facilita su eliminación, evitando la acumulación en el cátodo y el encharcamiento de las celdas [10]. En la Figura V.2 se representan las curvas de polarización de la pila de combustible para un coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 2, y diferentes coeficientes estequiométricos del aire. Puede observarse que tal como se ha comentado previamente, el funcionamiento de la pila de combustible mejora considerablemente con el aumento del coeficiente estequiométrico del aire.



**Figura V.2:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes coeficientes estequiométricos del aire y para un coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 2.

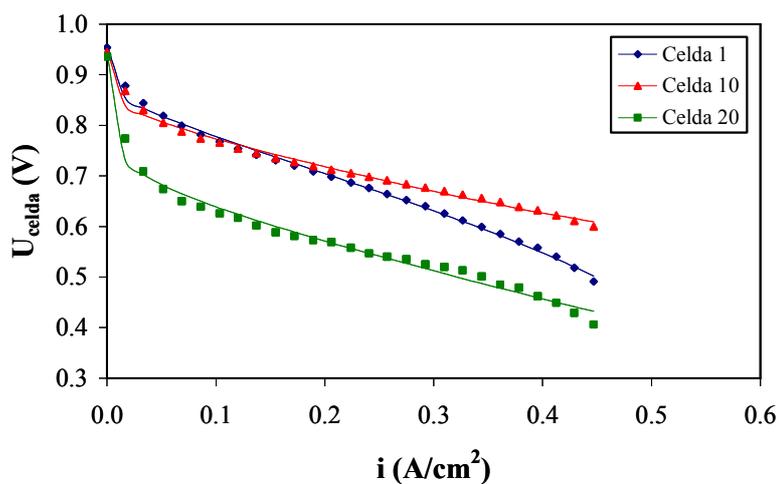
Otro de los motivos que pueden hacer que no existan diferencias importantes en el funcionamiento de la pila de combustible con el aumento de la estequiometría del hidrógeno puede ser la presión. En este caso la presión del gas no se controla, la pila de combustible opera a escape libre, la presión del gas es la misma incluso a diferentes caudales de hidrógeno, lo cual no produce importantes diferencias en las curvas de polarización [12, 13].

### 2.1.1.2. Celdas individuales

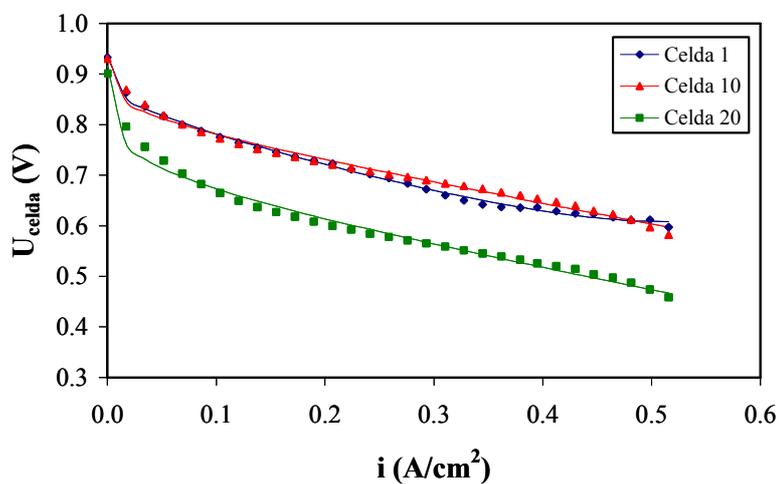
En este apartado se estudia cómo influye el coeficiente estequiométrico del hidrógeno en el potencial de celda. La influencia del coeficiente estequiométrico en las curvas de polarización de las celdas individuales es similar a la que tienen sobre las curvas de polarización de la pila de combustible, y el potencial aumenta con el coeficiente estequiométrico del hidrógeno especialmente en la zona de control por transferencia de materia.

En la Figura V.3, se representan las curvas de polarización de tres celdas situadas en tres zonas diferentes de la pila de combustible, celda 1 situada a la entrada del agua del circuito de refrigeración, celda 10 situada en la mitad de la pila de combustible y celda 20 situada a la salida del agua del circuito de refrigeración de la pila de combustible. Las curvas de polarización de las tres celdas se representan para los tres coeficientes estequiométricos del hidrógeno de 1.5, 2 y 2.5, y un coeficiente estequiométrico del aire de 5. Las temperaturas de operación y de humidificación que se han utilizado son 40°C en ambos casos. En esta figura se puede observar que existen diferencias importantes entre las curvas de polarización de las celdas dependiendo de la posición que ocupan dentro de la pila de combustible, sobretodo entre la celda 20 y las demás celdas. La caída de potencial de la curva de polarización de la celda 20 es mucho mayor que en las demás celdas. El hecho de que la celda 20 esté situada al final de la pila de combustible puede hacer que la concentración de gas que llega sea menor, lo cual da lugar a una mala distribución sobre los centros activos de catalizador produciendo una disminución de la velocidad de la reacción. Además, la celda 20 debido a su posición se encuentra a una presión más baja que las demás, ya que la pila de combustible opera a escape libre al no controlar la presión en la pila de combustible.

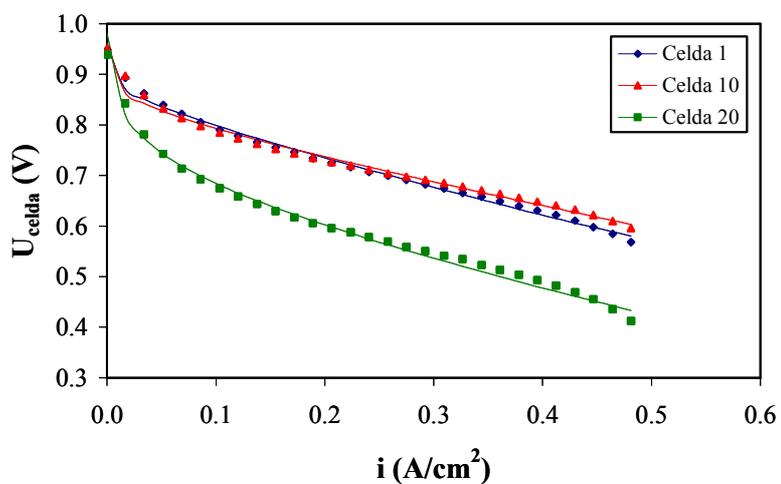
(a)  $\lambda_{H_2} = 1.5$



(b)  $\lambda_{H_2} = 2$

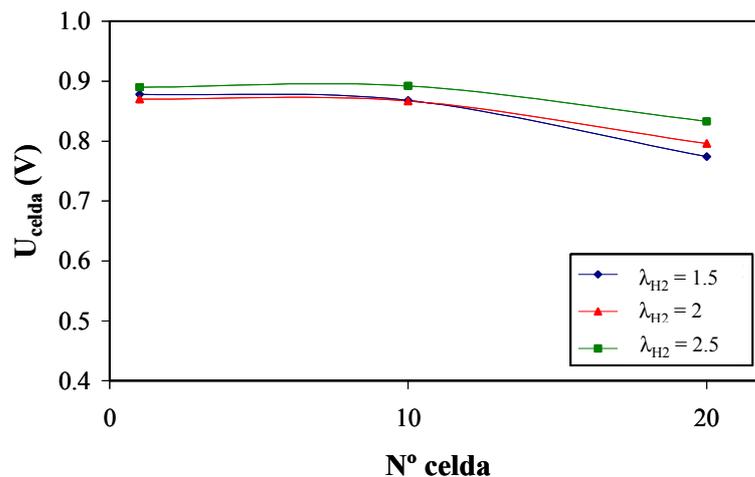


(b)  $\lambda_{H_2} = 2.5$



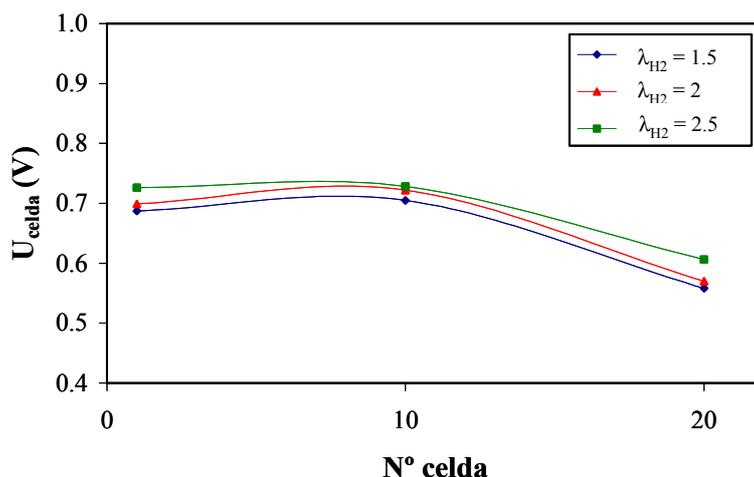
**Figura V.3:** Curvas de polarización de las celdas individuales para diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno para una temperatura de operación de 50°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

Para poder evaluar mejor el efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno sobre el potencial de las celdas individuales, se ha representado el potencial estacionario de las tres celdas, 1, 10 y 20, a tres densidades de corriente que corresponden a las tres zonas de la curva de polarización, para un coeficiente estequiométrico del aire de 5 y las temperaturas de operación y humidificación de 40°C. La Figura V.4 muestra el potencial de las tres celdas mencionadas para diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno de 1.5, 2 y 2.5, y una densidad de corriente de 0.0172 A/cm<sup>2</sup> que corresponde a la zona de control por activación de la curva de polarización. En esta figura se puede observar que el potencial alcanzado aumenta con el coeficiente estequiométrico del hidrógeno, excepto para la celda 1 en la que el potencial mínimo se alcanza para un coeficiente estequiométrico de hidrógeno de 2. Por otro lado, se puede ver que para un coeficiente estequiométrico del hidrógeno constante, el potencial disminuye conforme se avanza en el recorrido de la pila de combustible. El potencial disminuye ligeramente de la celda 1 a la celda 10 y se produce una caída mayor cuando se alcanza la celda 20.



**Figura V.4:** Potencial de las celdas individuales a diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación.

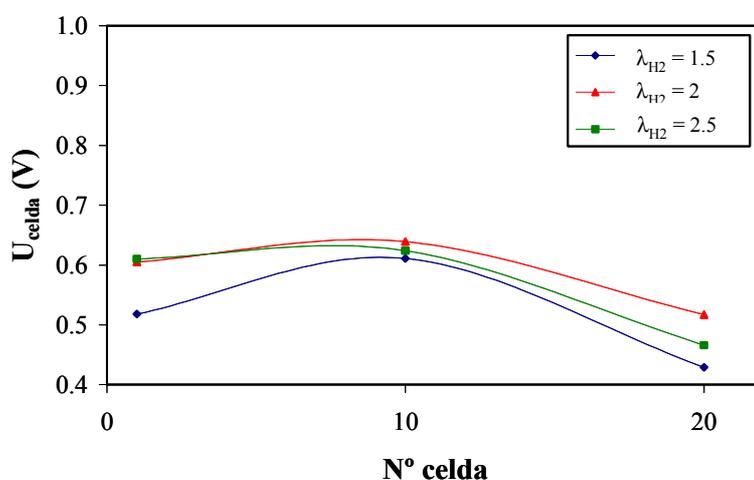
La Figura V.5 muestra el potencial alcanzado en las celdas 1, 10 y 20, para una densidad de corriente de 0.206 A/cm<sup>2</sup> que corresponde a la zona de control por caída óhmica para diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno.



**Figura V.5:** Potencial de las celdas individuales a diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica.

Como se puede observar en la Figura V.5, el potencial aumenta con el coeficiente estequiométrico del hidrógeno en todas las celdas. Por otro lado, para un mismo coeficiente estequiométrico de hidrógeno el potencial no sufre prácticamente variaciones de la celda 1 a la celda 10, sin embargo, sufre una caída muy brusca en la celda 20.

En la zona de control por transferencia de materia para una densidad de corriente de  $0.431 \text{ A/cm}^2$ , Figura V.6, se puede observar que el potencial aumenta cuando el coeficiente estequiométrico del hidrógeno aumenta de 1.5 a 2 y disminuye cuando aumenta hasta 2.5. Para un valor constante del coeficiente estequiométrico del hidrógeno, el potencial prácticamente no varía de la celda 1 a la 10 y disminuye bruscamente en la celda 20.



**Figura V.6:** Potencial de las celdas individuales a diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno cuando la pila de combustible opera en la zona de control por transferencia de materia.

El hidrógeno se va consumiendo conforme avanza dentro de la pila de combustible, cuando llega al final de la misma, celda 20, el combustible ha sido prácticamente consumido lo cual se traduce en una caída de potencial de esa celda, además, un aumento de la densidad de corriente produce un aumento en el consumo de hidrógeno, por tanto, la caída de potencial que tiene lugar en la celda 20 es mayor cuando se trabaja en la zona de transferencia de materia, ya que el consumo para esa densidad de corriente es mayor, y la cantidad de hidrógeno que llega es menor [7, 10]. La presión en la pila de combustible no es controlada, por tanto, la salida de ambos gases se encuentra a escape libre, la celda 20 debido a la posición que ocupa en la pila de combustible se encuentra en la salida de los gases, por tanto su presión es menor que en el resto de celdas, de ahí que su potencial sea menor.

### ***2.1.2. Funcionamiento de la pila de combustible alimentando los gases a un caudal constante***

Como se ha comentado previamente, otra forma de alimentar los gases a la pila de combustible es manteniendo un caudal constante independientemente de la densidad de corriente aplicada. Al trabajar a caudal constante, el coeficiente estequiométrico de los gases varía a lo largo de la curva de polarización. Al aumentar la densidad de corriente el consumo de gases aumenta y el coeficiente estequiométrico disminuirá. Además, trabajar a caudal constante también permite controlar la presión, lo cual resultaba complicado cuando se trabajaba manteniendo constantes los coeficientes estequiométricos.

Como el caudal y la presión de un gas están relacionados, no siempre es posible controlar las dos variables en los rangos de interés, por lo que en este apartado se presentan los resultados a los cuales se han podido controlar las dos variables en toda la curva de polarización. Así, en la Figura V.7 se representa la presión, el caudal y el coeficiente estequiométrico de los dos gases frente a la densidad de corriente, cuando se pretende mantener una presión de 0.5 bar para los dos gases, un caudal de aire de 50 L/min y tres caudales de hidrógeno de 6, 8 y 10 L/min. Puede comprobarse que en todos los casos, los caudales del hidrógeno y del aire y la presión del aire permanecen constantes con la densidad de corriente. Sin embargo, la presión del hidrógeno a bajas densidades de corriente es mayor que el valor deseado de 0.5 bar. Sólo para densidades de corriente superiores a  $0.15 \text{ A/cm}^2$ , cuando la velocidad de reacción del hidrógeno es importante, es posible controlar a la vez el caudal y la presión de dicho gas. Los coeficientes estequiométricos de ambos gases disminuyen con la densidad de corriente, pero siempre son

mayores de 1, por lo que queda garantizado el suministro de gases en la pila de combustible para mantener la velocidad de reacción.

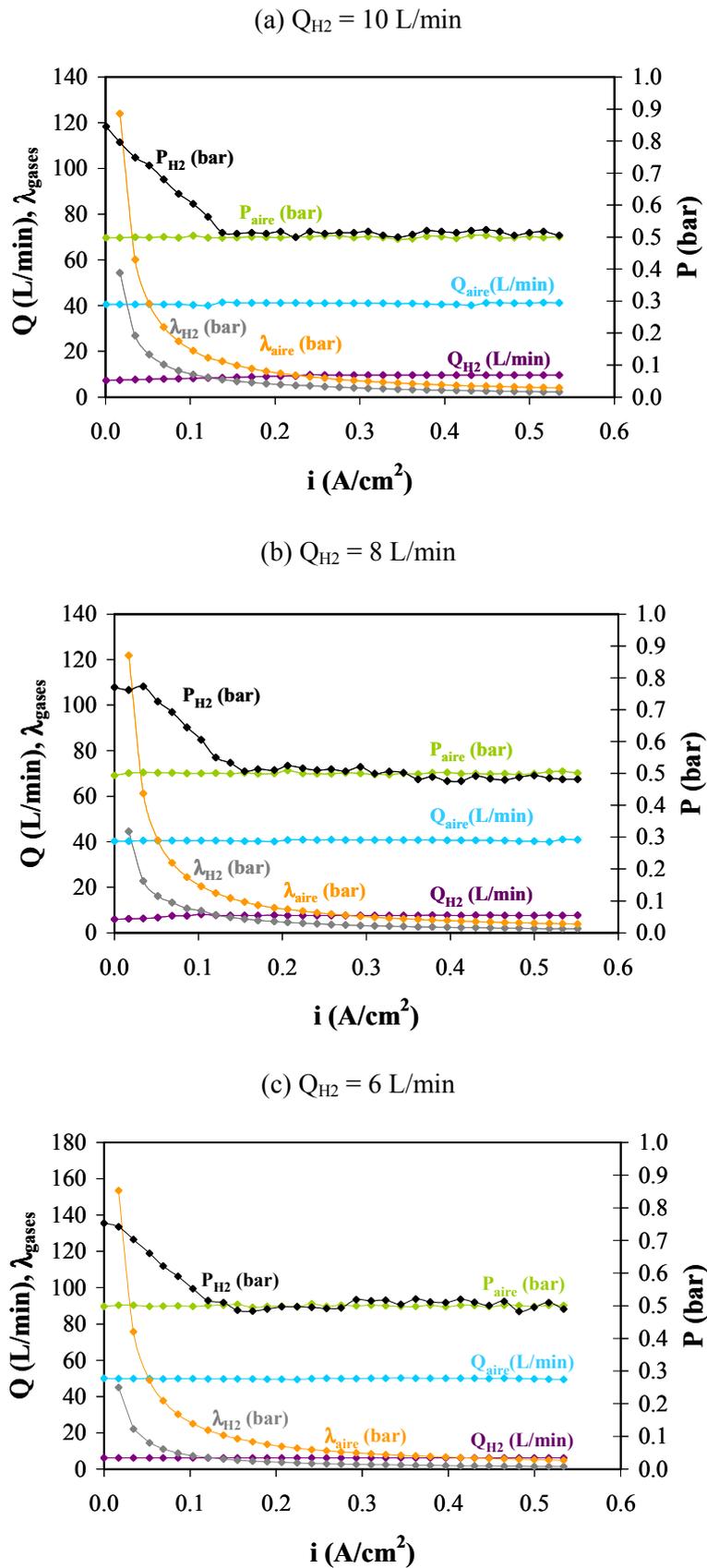
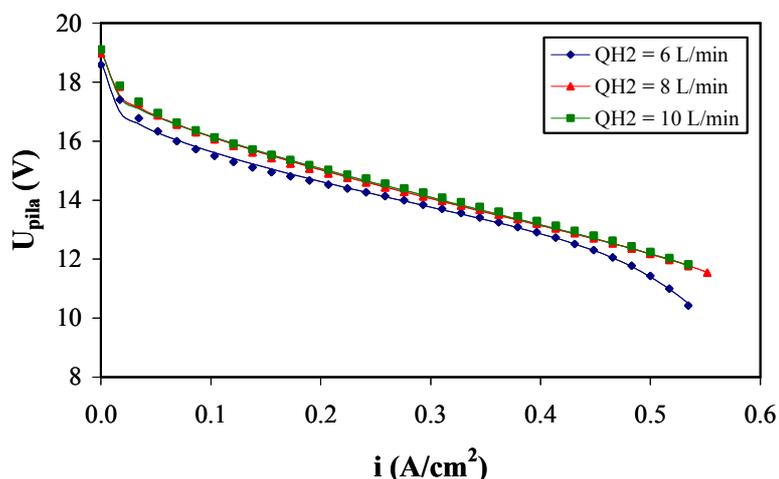


Figura V.7: Variación del caudal, la presión y el coeficiente estequiométrico de los gases con la densidad de corriente para un caudal de aire de 50 L/min.

En la Figura V.8 se representan las curvas de polarización obtenidas en las condiciones de la Figura V.7. Como puede observarse, el potencial aumenta con el caudal de hidrógeno, especialmente al pasar de 6 a 8 L/min en las zonas de control por activación y por transferencia de materia. Al trabajar a caudal constante, el coeficiente estequiométrico de los gases varía con la densidad de corriente. A bajas densidades de corriente el consumo de gases es menor y por tanto el coeficiente estequiométrico es muy alto. Conforme aumenta la densidad de corriente, aumenta el consumo de gases y el coeficiente estequiométrico disminuye tal y como se puede observar en la Figura V.7, por lo que las diferencias en las curvas de polarización son menores. Por otro lado, cuanto menor es el caudal de hidrógeno, menor es el coeficiente estequiométrico para una determinada densidad de corriente, por tanto, las limitaciones por transferencia de materia se alcanzan antes, tal y como se puede observar en la Figura V.8.



**Figura V.8:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes caudales de hidrógeno y un caudal de aire de 50 L/min.

Al disminuir el caudal de aire hasta 40 L/min se puede trabajar con presiones más bajas, lo cual también permite trabajar con caudales de hidrógeno más bajos. En la Figura V.9 se presenta la variación del caudal, la presión y el coeficiente estequiométrico de ambos gases con el aumento de la densidad de corriente, para un caudal de aire de 40 L/min, una presión de 0.3 bar para los dos gases y caudales de hidrógeno de 10 L/min, 8 L/min, 6 L/min y 4 L/min. Como se puede observar en la figura, en todos los casos, el caudal de ambos gases y la presión del aire permanecen constantes, y los coeficientes estequiométricos disminuyen con el aumento de la densidad de corriente. Sin embargo, la presión del hidrógeno sólo se puede controlar en todo el rango de densidades de corriente para los menores caudales de hidrógeno de 4 L/min y 6 L/min.

Para los mayores caudales de 8 L/min y 10 L/min y bajas densidades de corriente, no se puede controlar la presión del hidrógeno. Los valores iniciales son del orden de 0.7 bar y disminuyen de forma prácticamente lineal con la densidad de corriente hasta que a partir de unos 0.15 A/cm<sup>2</sup> ya es posible controlar el caudal y la presión de forma simultánea. Este comportamiento se debe a que para un gas el caudal y la presión están relacionados y con la instrumentación disponible no es posible controlar las dos variables a la vez para los mayores caudales de hidrógeno y menores densidades de corriente.

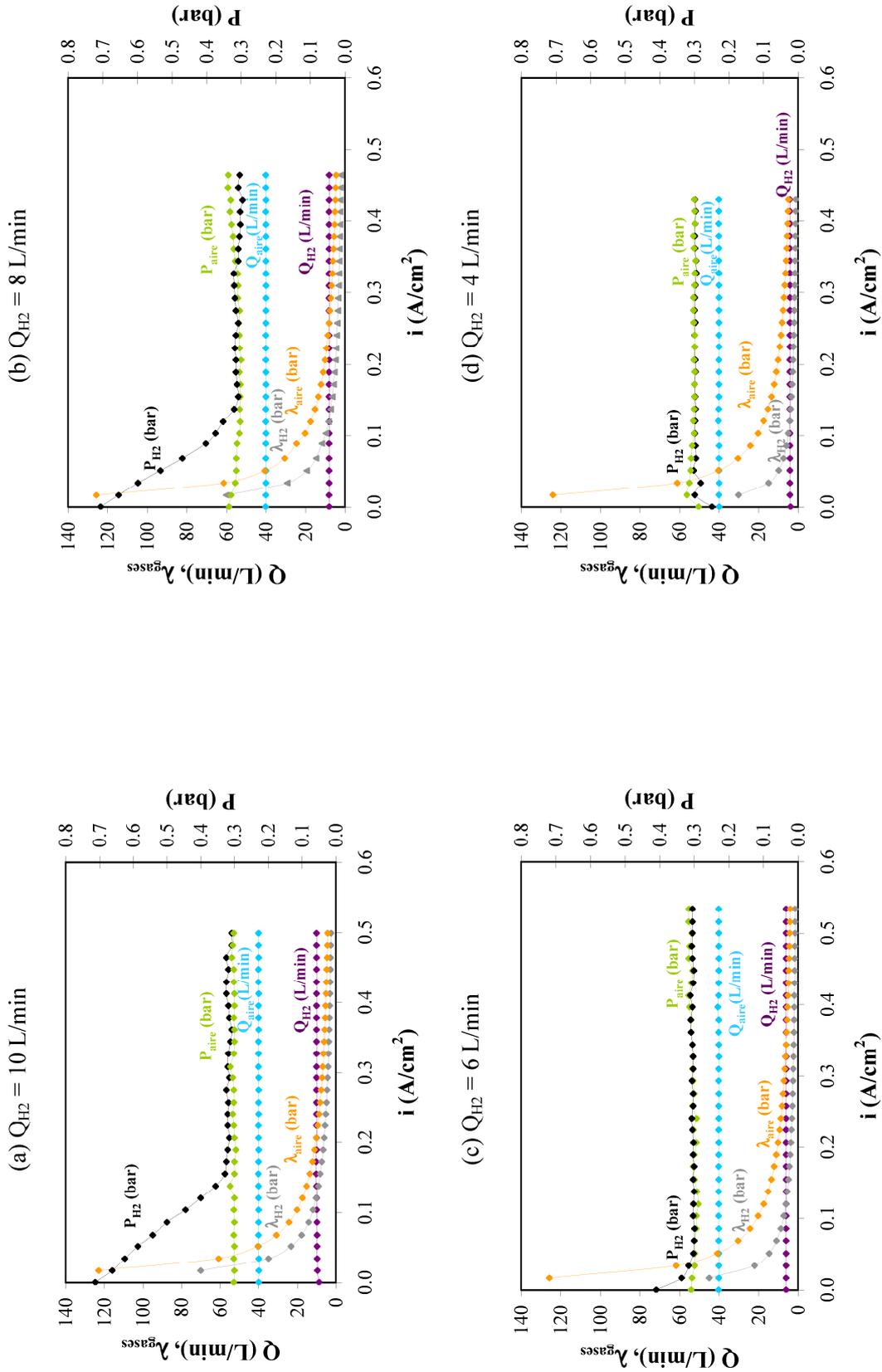
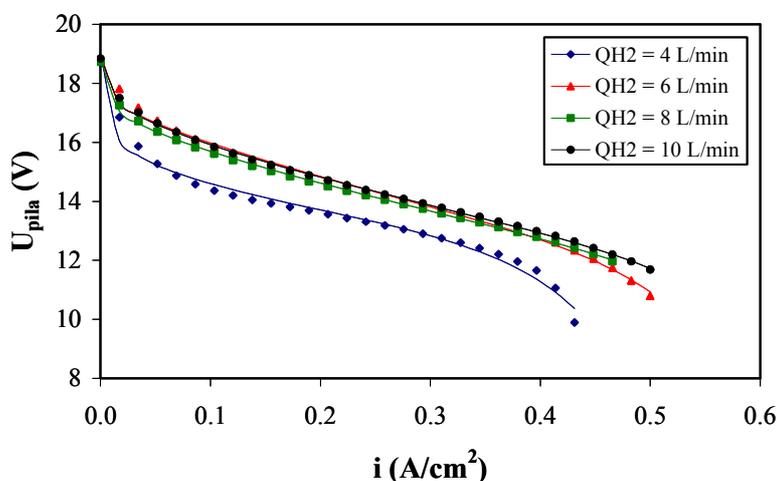


Figura V.9: Variación del caudal, la presión y el coeficiente estequiométrico de los gases con la densidad de corriente para un caudal de aire de 40 L/min.

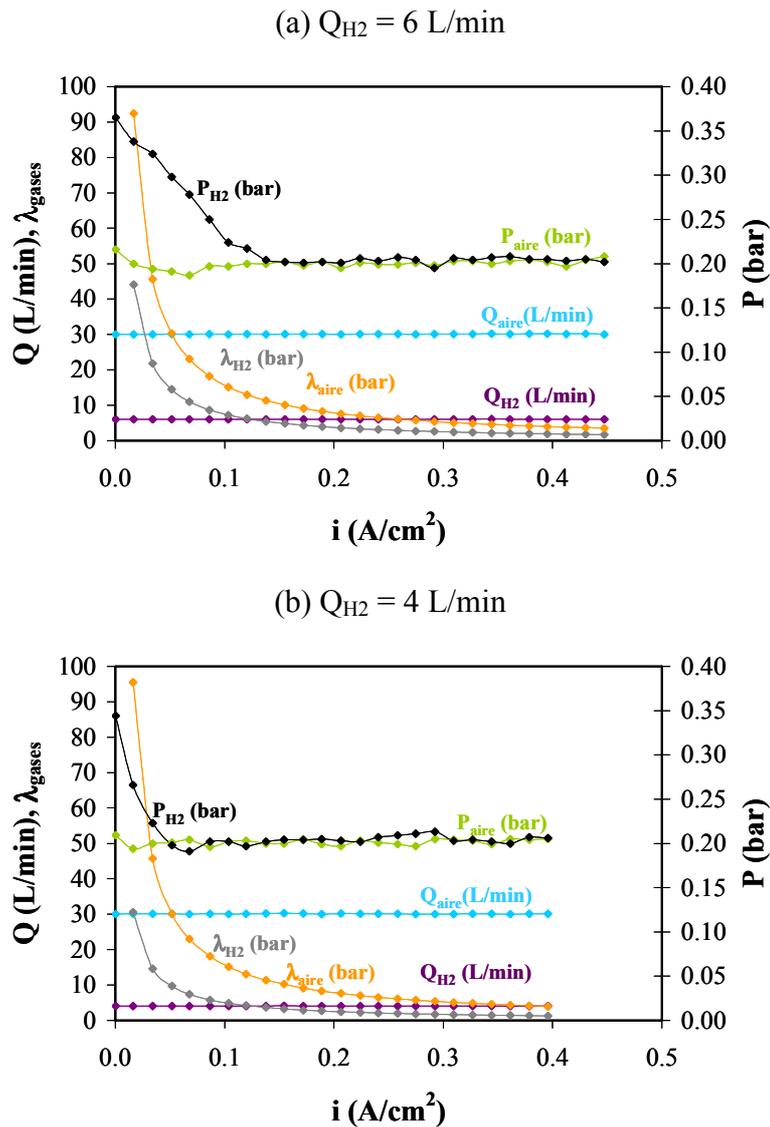
En la Figura V.10 se representan las curvas de polarización obtenidas para diferentes caudales de hidrógeno de 4 L/min, 6 L/min, 8 L/min y 10 L/min y un caudal de aire de 40 L/min, manteniendo la presión constante en el ánodo y en el cátodo en 0.3 bar.



**Figura V.10:** Curvas de polarización obtenidas diferentes caudales de hidrógeno y un caudal de aire de 40 L/min.

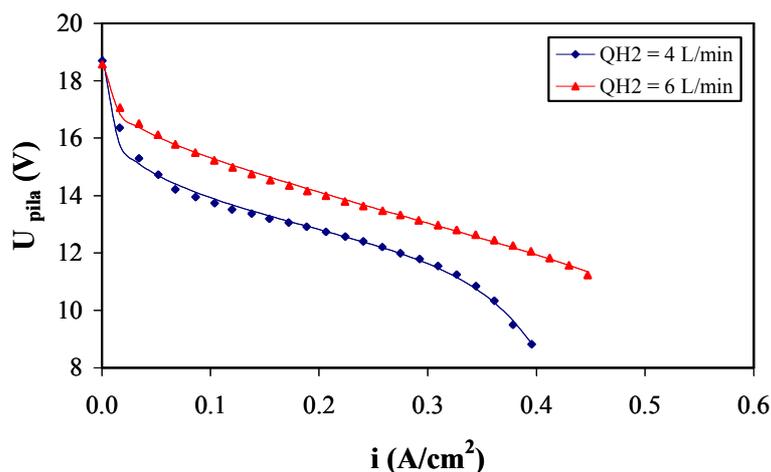
El funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento del caudal de hidrógeno. Para el menor caudal de hidrógeno de 4 L/min, el funcionamiento de la pila de combustible se encuentra muy por debajo del obtenido para los demás caudales utilizados, especialmente en las zonas de control por activación y por transferencia de materia donde se produce una caída brusca del potencial a una densidad de corriente de unos  $0.42 \text{ A/cm}^2$  debido a la falta de combustible.

Para trabajar a presiones más bajas es necesario disminuir el caudal de ambos gases. Para una caudal de aire de 30 L/min, y dos caudales de hidrógeno de 4 L/min y 6 L/min se puede conseguir una presión constante de 0.2 bar. En la Figura V.11 se representa la variación del caudal, el coeficiente estequiométrico y presión de los gases con el aumento de la densidad de corriente, para las condiciones mencionadas.



**Figura V.11:** Variación del caudal, la presión y el coeficiente estequiométrico de los gases con la densidad de corriente para un caudal de aire de 30 L/min.

En la Figura V.12 se presentan las curvas de polarización obtenidas para las condiciones de trabajo de la Figura V.11. El funcionamiento de la pila de combustible presenta una clara mejoría con el aumento del caudal de hidrógeno. Nuevamente un bajo caudal de combustible da lugar a potenciales menores a lo largo de toda la curva de polarización, especialmente en la zona de control por transferencia de materia.



**Figura V.12:** Curvas de polarización obtenidas a diferentes caudales de hidrógeno y un caudal de aire de 30 L/min.

El aumento del caudal de hidrógeno favorece el funcionamiento de la pila de combustible, especialmente cuando se trabaja a bajos caudales de hidrógeno ya que un aumento del caudal de hidrógeno favorece la reacción. Sin embargo, una vez se alcanza el caudal óptimo, seguir aumentando el caudal de hidrógeno no produce efectos importantes en el funcionamiento de la pila de combustible, ya que el hidrógeno ha conseguido llegar a todos los centros activos del catalizador y la pila de combustible alcanza el punto óptimo de funcionamiento [12, 14].

## 2.2. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

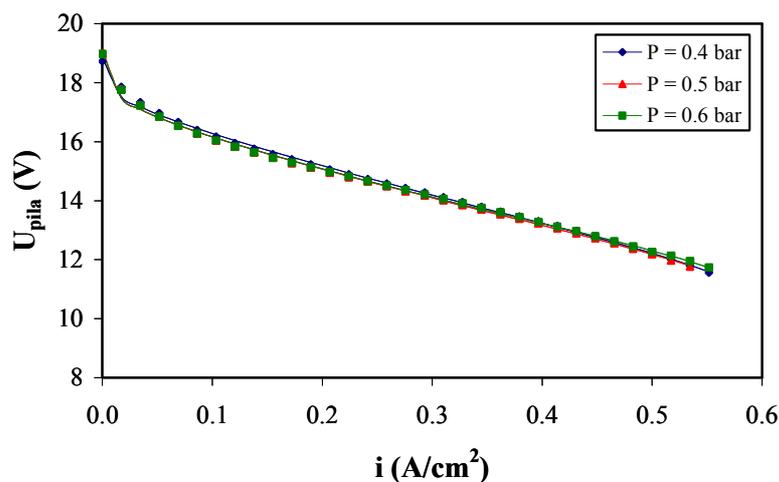
El caudal de los gases y la presión son dos variables que están relacionadas de modo que existen presiones que no se pueden alcanzar a cualquier caudal, tal y como se ha demostrado en el apartado anterior [15, 16]. Cuando se mantiene constante el coeficiente estequiométrico de los gases con la densidad de corriente, el caudal sufre grandes variaciones conforme aumenta la densidad de corriente y resulta complicado mantener el control sobre la presión. Sin embargo, si el caudal suministrado es constante con la densidad de corriente es posible controlar la presión. En este apartado se estudia el efecto de la presión sobre las curvas de polarización para distintos caudales de hidrógeno y aire.

En las Figuras V.13, V.14 y V.15 se representan las curvas de polarización obtenidas a tres caudales de aire 50 L/min, 40 L/min y 30 L/min respectivamente, diferentes caudales de hidrógeno y diferentes presiones para unas temperaturas de operación y de humidificación de 40°C. Puede observarse que no se han conseguido las mismas presiones para todos los caudales

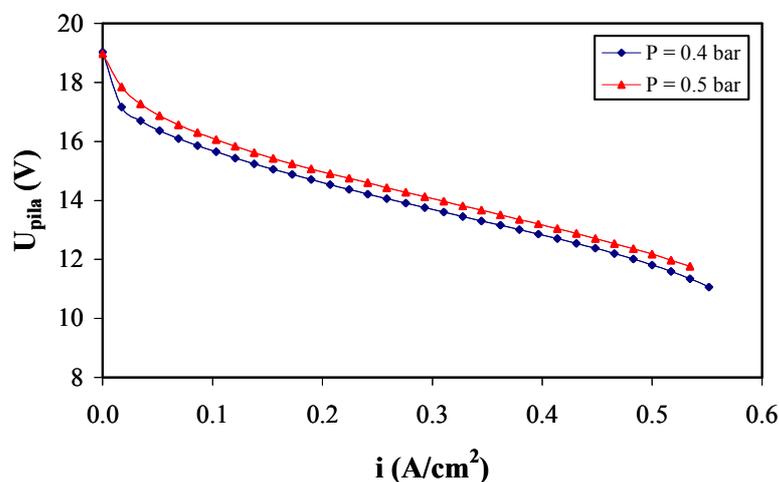
ya que como se ha comentado anteriormente estas dos variables están relacionadas y no se pueden fijar de forma independiente en todo el rango de trabajo con la instrumentación disponible.

Cuando la pila de combustible se alimenta con los caudales máximos de aire y de hidrógeno de 50 L/min y 10 L/min respectivamente no se observa una influencia clara de la presión, tal y como se puede ver en la Figura V.13 (a). Este hecho puede deberse a que la pila de combustible está funcionando con exceso de ambos gases, lo cual facilita su acceso a los centros activos del catalizador y esto hace que la influencia de la presión, en este caso sea insignificante. Sin embargo, al disminuir el caudal de los gases, el aumento de la presión da lugar a mejoras en las curvas de polarización sobre todo en la zona de control por transferencia de materia, tal y como se puede observar en las Figuras V.13 (b), V.13 (c), V.14 y V.15. Además, el efecto de la presión es mayor cuanto menor es el caudal de los gases, tal y como se puede comprobar en la Figura V.22 donde se representa el efecto de la presión para un caudal de aire de 30 L/min y un caudal de hidrógeno de 4 L/min.

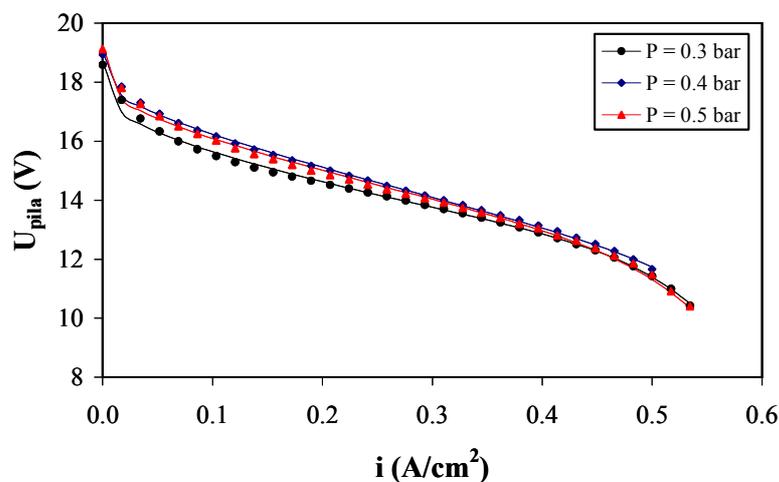
(a)  $Q_{H_2} = 10 \text{ L/min}$



(b)  $Q_{H_2} = 8 \text{ L/min}$

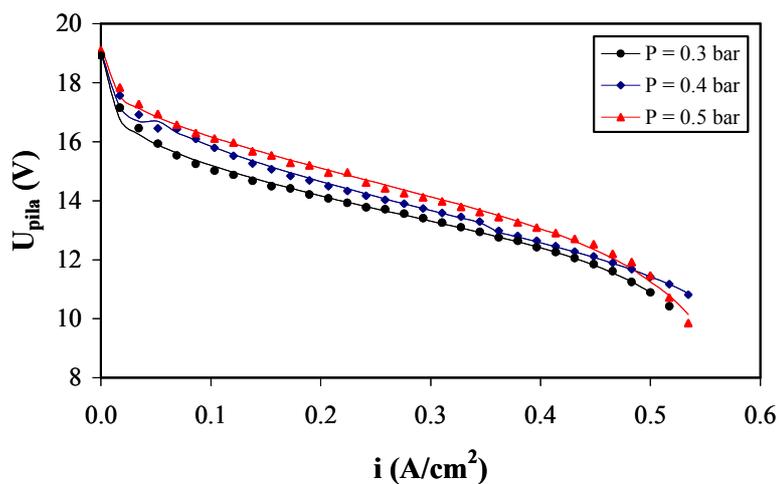


(c)  $Q_{H_2} = 6 \text{ L/min}$

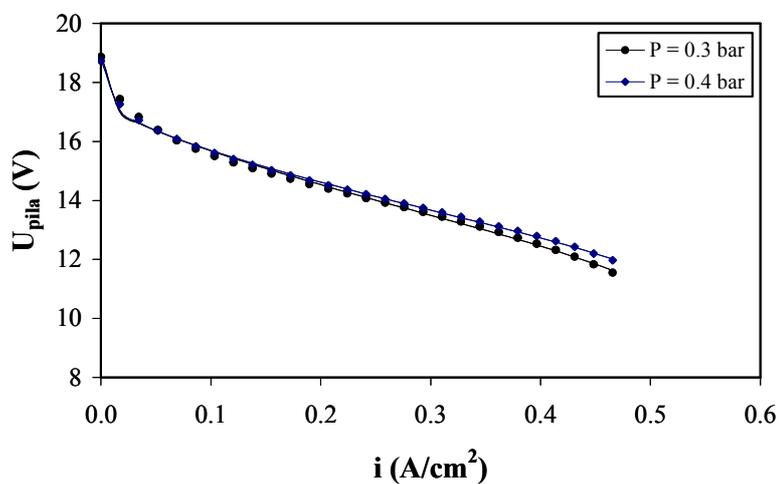


**Figura V.13:** Efecto de la presión sobre las curvas de polarización para diferentes caudales de hidrógeno y un caudal de aire de  $50 \text{ L/min}$ .

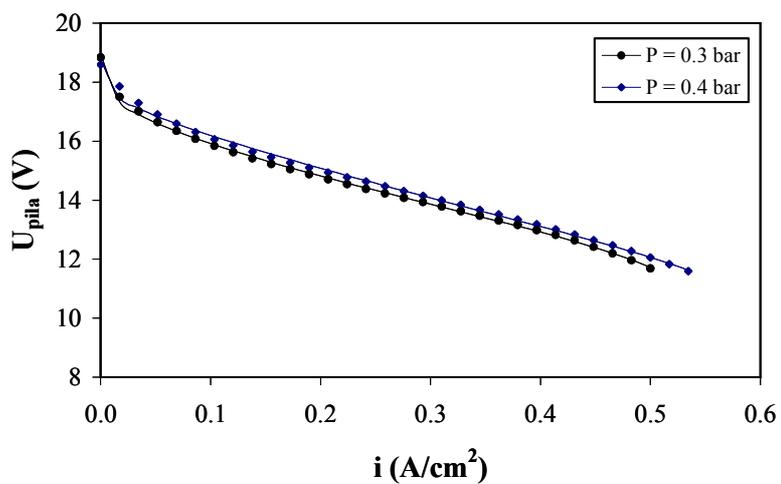
(a)  $Q_{H_2} = 10 \text{ L/min}$



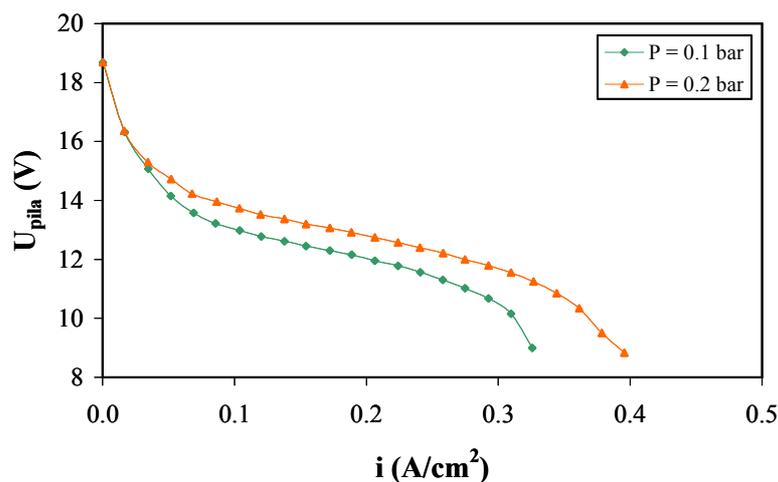
(b)  $Q_{H_2} = 8 \text{ L/min}$



(c)  $Q_{H_2} = 6 \text{ L/min}$



**Figura V.14:** Efecto de la presión sobre las curvas de polarización para diferentes caudales de hidrógeno y un caudal de  $40 \text{ L/min}$ .



**Figura V.15:** Efecto de la presión sobre las curvas de polarización para un caudal de hidrógeno de 4 L/min y un caudal de aire de 30 L/min.

El aumento de la presión en los gases aumenta la difusividad de los mismos, lo cual beneficia la distribución tanto del hidrógeno como del oxígeno contenido en el aire por todas las celdas y sobre todo por los electrodos donde tiene lugar la reacción. El aumento de la presión también favorece la eliminación del agua que pueda acumularse en las celdas sobre todo en el lado del cátodo, evitando de este modo el encharcamiento de las celdas. Por tanto, se puede concluir que el aumento de la presión favorece el funcionamiento de la pila de combustible.

### 2.3. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

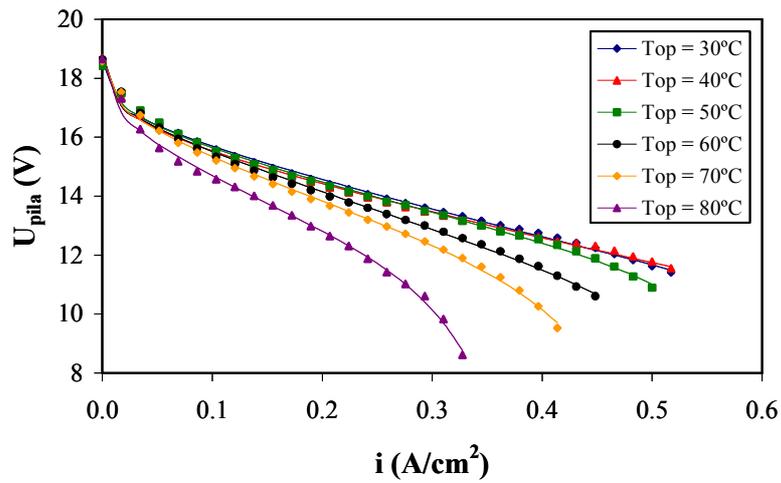
En este apartado se estudia el efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre las curvas de polarización en el modo de operación de ánodo abierto. En este apartado la pila de combustible ha sido alimentada con unos caudales de hidrógeno y de aire proporcionales a la densidad de corriente, manteniendo constantes los coeficientes estequiométricos en 5 para el aire y 2 para el hidrógeno, ya que son los que mejores resultados proporcionan tal y como se ha estudiado anteriormente. Al elegir este modo de operación no se ha controlado la presión.

En la Figura V.16 se representan las curvas de polarización para tres temperaturas de humidificación de 30°C, 40°C y 50°C y diferentes temperaturas de operación. Conforme aumenta la temperatura de operación y esta coincide aproximadamente con la temperatura de humidificación, el potencial de las curvas de polarización aumenta, viéndose favorecido el

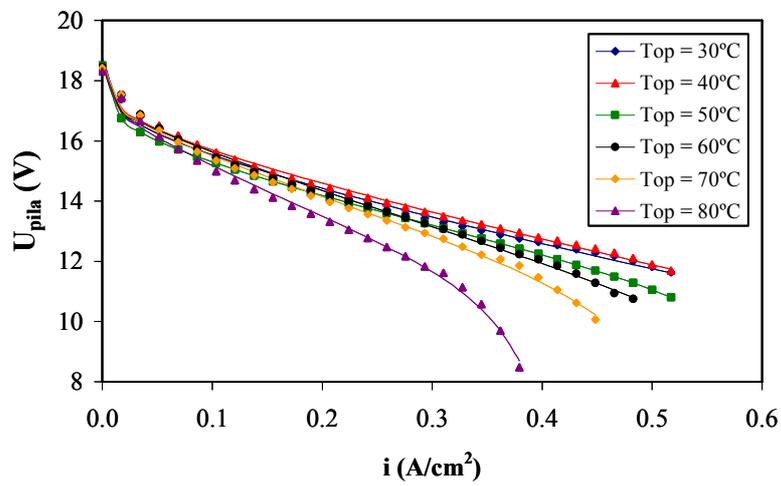
funcionamiento de la pila de combustible. Sin embargo, cuando la temperatura de operación supera la temperatura de humidificación el potencial disminuye con el aumento de la temperatura de operación dando lugar a densidades de corriente límite menores y a una caída de potencial mayor, sobre todo en la zona de control por transferencia de materia. Por tanto, del mismo modo que ocurría en el modo de trabajo de ánodo cerrado, el efecto de la temperatura de operación depende de la temperatura de humidificación de los gases.

El aumento de la temperatura de operación favorece la cinética de las reacciones de la reducción del oxígeno y de oxidación del hidrógeno; sin embargo, también favorece la evaporación del agua. Este último aspecto puede ser un efecto positivo o negativo dependiendo del grado de humedad de las membranas. Si la temperatura de operación es demasiado alta, la falta de retención de agua en las celdas puede ser más importante que la mejora en la cinética de la reacción, ya que la cantidad de agua evaporada es mayor, la cantidad que queda retenida en el MEA es menor y disminuye el número de moléculas de agua que pasan del cátodo al ánodo y disminuye la actividad de los protones en el ánodo. En este caso será necesaria una mayor humidificación de los gases alimentados a la pila de combustible [17, 18].

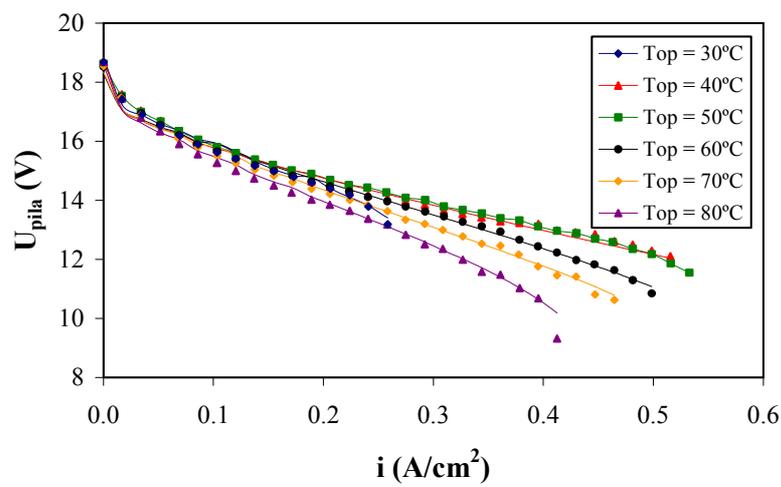
(a)  $T_h = 30^\circ\text{C}$



(b)  $T_h = 40^\circ\text{C}$



(c)  $T_h = 50^\circ\text{C}$



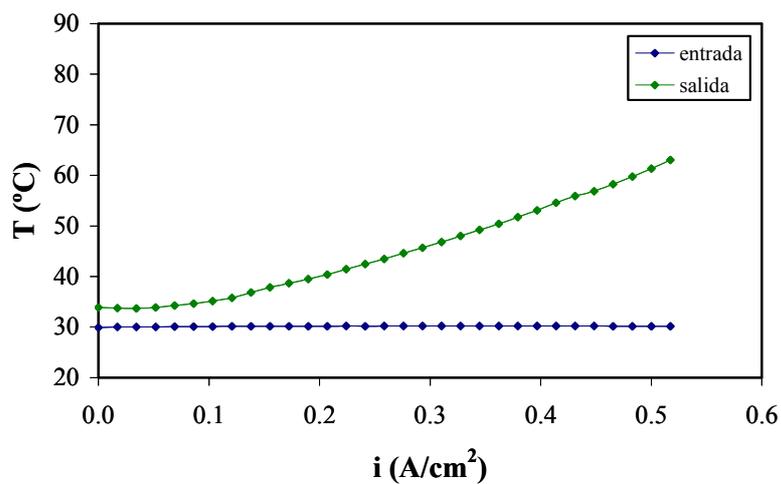
**Figura V.16:** Curvas de polarización de la pila de combustible a diferentes temperaturas de operación y temperatura de humidificación constante.

Ya se ha comentado que la humificación de los gases es muy importante en el funcionamiento de la pila de combustible, ya que de ello depende la correcta humidificación de las membranas de las diferentes celdas produciendo una mejora en la conductividad de las mismas. Por otro lado, una mala hidratación de la membrana da lugar a un descenso de la conductividad de la misma; además, la cinética de la reacción de reducción del oxígeno se ve afectada de forma negativa por un bajo contenido en agua; por tanto, mantener un correcto nivel de hidratación en la pila de combustible es muy importante. A bajas densidades de corriente, se produce poca cantidad de agua procedente de la reacción de reducción del oxígeno, por tanto, la humedad de la membrana tiende a disminuir, sin embargo, a altas densidades de corriente, debido al fenómeno de transporte del agua por arrastre electro-osmótico, que está asociado al flujo de protones del ánodo al cátodo, también se produce a la deshidratación del ánodo, mientras que el cátodo puede llegar a almacenar demasiada agua debido a su producción en la reacción de reducción del oxígeno y a la que es arrastrada desde el ánodo. Por todo ello, es muy importante administrar de la mejor forma posible el agua en la pila de combustible para conseguir un funcionamiento estable y el mayor potencial posible [18-20].

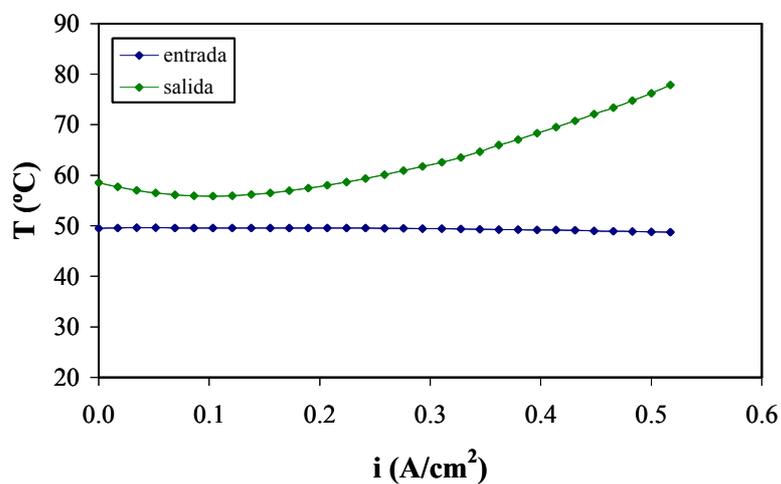
#### **2.4. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE EL POTENCIAL DE LAS CELDAS INDIVIDUALES**

El potencial de las celdas individuales varía dependiendo de la posición que ocupa la celda a lo largo de la pila de combustible, tal y como ya se ha estudiado en el Capítulo IV. Además, la temperatura de operación de la pila de combustible también sufre cambios a lo largo de la pila de combustible y aumenta con la densidad de corriente, dando lugar a una diferencia de temperatura entre la entrada y la salida muy importante, tal y como se muestra en la Figura V.17 donde se representa el efecto de la densidad de corriente en la temperatura a la entrada y a la salida de la pila de combustible para una temperatura de humidificación de 40°C y tres temperaturas de operación de 30°C, 50°C y 70°C.

(a)  $T_{op} = 30^{\circ}\text{C}$



(b)  $T_{op} = 50^{\circ}\text{C}$



(c)  $T_{op} = 70^{\circ}\text{C}$

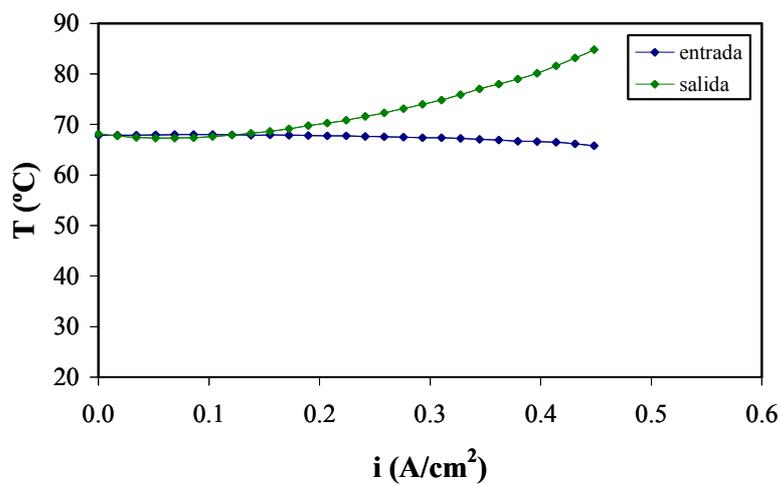
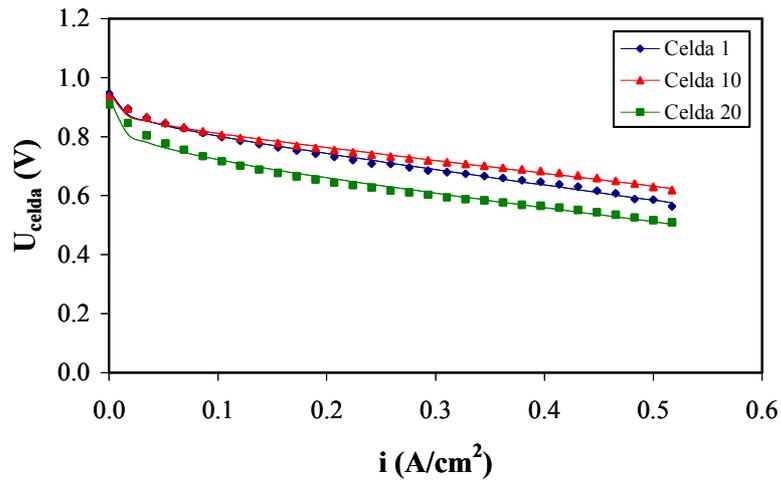


Figura V.17: Variación de la temperatura de la pila de combustible con la densidad de corriente a una temperatura de humidificación de  $40^{\circ}\text{C}$ .

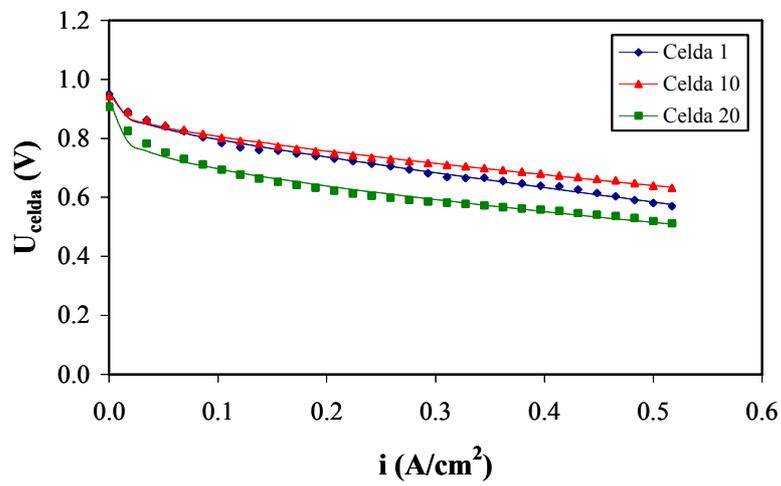
La temperatura a la entrada de la pila de combustible permanece prácticamente constante con la densidad de corriente en los tres casos, sin embargo la temperatura medida a la salida de la pila de combustible aumenta con la densidad de corriente. Además, la máxima diferencia de temperatura entre la entrada y la salida es mayor cuanto menor es la temperatura de operación. Estas diferencias de temperaturas entre la entrada y a la salida de la pila de combustible, dan lugar a que las celdas operen a diferentes temperaturas dependiendo de la posición en la que se encuentren, lo cual puede producir diferencias en el funcionamiento de las celdas individuales. De la misma forma que se hizo en el Capítulo IV para el modo de operación de ánodo cerrado, a continuación se estudia cómo afectan estas diferencias de temperatura al potencial de las celdas individuales. Para ello, se comparan las curvas características de la primera celda, celda 1, de una celda intermedia, celda 10 y de la última celda de la pila de combustible, celda 20. Este estudio se ha realizado para las temperaturas de operación de 30°C, 50°C y 70°C y las temperaturas de humidificación de 30°C, 40°C y 50°C.

La Figura V.18 muestra las curvas de polarización de las celdas 1, 10 y 20 para una temperatura de operación de 30°C y diferentes temperaturas de humidificación. En los tres casos se puede ver que la celda que presenta el peor funcionamiento es la celda 20, seguida por la celda 1 y el mayor potencial se alcanza en la celda 10. Las mayores diferencias entre las curvas de polarización de las tres celdas se producen para la máxima temperatura de humidificación de 50°C. Este comportamiento puede ser debido a que la temperatura de humidificación es demasiado alta para la temperatura de operación de 30°C. Para esta baja temperatura de operación, cuando los gases entran en la pila de combustible, se puede producir la condensación del vapor de agua y la acumulación del agua en las celdas produciendo un encharcamiento de las mismas y por tanto una disminución del potencial de forma generalizada en todas las celdas.

(a)  $T_h = 30^\circ\text{C}$



(b)  $T_h = 40^\circ\text{C}$



(c)  $T_h = 50^\circ\text{C}$

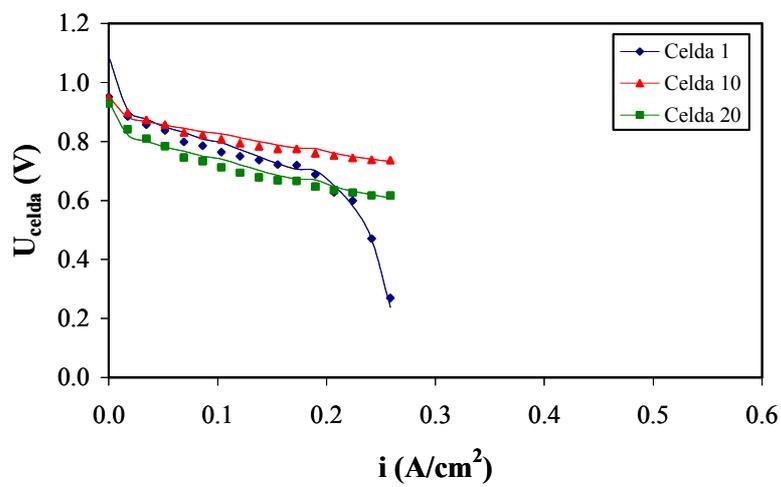
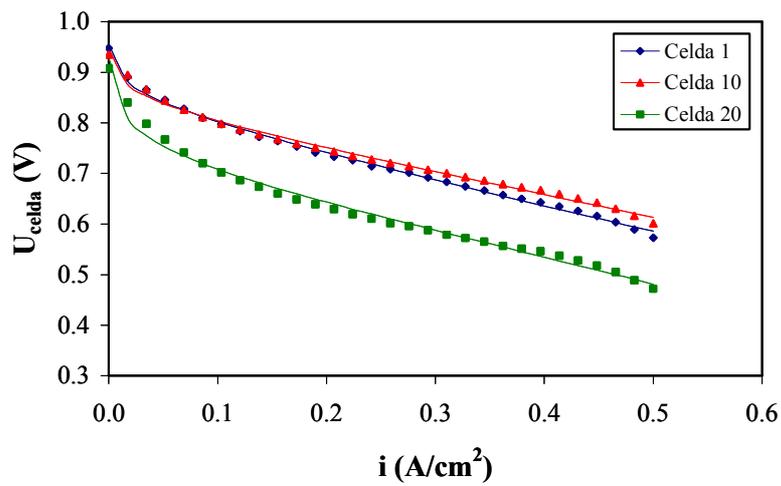


Figura V.18: Curvas de polarización de las celdas individuales a una temperatura de operación de  $30^\circ\text{C}$  y diferentes temperaturas humidificación.

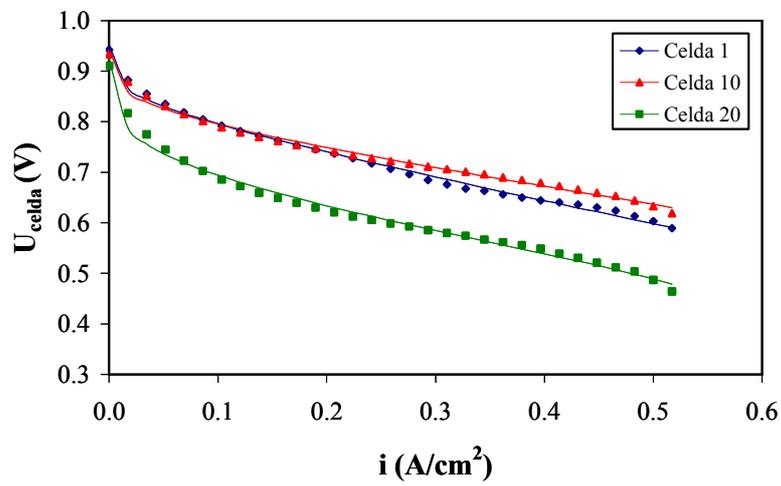
En la Figura V.19, se representan las curvas de polarización de las celdas 1, 10 y 20 a una temperatura de operación de 50°C y diferentes temperaturas de humidificación. Se observa que del mismo modo que ocurría en el caso anterior para una temperatura de operación de 30°C, la celda 20 es la que presenta el peor funcionamiento, produciendo potenciales muy bajos. Así mismo, la celda 1 presenta peor comportamiento que la celda 10. En ese caso las mayores diferencias entre las celdas se producen a la temperatura de humidificación de 50°C.

Para una temperatura de operación de 70°C y diferentes temperaturas de humidificación, Figura V.20, el comportamiento de las celdas individuales es similar a los casos estudiados anteriormente. El peor comportamiento se produce nuevamente en la celda 20 para las tres temperaturas de humidificación estudiadas. Las celdas 1 y 10, presentan un comportamiento similar para la temperatura de humidificación de 30°C. Cuando aumenta la temperatura de humidificación hasta 40°C, la diferencia entre ambas celdas es mayor, siendo mayor el potencial de la celda 10, sobre todo en la zona de control por transferencia de materia. Esta diferencia entre en el funcionamiento de las celdas 1 y 10 es más pronunciado cuando aumenta la temperatura de humidificación hasta 50°C, donde se puede ver claramente que la celda 10 presenta el mejor comportamiento en las tres zonas de la curva de polarización.

(a)  $T_h = 30^\circ\text{C}$



(b)  $T_h = 40^\circ\text{C}$



(c)  $T_h = 50^\circ\text{C}$

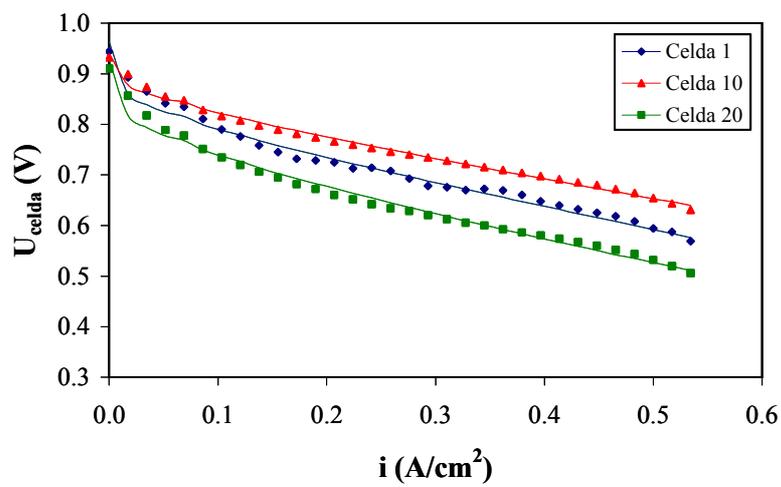
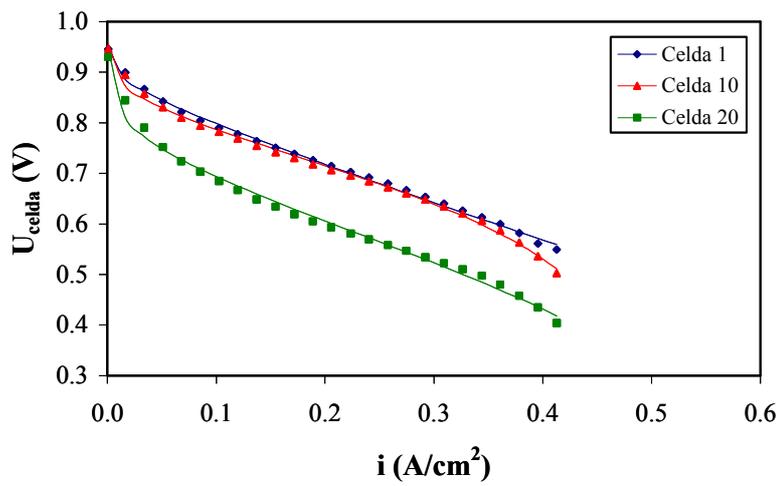
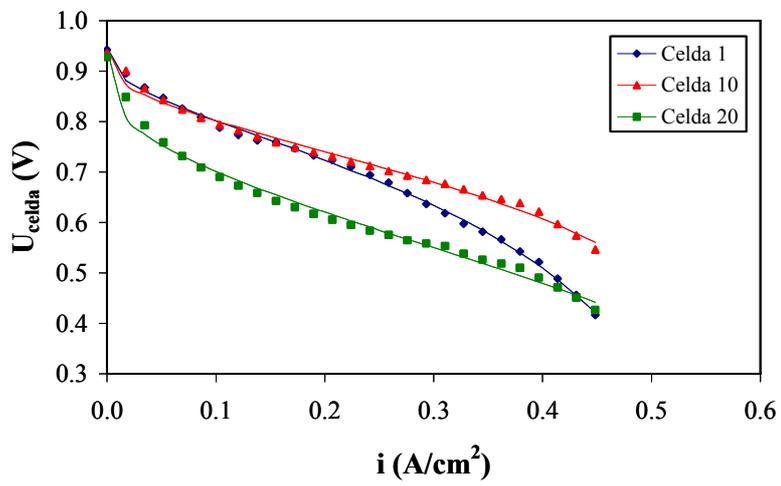


Figura V.19: Curvas de polarización de las celdas individuales a una temperatura de operación de  $50^\circ\text{C}$  y diferentes temperaturas de humidificación.

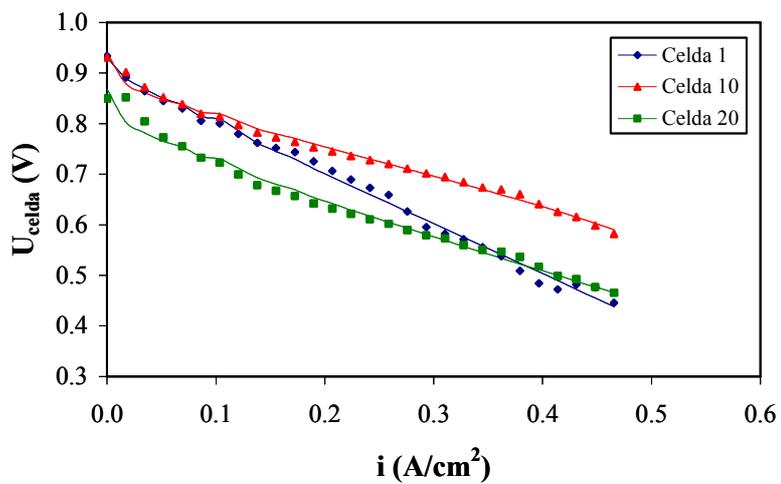
(a)  $T_h = 30^\circ\text{C}$



(b)  $T_h = 40^\circ\text{C}$



(c)  $T_h = 50^\circ\text{C}$



**Figura V.20:** Curvas de polarización de las celdas individuales a una temperatura de operación de  $70^\circ\text{C}$  y diferentes temperaturas de humidificación.

Como se ha podido comprobar en las Figuras V.18, V.19, y V.20, para las tres temperaturas de operación estudiadas, el comportamiento de las celdas es similar, la que peor comportamiento presenta es la celda 20, seguida por la celda 1 y por último, la celda que mejor funciona es la 10. La temperatura de la pila de combustible aumenta con la densidad de corriente entre la entrada y la salida, por tanto, la celda 20 es la que opera a mayor temperatura. Aunque el aumento de temperatura, como se ha visto anteriormente, puede ser positivo para el funcionamiento de la pila de combustible debido a que mejora la cinética de la reacción de reducción del oxígeno, una temperatura demasiado alta puede causar el efecto contrario, ya que puede producir la deshidratación de la membrana. Este puede ser un motivo por el cual la celda 20 presenta el peor comportamiento. Otro motivo por el cual la celda 20 presenta un mal comportamiento, puede ser que tanto el hidrógeno como el oxígeno se van consumiendo en las celdas anteriores, por tanto, la cantidad de reactivos puede ser insuficiente para que la reacción tenga lugar en sus mejores condiciones en la celda 20, produciendo menor potencial que las demás, además, esta celda es la que opera a menos presión, ya que la pila de combustible opera a escape libre, y dicha celda se encuentra situada a la salida de los gases.

## 2.5. PARÁMETROS CINÉTICOS

A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto en la ecuación (I.64), se han podido obtener los valores de los parámetros  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ,  $R_{\text{celda}}$ ,  $c$  y  $d$  para todas las celdas que forman la pila de combustible a las diferentes condiciones de operación en modo ánodo abierto.

En la Tabla V.1 se presentan los valores de los diferentes parámetros promediados para las 20 celdas a las temperaturas de operación de 30°C, 50°C y 70°C y las temperaturas de humidificación de 30°C, 40°C y 50°C. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de los valores de la Tabla IV.2 obtenidos por diferentes autores [21-33]. En la Tabla V.1 también se presenta el valor del coeficiente de transferencia de carga obtenido a partir de  $\beta_3$  mediante la ecuación (I.57).

**Tabla V.1:** Valores promedio de los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales mediante el modelo propuesto.

$T_{op} = 30^{\circ}\text{C}$								
$T_h(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
30	-0.9754	0.0035	$3.25 \cdot 10^{-4}$	$-6.34 \cdot 10^{-5}$	0.3644	0.0003	0.1132	0.2109
40	-0.9335	0.0035	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$-6.84 \cdot 10^{-5}$	0.4422	0.0013	0.1524	0.4035
50	-0.9078	0.0036	$1.34 \cdot 10^{-4}$	$-4.71 \cdot 10^{-5}$	0.6010	0.0045	0.1460	0.4058
$T_{op} = 40^{\circ}\text{C}$								
$T_h(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
30	-0.9371	0.0035	$3.25 \cdot 10^{-4}$	$-7.88 \cdot 10^{-5}$	0.3488	0.0004	0.1367	0.7177
40	-0.9282	0.0035	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$-6.12 \cdot 10^{-5}$	0.4543	0.0006	0.1269	0.4048
50	-0.9347	0.0035	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$-5.88 \cdot 10^{-5}$	0.4240	0.0045	0.1269	0.4095
$T_{op} = 50^{\circ}\text{C}$								
$T_h(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
30	-0.9234	0.0035	$3.46 \cdot 10^{-4}$	$-7.32 \cdot 10^{-5}$	0.3767	0.0005	0.0934	0.1993
40	-0.9203	0.0035	$1.42 \cdot 10^{-4}$	$-6.39 \cdot 10^{-5}$	0.3975	0.0004	0.1139	0.3851
50	-0.9215	0.0035	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$-4.34 \cdot 10^{-5}$	0.4443	0.0004	0.1257	0.4103
$T_{op} = 60^{\circ}\text{C}$								
$T_h(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
30	-0.8996	0.0036	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$-4.49 \cdot 10^{-5}$	0.5379	0.0002	0.1313	0.2129
40	-0.9033	0.0036	$1.38 \cdot 10^{-4}$	$-3.41 \cdot 10^{-5}$	0.5795	0.0009	0.1108	0.3935
50	-0.9032	0.0036	$1.38 \cdot 10^{-4}$	$-3.39 \cdot 10^{-5}$	0.5243	0.0006	0.1229	0.3967
$T_{op} = 70^{\circ}\text{C}$								
$T_h(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
30	-0.9095	0.0036	$3.52 \cdot 10^{-4}$	$-6.83 \cdot 10^{-5}$	0.5472	0.0004	0.0820	0.1968
40	-0.9063	0.0036	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$-5.18 \cdot 10^{-5}$	0.5502	0.0006	0.0926	0.3873
50	-0.8968	0.0036	$1.42 \cdot 10^{-4}$	$-5.18 \cdot 10^{-5}$	0.5673	0.0008	0.1148	0.3854
$T_{op} = 80^{\circ}\text{C}$								
$T_h(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$R_{celdas}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	c	d	$\alpha_c$
30	-0.9234	0.0035	$3.46 \cdot 10^{-4}$	$-7.33 \cdot 10^{-5}$	0.3767	0.0005	0.0934	0.1993
40	-0.9117	0.0035	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$-4.05 \cdot 10^{-5}$	0.7370	0.0007	0.0759	0.3933
50	-0.8968	0.0036	$1.45 \cdot 10^{-4}$	$-4.39 \cdot 10^{-5}$	0.6255	0.0012	0.0927	0.3833

Como se pudo comprobar en el Capítulo IV, la resistencia es uno de los parámetros más importantes y de los que más información proporcionan acerca del funcionamiento de una pila de combustible, ya que representa la resistencia al transporte de electrones a través de las diferentes partes que componen la celda y al transporte de protones a través de la membrana. A continuación, se estudia cómo afectan los diferentes parámetros estudiados anteriormente sobre la resistencia de las celdas individuales y de la pila de combustible.

### ***2.5.1. Efecto de las temperaturas de operación y humidificación sobre la resistencia de las celdas individuales***

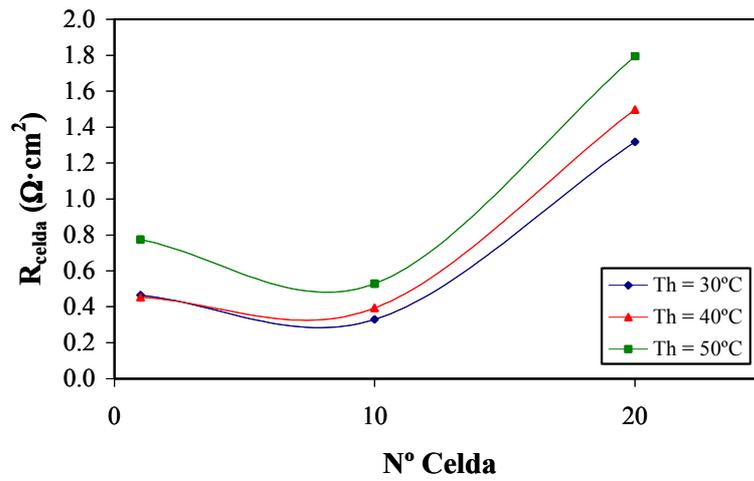
Los valores de la resistencia obtenidos a partir del modelo matemático se han representado en función de las temperaturas de operación y de humidificación. La Figura V.21 muestra la influencia de la temperatura de humidificación, en la resistencia de las celdas 1, 10 y 20 a tres temperaturas de operación de 30°C, 50°C y 70°C.

Como puede observarse en la Figura V.21 la celda 20 es la que mayor resistencia presenta en todos los casos, mientras que la diferencia entre la resistencia de las celdas 1 y 10 es muy pequeña. Para la menor temperatura de operación de 30°C la resistencia aumenta con el aumento de la temperatura de humidificación en las tres celdas, tal y como se observa en la Figura V.21 (a). Para la temperatura de operación de 50°C, Figura V.21 (b), el efecto de la temperatura de humidificación sobre la resistencia es similar al anterior aunque las diferencias en la resistencia calculada a las tres temperaturas de humidificación es menor que a la temperatura de operación 30°C. Finalmente, a la mayor temperatura de operación de 70°C, Figura V.21 (c), la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación en las tres celdas.

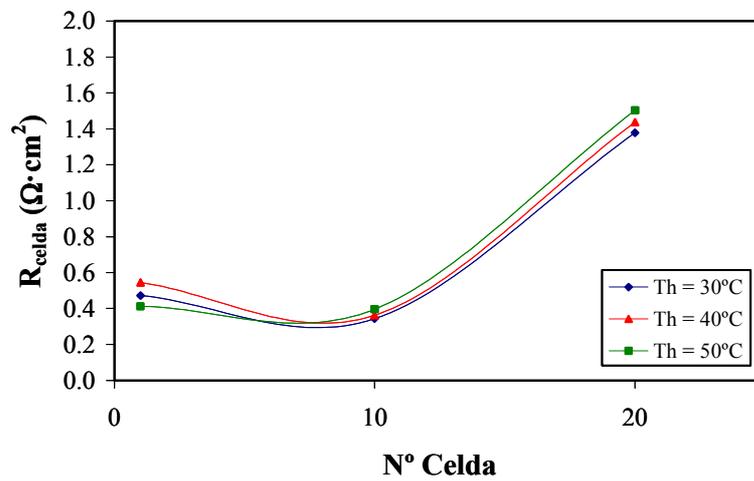
Por tanto, se puede concluir que temperaturas de operación bajas precisan bajas temperaturas de humidificación para minimizar la resistencia, debido a que una excesiva humidificación puede producir la acumulación de agua en las celdas. Sin embargo, temperaturas de operación elevadas precisan también elevadas temperaturas de humidificación, debido a que si no se humidifica correctamente la membrana se puede deshidratar, dando lugar a mayores resistencias y por tanto a un peor funcionamiento de la pila de combustible. La resistencia de la celda 20 es la mayor independientemente de las temperaturas de operación y de humidificación. Como ya se ha estudiado en el apartado 2.4, existen diferencias importantes entre la temperatura a la entrada y a la salida de la pila de combustible, siendo mayor la temperatura a la salida. Por

tanto, la celda 20 opera a la temperatura más alta, lo cual da lugar a la deshidratación de la membrana y por ello presenta la mayor resistencia. Otra de las causas que puede hacer que la resistencia de esta celda sea mayor, es el agotamiento de los reactivos que llega a la última celda y la presión de la celda, que como ya se ha comentado anteriormente, opera a escape libre, por tanto, su presión es menor que en las demás.

(a)  $T_{op} = 30^{\circ}\text{C}$



(b)  $T_{op} = 50^{\circ}\text{C}$



(c)  $T_{op} = 70^{\circ}\text{C}$

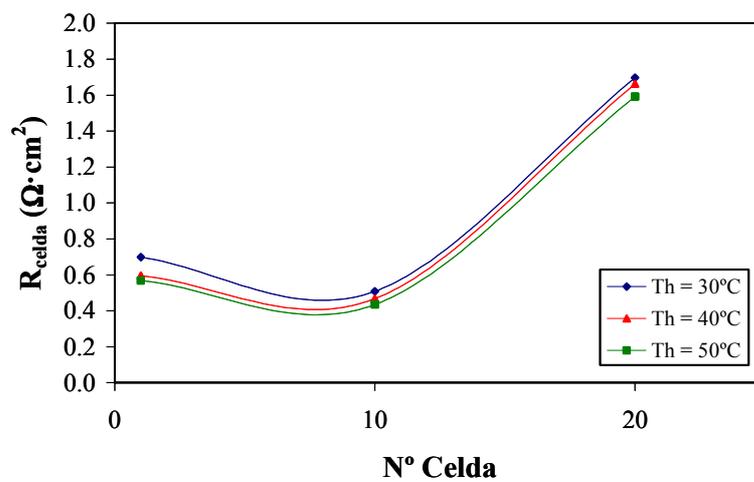
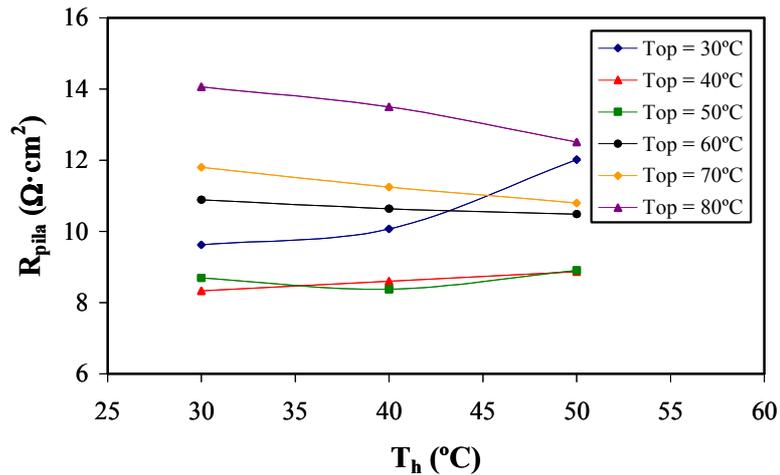


Figura V.21: Valores de la resistencia de las celdas individuales a diferentes temperaturas de operación y de humidificación.

### 2.5.2. Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre la resistencia de la pila de combustible

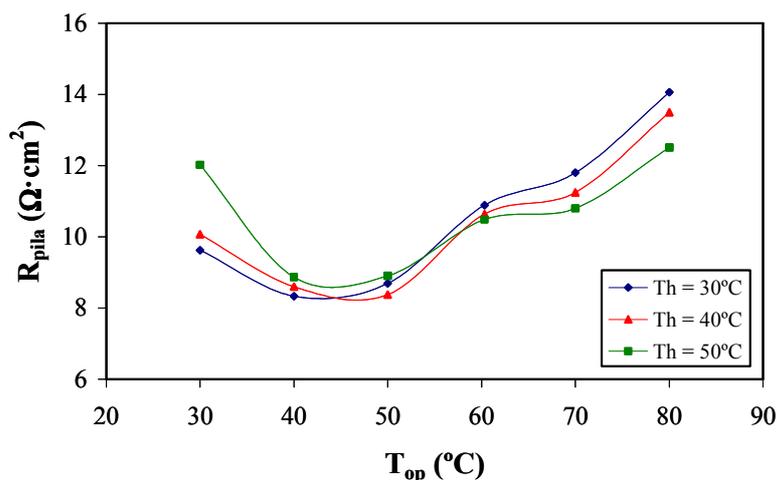
La resistencia de la pila de combustible se calcula como la suma de las resistencias de las celdas individuales de acuerdo con la ecuación (I.64), En la Figura V.22 se representa el efecto de las temperaturas de humidificación y de operación sobre la resistencia de la pila de combustible.



**Figura V.22:** Valores de la resistencia de la pila de combustible frente a la temperatura de humidificación a diferentes temperaturas de operación.

Para la temperatura de operación más baja de  $30^{\circ}\text{C}$ , la resistencia aumenta con la temperatura de humidificación. Para temperaturas de operación de  $40^{\circ}\text{C}$  y  $50^{\circ}\text{C}$ , la resistencia permanece prácticamente constante con la temperatura de humidificación y para altas temperaturas de operación de  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$  la resistencia disminuye con la temperatura de humidificación.

La influencia de la temperatura de operación en la resistencia de la pila de combustible para unas condiciones de humidificación constante se representa en la Figura V.23. La resistencia disminuye con la temperatura de operación hasta  $50^{\circ}\text{C}$ , y a partir de esta temperatura la resistencia aumenta con la temperatura de operación.

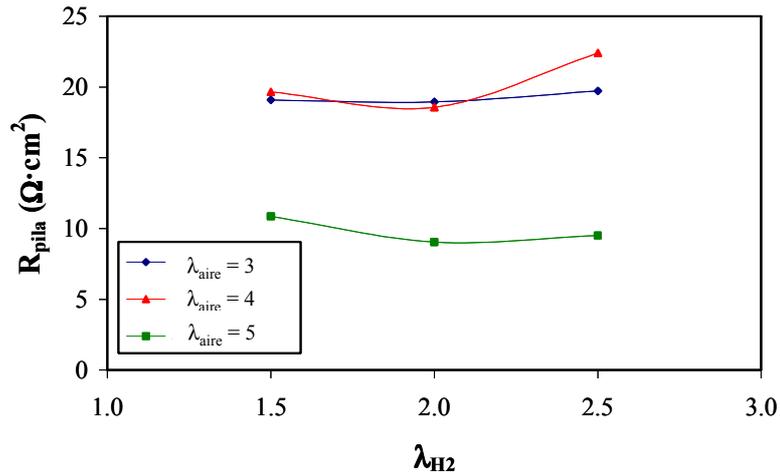


**Figura V.23:** Valores de la resistencia de la pila de combustible frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación.

Una vez estudiado el efecto de las temperaturas de operación y de humidificación sobre la resistencia de la pila de combustible, se puede concluir, que una mala hidratación a temperaturas de operación muy altas, puede ser perjudicial para el funcionamiento de la pila de combustible y para el deterioro de los materiales, ya que pueden producirse grietas y desgaste en los componentes de las celdas. Por otro lado, una hidratación excesiva, puede dar lugar a una excesiva acumulación de agua, lo cual tampoco es beneficioso para la pila de combustible. La resistencia más baja se consigue para temperaturas de operación y de humidificación comprendidas entre 40°C y 50°C.

### ***2.5.3. Efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno sobre la resistencia de la pila de combustible***

La Figura V.24 representa la resistencia de la pila de combustible para diferentes coeficientes estequiométricos de aire y de hidrógeno para las temperaturas de operación y de humidificación de 40°C.

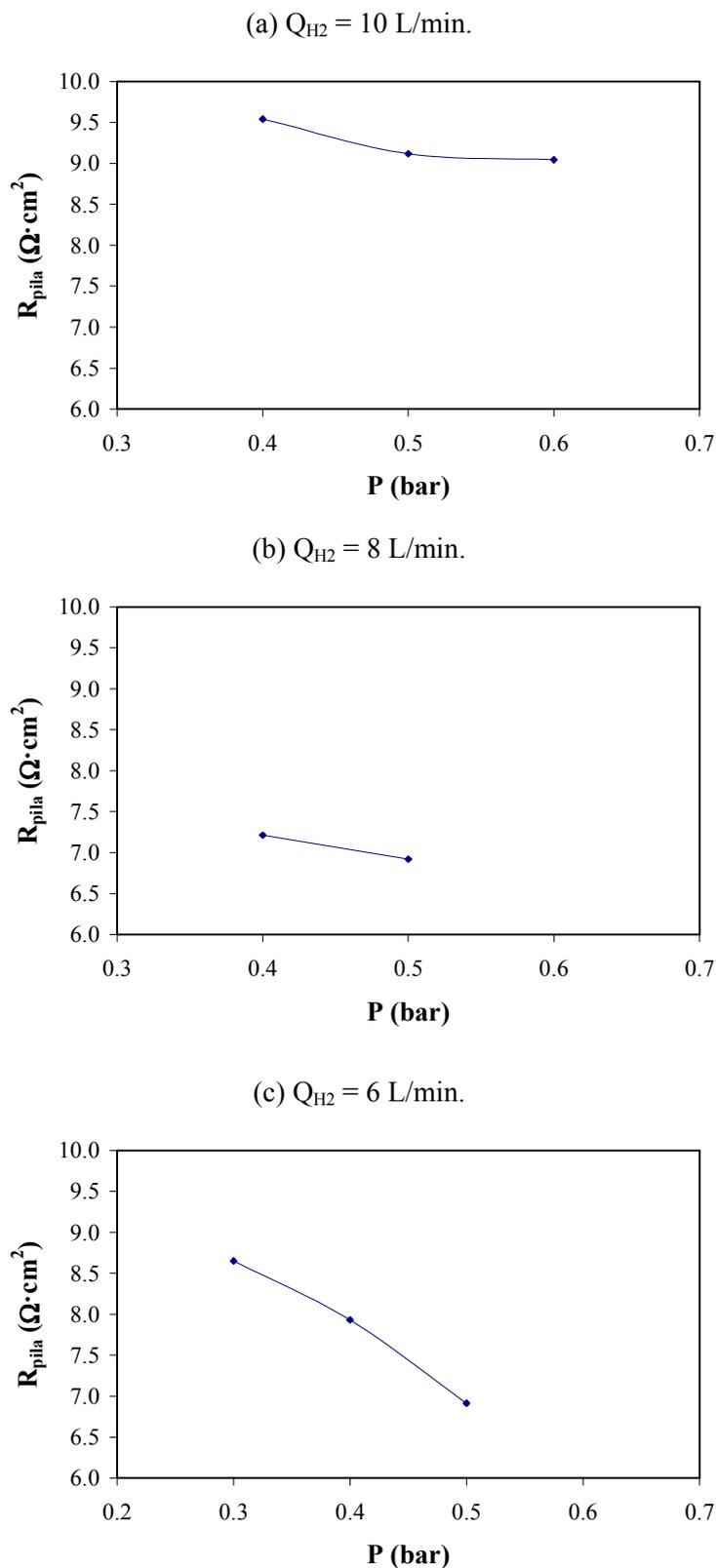


**Figura V.24:** Valores de la resistencia de la pila de combustible frente al coeficiente estequiométrico del hidrógeno y diferentes coeficientes estequiométricos del aire.

Para un coeficiente estequiométrico de aire constante, la resistencia de la pila de combustible disminuye cuando el coeficiente estequiométrico del hidrógeno aumenta del 1.5 a 2, y aumenta cuando el coeficiente estequiométrico de hidrógeno aumenta hasta 2.5. Los valores de resistencia más bajos se obtienen cuando el coeficiente estequiométrico de aire es de 5. Si se observan las curvas de polarización de la Figura V.1 se puede comprobar cómo el funcionamiento de la pila de combustible es mejor para un coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 2 que para un coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 2.5, por ello, un valor más alto de la resistencia para este último coeficiente estequiométrico puede ser lógico.

#### 2.5.4. Efecto de la presión sobre la resistencia de la pila de combustible

La Figura V.25 representa la influencia de la presión sobre la resistencia de la pila de combustible para un caudal de aire de 50 L/min y diferentes caudales de hidrógeno. En dicha figura se puede comprobar cómo la resistencia de la pila de combustible disminuye con el aumento de la presión. Con el aumento de la presión, aumenta la difusividad de los gases y por tanto se facilita su acceso a través de las capas de difusión hasta los centros activos del catalizador. Al aumentar la presión se produce el arrastre de un mayor número de moléculas de reactivos que pueden quedar depositadas en la pared, favoreciendo de este modo que lleguen a los sitios de reacción y aumente la actividad catalítica. Todo esto hace que la resistencia sea menor [34]. Resultados similares han sido obtenidos para las demás de caudales de hidrógeno y aire que se han estudiado.



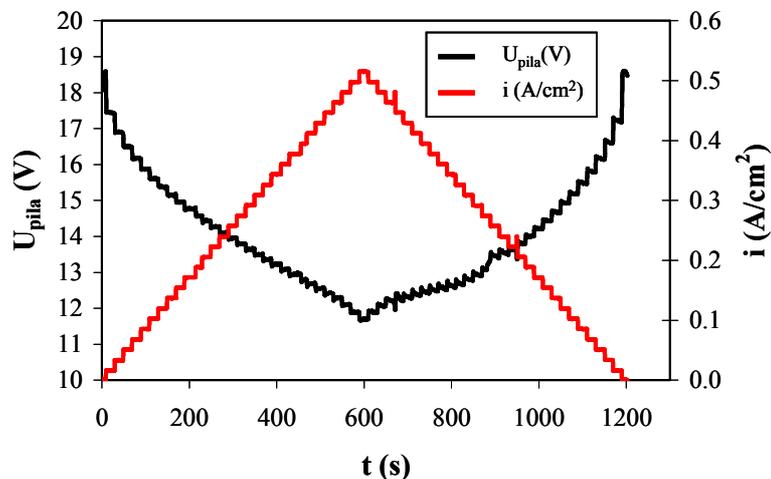
**Figura V.25:** Valores de la resistencia de la pila de combustible frente a la presión a diferentes caudales de hidrógeno y un caudal de aire de 50 L/min.

### 3. COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

#### 3.1. EFECTO DE LOS CAMBIOS DE DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA

En esta parte de la Tesis Doctoral se estudia la respuesta dinámica de la pila de combustible frente a cambios escalonados de densidad de corriente. Del mismo modo que se estudió en el Capítulo IV, se han aplicado escalones densidad de corriente de  $0.0172 \text{ A/cm}^2$ . El estudio se ha realizado a las temperaturas de operación y de humidificación de  $40^\circ\text{C}$ , ya que en estas condiciones la resistencia de la pila de combustible es la menor. El estudio se ha realizado para un coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 2 y un coeficiente estequiométrico del aire de 5, ya que como se ha comprobado anteriormente, son los que proporcionan una menor resistencia en el funcionamiento de la pila de combustible.

La Figura V.26, representa los escalones de densidad de corriente aplicados a la pila de combustible, y la respuesta de potencial. Como se puede observar en la figura, un aumento de la densidad de corriente da lugar a una disminución del potencial mientras que cuando disminuye la densidad de corriente, el potencial aumenta.



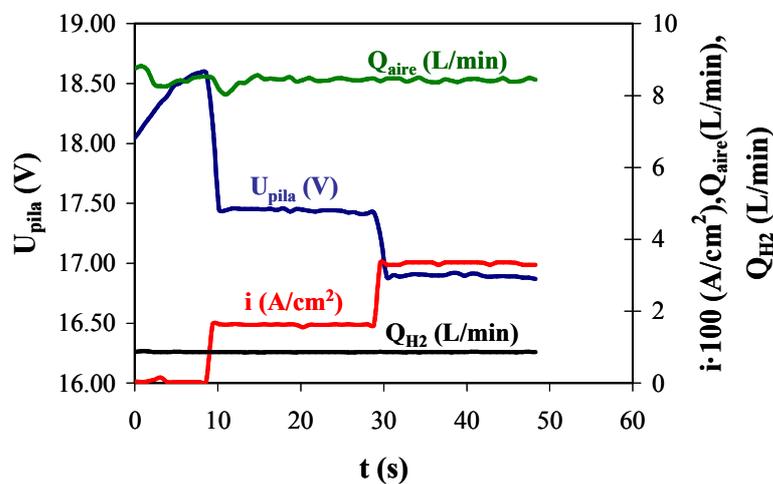
**Figura V.26:** Respuesta dinámica del potencial frente a cambios escalonados de densidad de corriente.

Dependiendo de la zona de trabajo de la curva característica, la respuesta del potencial es diferente, las zonas de control por activación y por transferencia de materia sufren mayores caídas de potencial que la zona de control por caída óhmica para el mismo cambio de densidad de corriente.

### 3.1.1. Cambios positivos en la densidad de corriente $\Delta i > 0$

A continuación se estudia la respuesta dinámica de la pila de combustible cuando se producen cambios escalonados positivos en la densidad de corriente, en las diferentes zonas de la curva de polarización.

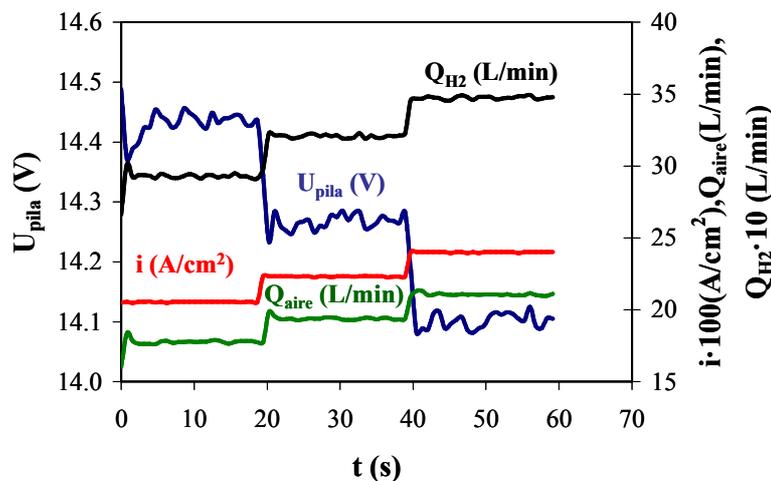
En la Figura V.27 se representa la respuesta de potencial para los escalones de densidad de corriente de  $0 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  y de  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0344 \text{ A/cm}^2$ , que corresponden a la zona de control por activación de la curva de polarización. El potencial disminuye de  $18.57 \text{ V}$  hasta alcanzar un mínimo de  $17.44 \text{ V}$ , aumentando de nuevo hasta alcanzar el valor estacionario de  $17.4 \text{ V}$ , cuando se produce el primer escalón de densidad de corriente. Cuando se aplica el segundo escalón de densidad de corriente, la caída de potencial es menor que en el primero, el potencial alcanza un valor máximo de  $17.42 \text{ V}$  y vuelve a disminuir bruscamente hasta alcanzar un valor mínimo de  $16.88 \text{ V}$ , aumentando de nuevo hasta alcanzar el estado estacionario de  $16.89 \text{ V}$ . En la Figura V.27, también se representa la variación de los caudales del aire y del hidrógeno. En este caso, los caudales del hidrógeno y del aire se mantienen constantes, debido a que para estas densidades de corriente la pila de combustible opera con los caudales mínimos necesarios para que pueda funcionar.



**Figura V.27:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios positivos en la densidad de corriente positivos en la zona de control por activación.

El comportamiento dinámico de la pila de combustible en la zona de control por caída óhmica es diferente, tal y como se puede observar en la Figura V.28, donde se representa la evolución del potencial frente al tiempo para dos escalones de densidad de corriente de  $0.2068 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2241 \text{ A/cm}^2$  y de  $0.2241 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2413 \text{ A/cm}^2$ . Cuando se produce el primer escalón

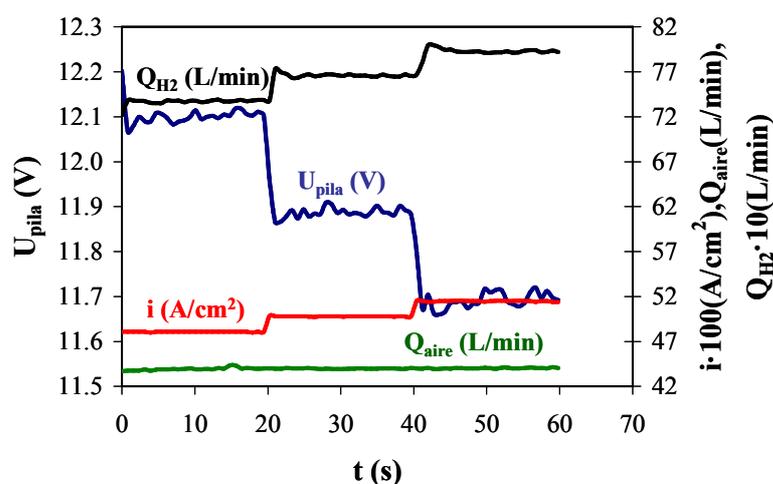
de densidad de corriente, el potencial disminuye desde 14.429 V hasta un mínimo de 14.234 V, y vuelve a aumentar hasta alcanzar el estado estacionario de 14.278 V. En el segundo escalón de densidad de corriente, el potencial disminuye desde 14.278 V hasta un valor mínimo de 14.081 V y vuelve a aumentar hasta alcanzar de nuevo el estado estacionario de 14.106 V. Aunque la respuesta obtenida en este caso es similar a la que tenía lugar en la zona de control por activación, Figura V.27, la caída de potencial en la zona de control por caída óhmica es menor que la observada en la zona de control por activación. En la Figura V.28 también se representa la evolución de los caudales de los dos gases frente al tiempo para los escalones de densidad de corriente. Se observa que, tanto el caudal del hidrógeno como el del aire aumentan con la densidad de corriente, ya que al trabajar con coeficientes estequiométricos constantes, los caudales dependen directamente de la densidad de corriente a través de la Ley de Faraday. Como se puede ver en la Figura V.28, la respuesta del caudal de aire presenta un máximo cuando tiene lugar el cambio en la densidad de corriente, y luego vuelve a disminuir lentamente hasta alcanzar el valor de caudal estacionario.



**Figura V.28:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios positivos en la densidad de corriente positivos en la zona de control por caída óhmica.

La evolución del potencial con el tiempo en la zona de control por transferencia de materia se representa en la Figura V.29 para los escalones de densidad de corriente de 0.4827 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.5 A/cm<sup>2</sup> y de 0.5 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.5172 A/cm<sup>2</sup>. El potencial disminuye de 12.106 V hasta un mínimo de 11.866 V, aumentado de nuevo hasta alcanzar el valor estacionario de 11.878 V. Cuando se produce un escalón de densidad de corriente de 0.482 A/cm<sup>2</sup> a 0.5 A/cm<sup>2</sup>. Al producirse el segundo escalón de densidad de corriente de 0.5 A/cm<sup>2</sup> a 0.517 A/cm<sup>2</sup>, el

potencial disminuye desde el estado estacionario alcanzado anteriormente, 11.878 V hasta un mínimo de 11.673 V y aumenta nuevamente hasta el nuevo estado estacionario de 11.709 V. Como se puede comprobar, la caída de potencial que se produce en esta zona de operación de la curva característica de la pila de combustible es mayor que la que tiene lugar en la zona de control por caída óhmica. En la zona de control por transferencia de materia los gases se consumen más rápidamente y puede existir una falta de combustible que da lugar a un peor funcionamiento de la pila de combustible.



**Figura V.29:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios en la densidad de corriente positivos en la zona de control por caída transferencia de materia.

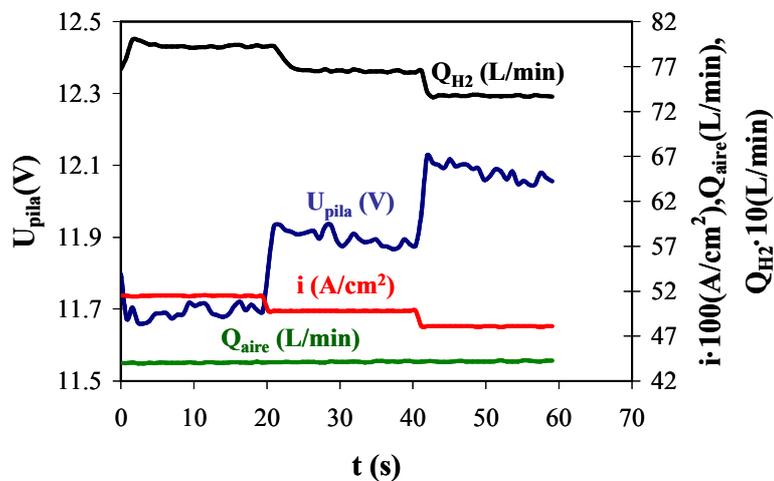
En la Figura V.29 también se representa la variación de los caudales del aire y del hidrógeno con el tiempo. El caudal del hidrógeno aumenta con la densidad de corriente observándose dos máximos puntuales que coinciden con los cambios de densidad de corriente. Sin embargo, el caudal del aire permanece constante en 44 L/mol aproximadamente. Si se tiene en cuenta la Ley de Faraday, para una densidad de corriente de  $0.5172 \text{ A/cm}^2$  y un coeficiente estequiométrico del aire de 5, el caudal del aire debería ser de  $49.77 \text{ L/min}$ . Este déficit de aire se debe a las limitaciones del controlador del flujo másico

Como se ha podido comprobar en las Figuras V.27, V.28 y V.29, el comportamiento dinámico de la pila de combustible es similar en las tres zonas de la curva característica. Cuando se produce un salto en la densidad de corriente, el potencial disminuye hasta alcanzar un valor mínimo denominado “undershoot” o subimpulso, y luego vuelve a aumentar más lentamente hasta alcanzar de nuevo el estado estacionario. Este mínimo de potencial, puede ser producido

por la deshidratación temporal que sufre la pila de combustible debido al fenómeno de arrastre electro-osmótico en el ánodo y la falta de alimentación de aire en el lado del cátodo, lo cual da lugar a un aumento de la resistencia de la membrana que conduce finalmente a una caída brusca del potencial. Es necesario un cierto tiempo para que se produzca de nuevo la difusión del agua, se humedezca el ánodo y a continuación se produzca una redistribución del agua dando lugar a la recuperación del funcionamiento de la pila de combustible [35]. Otro motivo que puede influir en la formación de este mínimo, es la falta puntual de gases. Cuando se produce un escalón de densidad de corriente, la pila de combustible consume la mayor cantidad posible de hidrógeno y de aire, dando lugar a una falta momentánea de gases hasta que los controladores de flujo másico vuelven a suministrar el caudal necesario para que se recupere el potencial de la pila de combustible [14, 35-37].

### 3.1.2. Cambios negativos de densidad de corriente $\Delta i < 0$

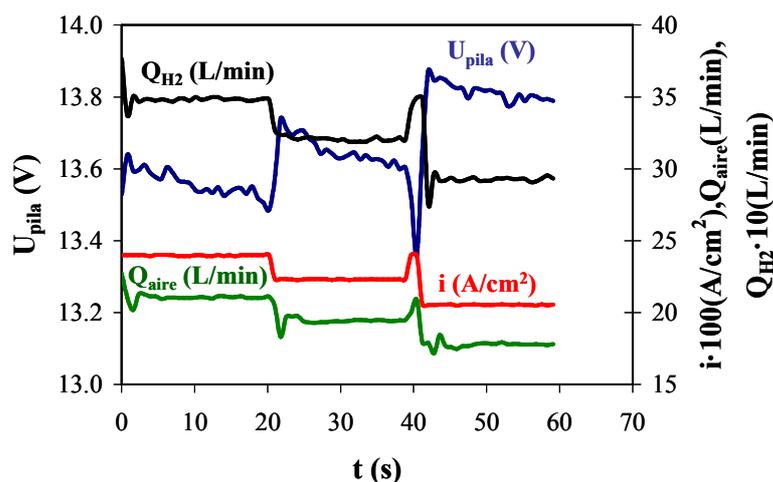
La Figura V.30 muestra la evolución del potencial frente al tiempo cuando se produce un escalón negativo de densidad de corriente en la zona de control por transferencia de materia. Cuando se produce el primer escalón de densidad de corriente de  $0.5172 \text{ A/cm}^2$  hasta  $0.5 \text{ A/cm}^2$ , el potencial aumenta desde el estado estacionario de  $11.692 \text{ V}$  hasta un máximo de  $11.931 \text{ V}$ , disminuyendo nuevamente hasta alcanzar otra vez el estado estacionario de  $11.874 \text{ V}$ . En el segundo escalón de densidad de corriente de  $0.5 \text{ A/cm}^2$  hasta  $0.4827 \text{ A/cm}^2$  el potencial aumenta hasta alcanzar un valor máximo de  $12.127 \text{ V}$  y vuelve a disminuir lentamente hasta alcanzar el nuevo estado estacionario en  $12.057 \text{ V}$ .



**Figura V.30:** Respuesta dinámica del potencial, caudal de hidrógeno y caudal de aire, frente a cambios en la densidad de corriente negativos en la zona de control por transferencia de materia.

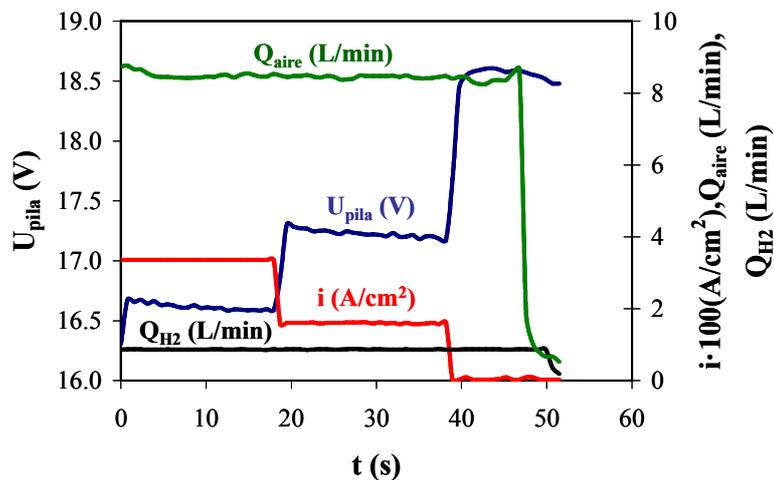
En la Figura V.30 también se representa la variación del caudal de los gases donde se puede observar que el caudal del hidrógeno disminuye con la densidad de corriente, tal y como corresponde según la Ley de Faraday. Sin embargo, el caudal del aire permanece prácticamente constante del mismo modo que ocurría en la Figura V.29, para escalones positivos de densidad de corriente, ya que el sistema no es capaz de proporcionar al caudal de aire necesario.

En la Figura V.31 se representa la variación del potencial y del caudal de los gases frente al tiempo cuando tienen lugar cambios decrecientes en la densidad de corriente en la zona de control por caída óhmica. El potencial aumenta desde el estado estacionario en el que se encuentra, 13.531 V, hasta un valor máximo de 13.739 V disminuyendo nuevamente hasta alcanzar un nuevo estado estacionario de 13.626 V, cuando se produce una disminución de densidad de corriente desde 0.2413 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.2241 A/cm<sup>2</sup>. Durante el segundo escalón de densidad de corriente producido de 0.2241 A/cm<sup>2</sup> a 0.2068 A/cm<sup>2</sup>, el potencial aumenta desde el estado estacionario de 13.626 V, hasta un valor máximo de 13.873 V y vuelve a disminuir hasta el nuevo estado estacionario 13.789 V. Los caudales del aire y del hidrógeno disminuyen con la densidad de corriente, tal como se puede observar en la Figura V.31. Cuando se produce escalón negativo en la densidad de corriente, el caudal del aire disminuye bruscamente hasta alcanzar un valor mínimo y vuelve a aumentar nuevamente hasta llegar al estado estacionario. Este mínimo se debe al retraso de transporte que presenta el controlador de flujo másico.



**Figura V.31:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios de densidad de corriente negativos en la zona de control por caída óhmica.

La evolución del potencial para los escalones de densidad de corriente de  $0.0344 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  y de  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  a  $0 \text{ A/cm}^2$  correspondientes a la zona de control por activación de la curva de polarización se representan en la Figura V.32. El potencial aumenta desde  $16.588 \text{ V}$  hasta un máximo de  $17.305 \text{ V}$  disminuyendo nuevamente hasta alcanzar el estado estacionario en  $17.205 \text{ V}$  para el primer escalón de densidad de corriente, y aumenta desde  $17.205 \text{ V}$  hasta  $18.595 \text{ V}$  en el segundo escalón de densidad de corriente. La evolución de los caudales del aire y del hidrógeno también se muestra en la Figura V.32, y se puede observar que el caudal del aire permanece constante en torno a  $8 \text{ L/min}$ , que es el mínimo de aire necesario para que la pila de combustible funcione correctamente. El caudal del hidrógeno permanece constante en  $1 \text{ L/min}$  aproximadamente, que también es el valor mínimo necesario para el correcto funcionamiento de la pila de combustible.



**Figura V.32:** Respuesta dinámica del potencial, del caudal de hidrógeno y del caudal de aire, frente a cambios en la densidad de corriente negativos en la zona de transferencia de materia.

### 3.2. EFECTO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DEL HIDRÓGENO

A continuación se estudia el efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno la variación del potencial frente al tiempo, cuando se producen cambios en la densidad de corriente en las tres zonas de la curva de polarización. Para realizar este estudio se ha normalizado el potencial, de tal forma que se representa la variación de potencial con respecto al estado estacionario inicial cuando se produce el cambio en la densidad de corriente,  $\Delta U_{pila}$ . Los cambios en la densidad de corriente son de  $0 \text{ A/cm}^2$  a  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  en la zona de control por activación, de  $0.2241 \text{ A/cm}^2$  a  $0.2413 \text{ A/cm}^2$  en la zona de control por caída óhmica y de  $0.4310 \text{ A/cm}^2$  a  $0.4482 \text{ A/cm}^2$  en la zona de control por transferencia de materia. El coeficiente estequiométrico

del aire se ha mantenido constante en 5 para todas las experiencias, y las temperaturas de operación y de humidificación se fijaron en 40°C.

Para estudiar el comportamiento dinámico de la pila de combustible, al igual que en el apartado 4 del Capítulo IV, se han realizado dos tipos de representaciones, por un lado se representa la caída de potencia,  $\Delta U_{\text{pila}}$ , frente al tiempo a los tres coeficientes estequiométricos del hidrógeno estudiados donde se puede observar el subimpulso de potencial para las diferentes condiciones de operación. Por otro lado, se representa el valor absoluto de la caída de potencial entre el estado estacionario inicial y el final frente al coeficiente estequiométrico del hidrógeno para las tres zonas de operación de la curva de polarización.

La Figura V.33, muestra la influencia del coeficiente estequiométrico del hidrógeno sobre  $\Delta U_{\text{pila}}$  que se produce en las diferentes zonas de la curva de polarización de la pila de combustible.

En todos los casos puede observarse que al producirse el cambio en la densidad de corriente  $\Delta U_{\text{pila}}$  disminuye bruscamente, alcanza un valor mínimo o subimpulso de potencial, y luego aumenta lentamente hasta alcanzar el nuevo estado estacionario. Este mínimo es más pronunciado en las zonas de control por caída óhmica y por transferencia de materia que en la zona de control por activación. De forma general, el subimpulso que se produce cuando tiene lugar un cambio en la densidad de corriente disminuye con el aumento del coeficiente estequiométrico del hidrógeno en las tres zonas de la curva de polarización, salvo en la zona de control por caída óhmica, que el menor subimpulso se alcanza con un coeficiente estequiométrico de 2.

Si se observa la Figura V.33 (d), donde se representan el valor absoluto de la caída de potencial entre el estado estacionario inicial y el final para los diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno en las tres zonas de trabajo de la curva de polarización, se puede comprobar que en la zona de control por activación la caída de potencial es mucho mayor que en las otras dos zonas. También se observa que las diferencias en la caída de potencial que se produce para los diferentes coeficientes estequiométricos son menores que las que se conseguían con el coeficiente estequiométrico del aire [7, 10-12].

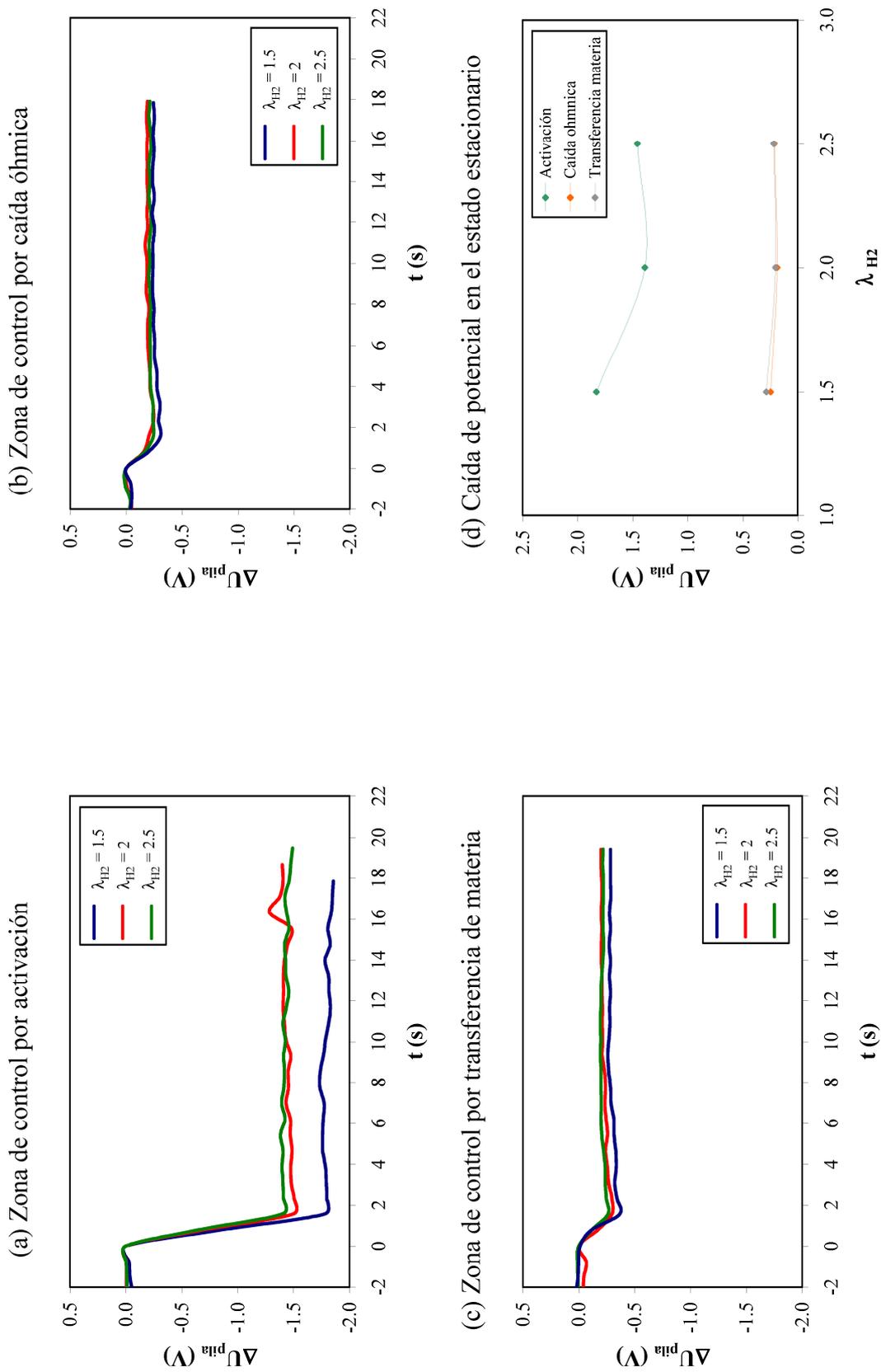


Figura 5.33: Variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes coeficientes estequiométricos del hidrógeno en las tres zonas de la curva de polarización.

### 3.3. EFECTO DE LA PRESIÓN

Ya se ha comprobado en el apartado 2.2 del presente capítulo, que la presión influye en el comportamiento estacionario de la pila de combustible y esta influencia depende del caudal de los gases. Para el estudio de la influencia de la presión sobre el comportamiento dinámico de la pila de combustible se han seleccionado los caudales de aire y de hidrógeno de 40 L/min y 10 L/min respectivamente, ya que como se vio al estudiar el comportamiento estacionario, es una de las condiciones de operación donde mejor se puede apreciar la influencia de la presión. Para el estudio, se ha representado en la Figura V.34 la evolución  $\Delta U_{\text{pila}}$  que se produce cuando tiene lugar un escalón de densidad de corriente de  $0.0172 \text{ A/cm}^2$  de amplitud frente al tiempo en las tres zonas de la curva de polarización, zona de control por activación, zona de control por caída óhmica y zona de control por transferencia de materia. En la Figura V.34 (d) se representa el efecto de la presión sobre el valor absoluto de la caída de potencial entre los estados estacionarios inicial y final en las tres zonas de la curva de polarización.

De la Figura V.34, de forma general, se puede concluir que el subimpulso de potencial es menor cuanto mayor es la presión. Además, la evolución de  $\Delta U_{\text{pila}}$  hasta alcanzar el estado estacionario es más oscilatoria que en los casos estudiados previamente. Estas oscilaciones se deben a que al tratarse de fluidos compresibles, las variaciones de presión provocan oscilaciones de caudal que serían las responsables de las oscilaciones observadas en la caída de potencial.

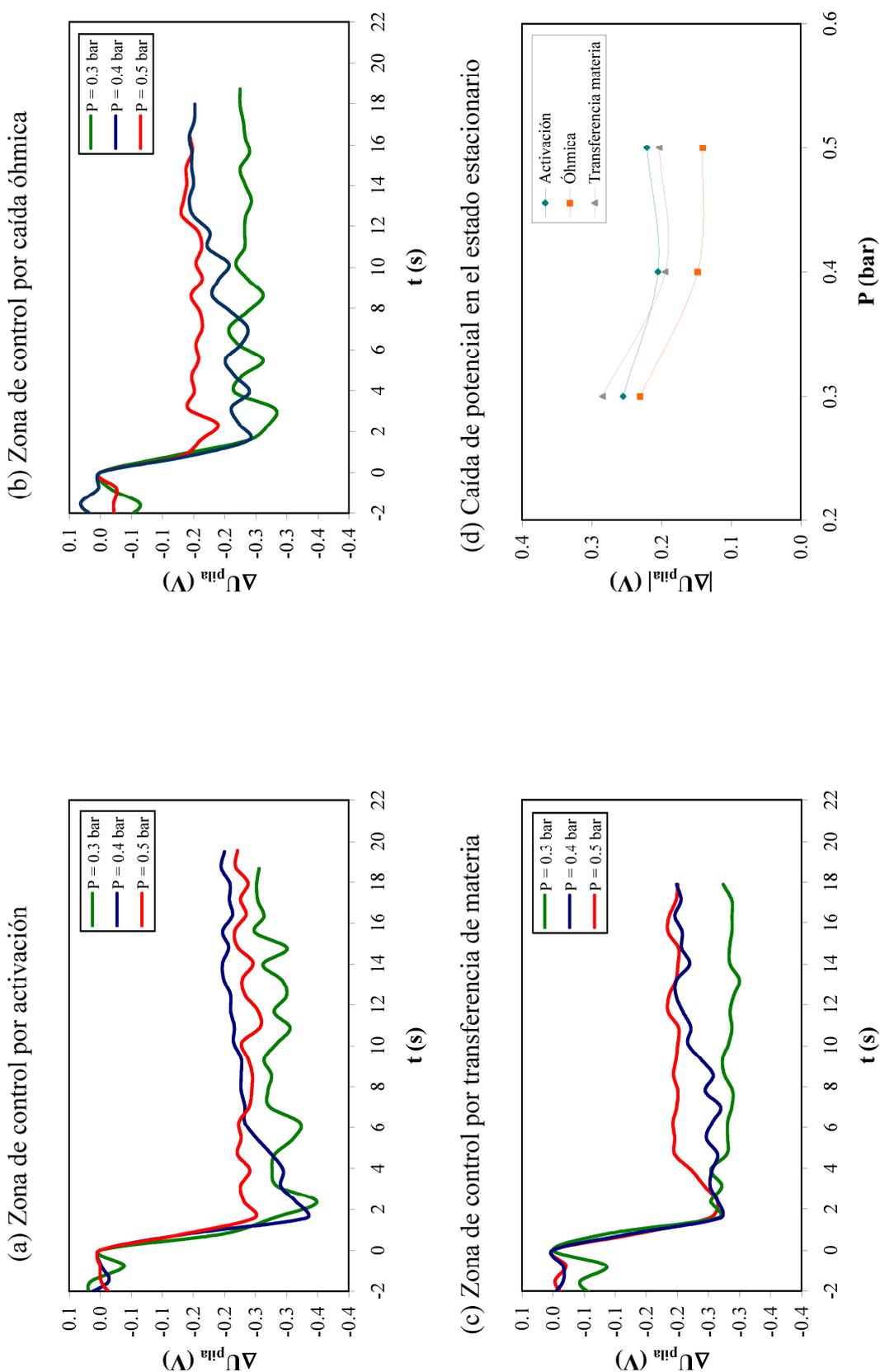


Figura V.34: Variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo a diferentes presiones en las tres zonas de la curva de polarización

### 3.4. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN

La temperatura es uno de los parámetros que más influye en el funcionamiento de la pila de combustible tanto en su comportamiento estacionario como en el dinámico, tal como quedó demostrado en el Capítulo IV cuando se opera en modo ánodo cerrado o “*dead-end*”. En este apartado se estudia la influencia de las temperaturas de operación y de humidificación en la evolución de  $\Delta U_{\text{pila}}$  con el tiempo cuando se producen escalones positivos de la densidad de corriente en las tres zonas de la curva de polarización. Este estudio se ha realizado para tres temperaturas de humidificación de 30°C, 40°C y 50°C, y para cada una de estas temperaturas de humidificación se ha variado la temperatura de operación desde 30°C hasta 80°C. Se ha trabajado con el coeficiente estequiométrico constante para ambos gases, 5 para el aire y 2 para el hidrógeno.

Del mismo modo que en apartados anteriores, se han realizado dos representaciones; por un lado se representa la evolución de  $\Delta U_{\text{pila}}$  frente al tiempo a las diferentes condiciones de operación, y por otro lado, se ha representado el valor absoluto de la caída de potencial entre el estado estacionario inicial y final frente a la temperaturas de operación para las diferentes temperaturas de humidificación

#### 3.4.1. Control por activación

La Figura V.35 representa la evolución de  $\Delta U_{\text{pila}}$  frente al tiempo para diferentes temperaturas de operación y de humidificación cuando se produce un cambio escalón en la densidad de corriente de 0 A/cm<sup>2</sup> a 0.0172 A/cm<sup>2</sup> que corresponde a la zona de control por activación.

Para una temperatura de humidificación de 30°C, Figura V.35 (a), el mayor subimpulso de potencial se produce a una temperatura de operación de 80°C. Para las temperaturas de operación de 40°C, 60°C y 70°C, no existen diferencias importantes en esta zona de trabajo, ya que dan lugar a un subimpulso de la misma magnitud en los tres casos de 1.335 V y para las temperaturas de operación de 30°C y 50°C, el subimpulso que se produce es ligeramente menor que para el resto de temperaturas siendo de 1.23 V en ambos casos.

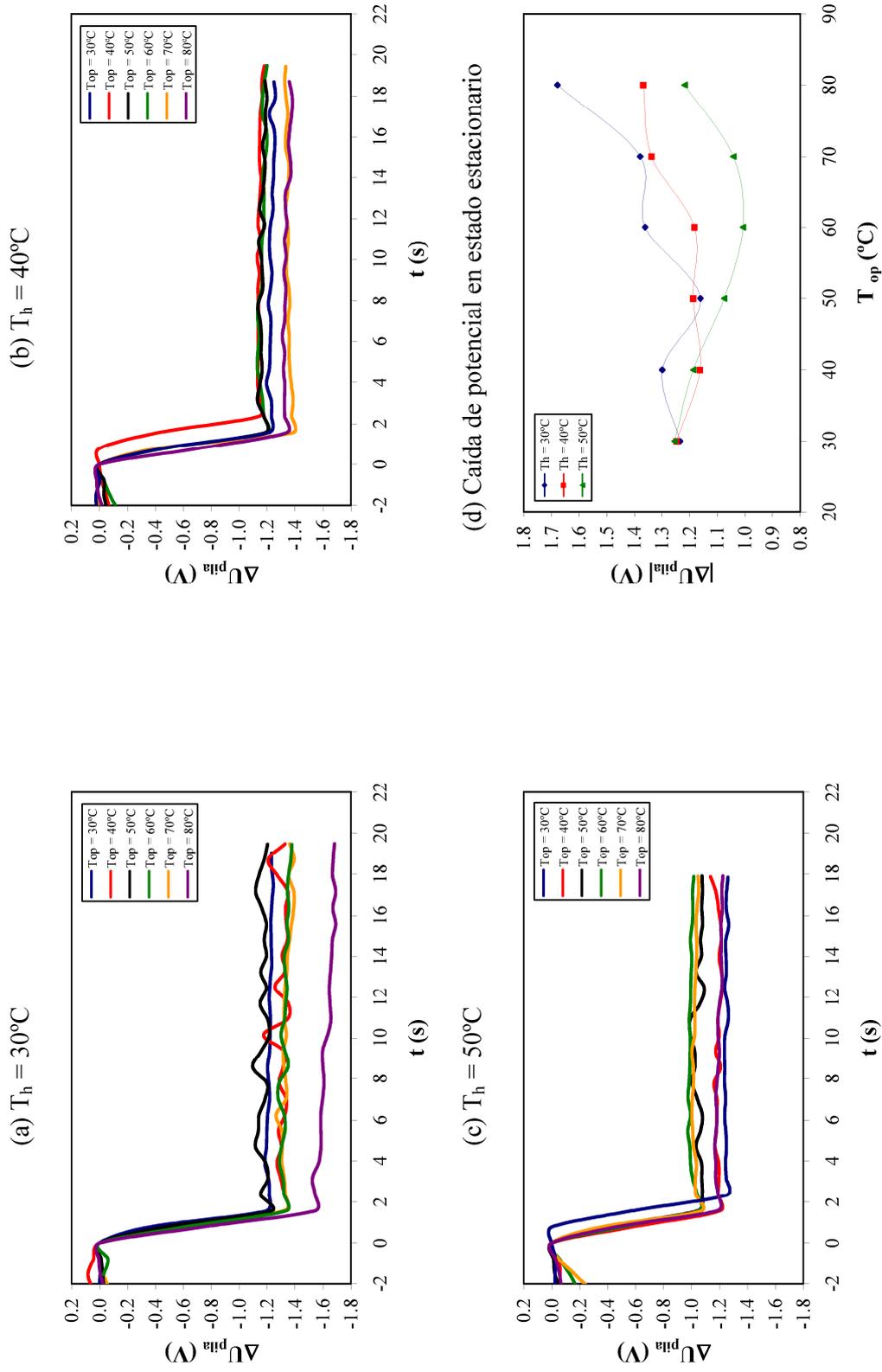


Figura V.35: Efecto de la temperatura de operación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo para diferentes temperaturas de humidificación, cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación.

La Figura V.35 (b), representa  $\Delta U_{\text{pila}}$  frente al tiempo para una temperatura de humidificación de 40°C. Se observa que el menor subimpulso de potencial de 1.142 V se obtiene para una temperatura de operación de 40°C, seguido de las temperaturas de operación de 50°C y 60°C. Los mayores subimpulsos para esta temperatura de humidificación se producen para las temperaturas de operación de 70°C y 80°C dando lugar a valores de 1.382 V y 1.34 V respectivamente

Si se aumenta la temperatura de humidificación a 50°C, Figura V.35 (c), la influencia de la temperatura de operación es diferente. El mayor subimpulso se produce a una temperatura de operación de 30°C, para las temperaturas de operación de 40°C y 80°C el subimpulso tiene el mismo valor en ambos casos. Sin embargo, para las temperaturas de operación de 50°C, 60°C y 70°C se obtienen los subimpulsos de potencial más bajos para esta temperatura de humidificación en los tres casos. La evolución de los subimpulsos de potencial que se produce para esta temperatura de humidificación es lógica ya que al tratarse de la mayor temperatura de humidificación una temperatura de operación alta beneficia el funcionamiento de la pila de combustible, ya que ayuda a que tenga lugar una mejor gestión del agua dentro de la misma especialmente en la zona de control por activación en la que el funcionamiento se ve claramente favorecido con la temperatura.

En la Figura V.35 (d) se representa el valor absoluto de la caída de potencial entre los estados estacionarios inicial y final frente a la temperatura de operación para las tres temperaturas de humidificación. Puede observarse que para una temperatura de operación constante, la diferencia de potencial disminuye al aumentar la temperatura de humidificación, y el efecto de la temperatura de humidificación se hace mayor conforme aumenta la temperatura de operación. Por otro lado para la menor temperatura de humidificación de 30°C la diferencia de potencial aumenta con la temperatura de operación, para la temperatura de humidificación intermedia de 40°C la diferencia de potencial permanece prácticamente constante hasta la temperatura de operación de 60°C y luego aumenta para las temperaturas de 70°C y 80°C. Finalmente para la máxima temperatura de humidificación de 50°C la diferencia de potencial disminuye con la temperatura de operación hasta los 60°C, y aumenta para las temperaturas de operación de 70°C y 80°C.

### **3.4.2. Control por caída óhmica**

En la Figura V.36, se representa  $\Delta U_{\text{pila}}$  frente al tiempo cuando tienen lugar un salto de densidad de corriente de  $0.2241 \text{ A/cm}^2$  hasta  $0.2413 \text{ A/cm}^2$ , en la zona de control por caída óhmica para las diferentes temperaturas de humidificación y de operación. La primera diferencia que se puede observar con respecto al comportamiento de la pila de combustible en la zona de control por activación, Figura V.35, es que en esta zona de control por caída óhmica, la caída de potencial es menor en todos los casos.

Para una temperatura de humidificación de  $30^\circ\text{C}$ , no se observan diferencias significativas en el subimpulso de potencial que se produce a las temperaturas de operación más bajas, como  $30^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$ . Al aumentar la temperatura de operación a  $50^\circ\text{C}$  se obtiene el menor subimpulso, sin embargo, si se aumenta la temperatura por encima de  $60^\circ\text{C}$ , el subimpulso que se produce aumenta con la temperatura de operación.

Para una temperatura de humidificación de  $40^\circ\text{C}$ , Figura V.36 (b), el menor subimpulso de potencial se produce cuando la temperatura de operación es de  $40^\circ\text{C}$  y vale  $0.184 \text{ V}$ . Para las temperaturas de operación de  $30^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , se produce el mismo subimpulso, y para las mayores temperaturas de operación de  $70^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ , nuevamente se obtienen los mayores subimpulsos de potencial.

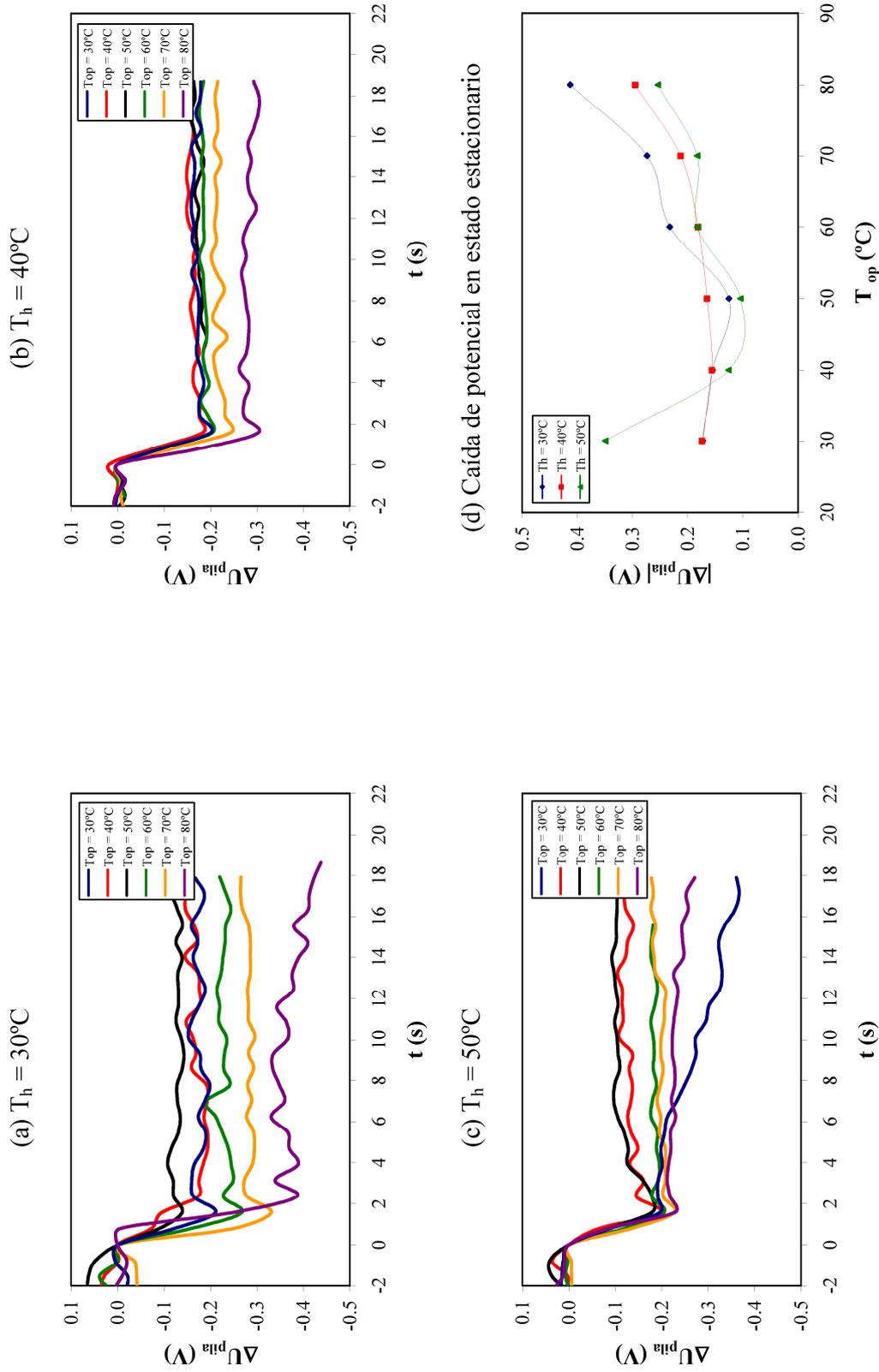


Figura V.36: Efecto de la temperatura de operación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica.

En la Figura V.36 (c), se representa el efecto de la temperatura de operación sobre  $\Delta U_{\text{pila}}$  en la zona de control por caída óhmica, para una temperatura de humidificación de 50°C. Lo primero que se puede observar en esta figura, es que, para esta temperatura de humidificación existen diferencias importantes para alcanzar el nuevo estado estacionario una vez se ha producido el escalón de densidad de corriente. El menor subimpulso de potencial tiene lugar cuando la temperatura de operación es de 50°C, además, para estas condiciones de temperatura también se obtiene la menor diferencia de potencial cuando se alcanza el nuevo estado estacionario. Las temperaturas de 30°C, 40°C y 60°C, dan lugar a un subimpulso similar, sin embargo difieren con respecto al estado estacionario alcanzado, ya que para la temperatura de 30°C, la caída de potencial es cada vez mayor y no se alcanza el estado estacionario, mientras que para las temperaturas de operación de 40°C y 60°C sí se alcanza el estado estacionario. Para las temperaturas de operación de 70°C y 80°C, se obtienen los mayores subimpulsos que son similares en ambos casos, sin embargo para la temperatura de 70°C, la caída de potencial alcanza un nuevo estado estacionario similar al de 60°C y muy por encima del que se obtiene a 80°C. Por tanto, se podría concluir, que para esta temperatura de humidificación, la diferencia de potencial cuando se alcanza el nuevo estado estacionario disminuye cuando la temperatura de operación aumenta desde 30°C hasta 50°C, y a partir de esta temperatura vuelve a aumentar. Temperaturas de operación de 60°C y superiores, pueden ser muy altas para la humidificación que se está utilizando en esta zona de operación de la pila de combustible.

Finalmente en la Figura V.36 (d) se representa el valor absoluto de la caída de potencial que se alcanza en el estado estacionario frente a la temperatura de operación para las tres temperaturas de humidificación. Para la menor temperatura de humidificación de 30°C la diferencia de potencial aumenta con la temperatura de operación. Para la temperatura de humidificación intermedia de 40°C la diferencia de potencial aumenta ligeramente con la temperatura de operación alcanzándose valores más bajos que para la temperatura de humidificación de 30°C. Finalmente, para la máxima temperatura de humidificación de 50°C, la mayor diferencia de potencial se obtiene para la temperatura de operación de 30°C, se alcanza un mínimo para las temperaturas de operación de 40°C y 50°C y aumenta para las temperaturas de operación mayores.

### 3.4.3. Control por transferencia de materia.

La Figura V.37, muestra la influencia de la temperatura de operación sobre  $\Delta U_{\text{pila}}$  en la zona de control por transferencia de materia, para un escalón de densidad de corriente de  $0.432 \text{ A/cm}^2$  a  $0.448 \text{ A/cm}^2$  y tres temperaturas de humidificación de  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ . Hay que destacar, que en esta zona de la curva de polarización no se puede trabajar a todas las temperaturas de operación, ya que la densidad de corriente aplicada es superior a la densidad de corriente límite correspondiente. En la Figura V.37 (d) también se representa el valor absoluto de la caída de potencial que se produce en función de la temperatura de operación para las tres temperaturas de humidificación.

La Figura V.37 (a) representa la evolución de la caída de potencial con respecto al tiempo a una temperatura de humidificación de  $30^\circ\text{C}$  y diferentes temperaturas de operación. El menor subimpulso se produce a la temperatura de operación de  $30^\circ\text{C}$ . Si se aumenta la temperatura hasta  $40^\circ\text{C}$ , se obtiene el mayor subimpulso de  $0.347 \text{ V}$ , sin embargo la caída de potencial disminuye alcanzando un valor estacionario similar al obtenido para  $30^\circ\text{C}$ . Para las temperaturas de operación de  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , el subimpulso alcanzado es de  $0.284 \text{ V}$  y  $0.309 \text{ V}$  respectivamente, la respuesta se estabiliza durante un tiempo y después la caída de potencial vuelva a aumentar lentamente sin conseguir estabilizarse. Este comportamiento, puede ser debido a que las temperaturas de operación de  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$  pueden ser demasiado altas para la temperatura de humidificación de  $30^\circ\text{C}$ , por tanto, las membranas de la pila de combustible no se encuentran bien hidratadas lo que da lugar a un aumento de la resistencia y a mayores caídas de potencial.

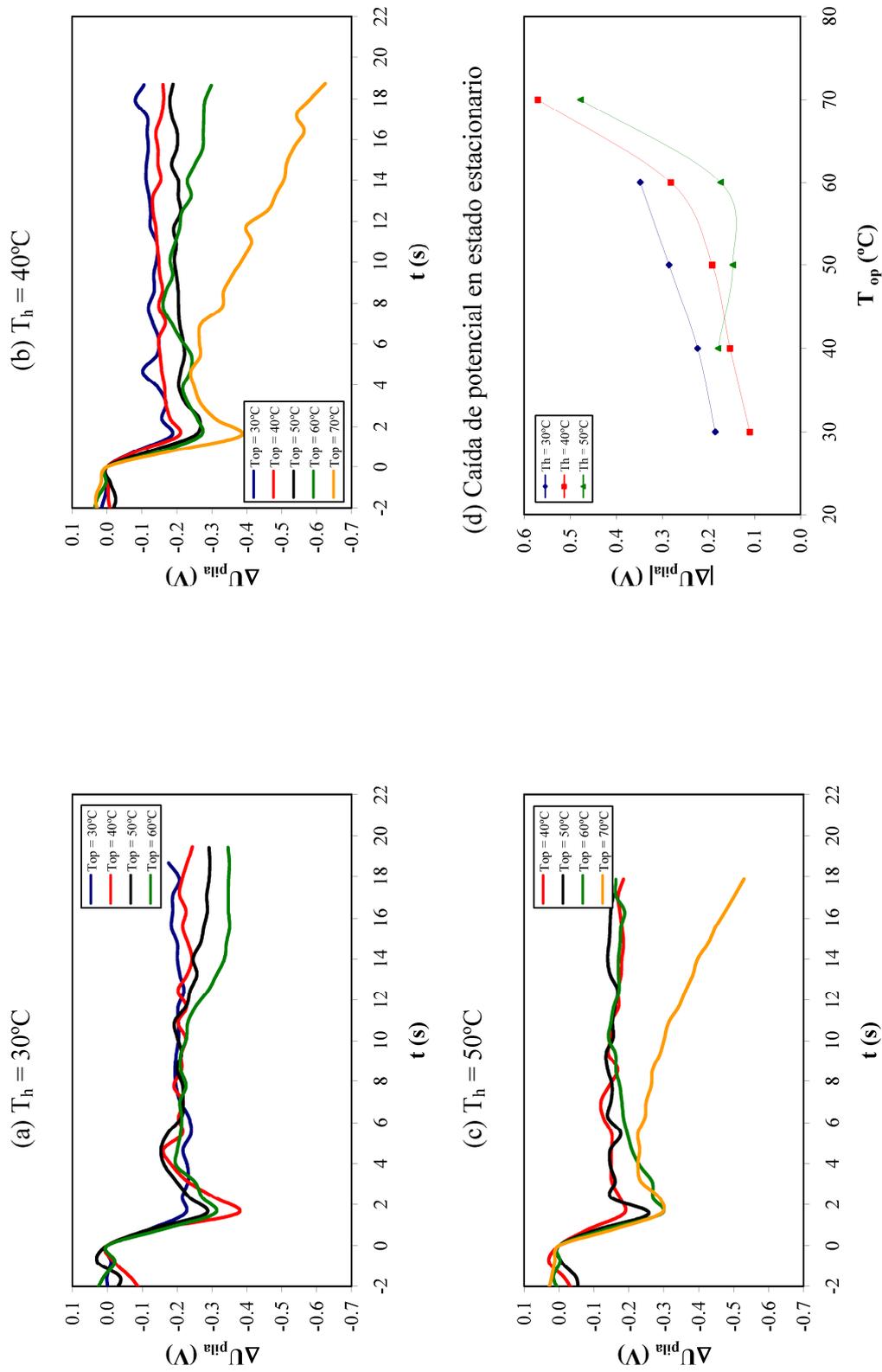


Figura V.37: Efecto de la temperatura de operación sobre la variación de  $\Delta U_{pila}$  con el tiempo a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por transferencia de materia.

Cuando se aumenta la temperatura de humidificación a 40°C, Figura V.37 (b), el subimpulso aumenta con el aumento de la temperatura de operación. Cuando la caída de potencial se estabiliza, la diferencia de potencial que se produce con respecto al estado estacionario al que se encontraba inicialmente el sistema aumenta con la temperatura de operación.

La Figura V.37 (c), muestra  $\Delta U_{\text{pila}}$  frente al tiempo a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación. El subimpulso de potencial aumenta con el aumento de la temperatura de operación. Sin embargo, la caída de potencial se estabiliza en valores similares para las temperaturas de operación de 40°C, 50°C y 60°C, mientras que para la temperatura de operación de 70°C la caída de potencial aumenta con el tiempo sin llegar a estabilizarse.

En la Figura V.37 (d) se puede ver como varía el valor absoluto de la caída de potencial con respecto al estado estacionario frente a la temperatura de operación para las diferentes temperaturas de humidificación en esta zona de la curva de polarización. En esta figura se observa como de forma general la diferencia de potencial aumenta conforme aumenta la temperatura de operación para todas las temperaturas de humidificación estudiadas. Para una temperatura de operación constante, la diferencia de potencial disminuye con la temperatura de humidificación.

## **4. COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO Y DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE EN MODOS ÁNODO CERRADO Y ÁNODO ABIERTO**

En el Capítulo IV de la presente Tesis Doctoral, se ha estudiado el comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible y de las celdas individuales en modo ánodo cerrado o *dead-end*, mientras que en el Capítulo V, se ha realizado el mismo estudio en modo ánodo abierto. A continuación, se realiza una comparación de ambos modos de operación.

### **4.1. COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE**

En la Figura V.38 se representan las curvas de polarización de la pila de combustible en modo ánodo cerrado y ánodo abierto para una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación. Estas curvas de polarización se han obtenido con un coeficiente estequiométrico del aire de 5 en ambos modos de operación, mientras que el coeficiente estequiométrico del hidrógeno utilizado en el modo de operación de ánodo abierto es de 2. En esta figura se puede observar que para las mismas condiciones de operación, el funcionamiento de la pila de combustible mejora notablemente cuando se trabaja con el ánodo abierto, alcanzándose potenciales más altos a lo largo de toda la curva de polarización.

Trabajar en modo ánodo cerrado evita la eliminación del agua que se acumula en el compartimento anódico, produciendo una excesiva acumulación de agua en el conducto de las placas bipolares dando lugar a un encharcamiento de las celdas [38] y por tanto a un menor potencial con respecto a cuando se trabaja con el ánodo abierto.

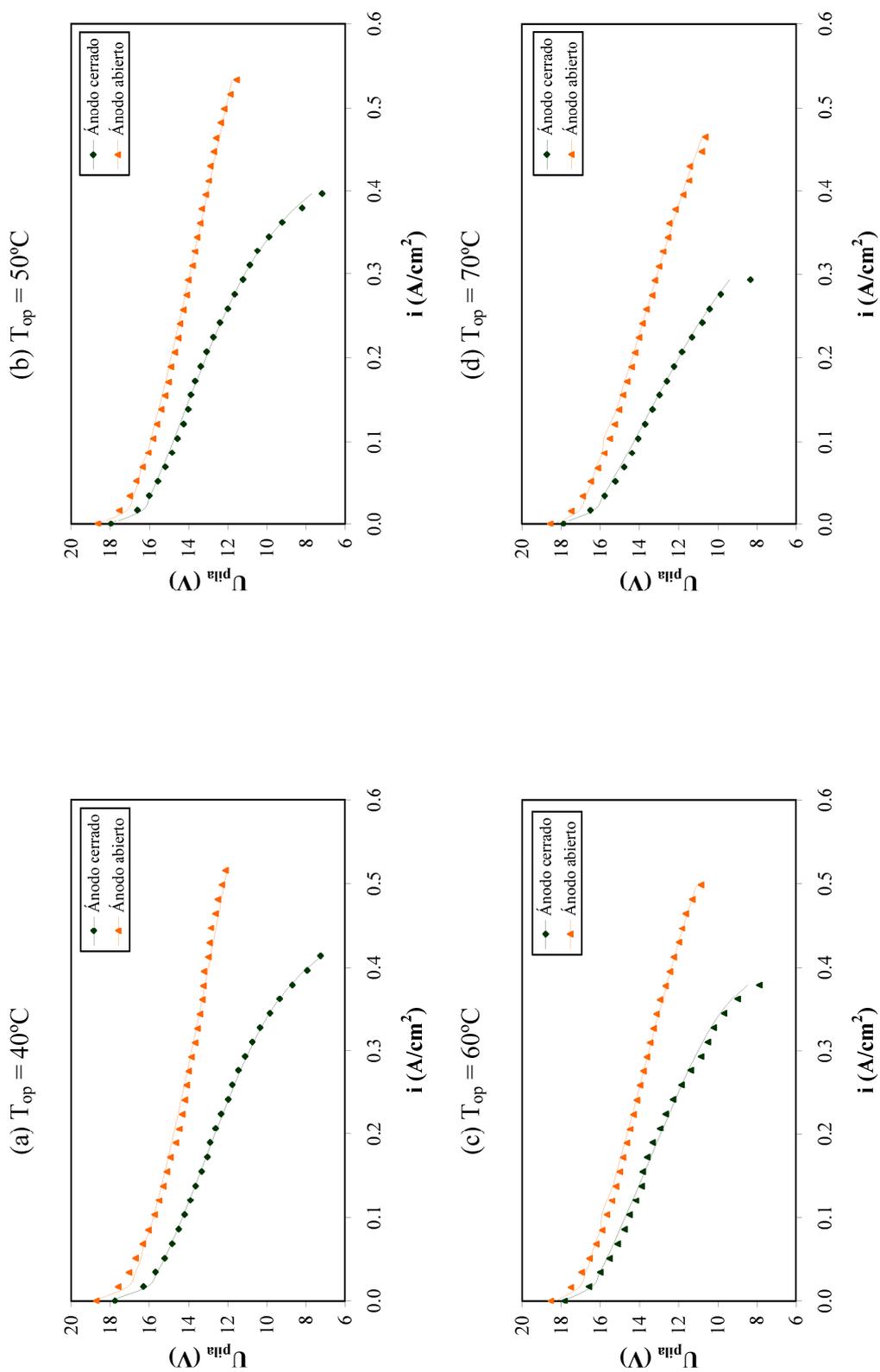
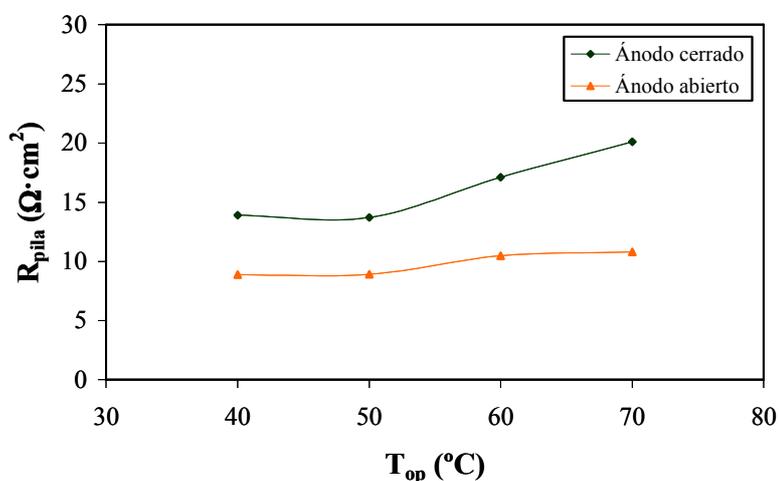


Figura V.38: Efecto del modo de operación sobre las curvas de polarización obtenidas a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de  $50^{\circ}\text{C}$ .

Si se compara la resistencia de la pila de combustible para las mismas condiciones anteriores en los modos de operación estudiados, se obtienen valores mayores en el modo de ánodo cerrado que en el de ánodo abierto, tal y como se puede observar en la Figura V.39.



**Figura V.39:** Valores de la resistencia de la pila de combustible frente a la temperatura de operación para diferentes modos de operación.

Al operar en el modo de ánodo cerrado, la acumulación de agua en las celdas es mayor lo cual impide que el hidrógeno llegue de forma uniforme a todos los centros activos del catalizador, sobretodo cuando tiene lugar una demanda brusca de hidrógeno como consecuencia de un cambio de densidad de corriente [14, 38], lo cual provoca un aumento de la resistencia.

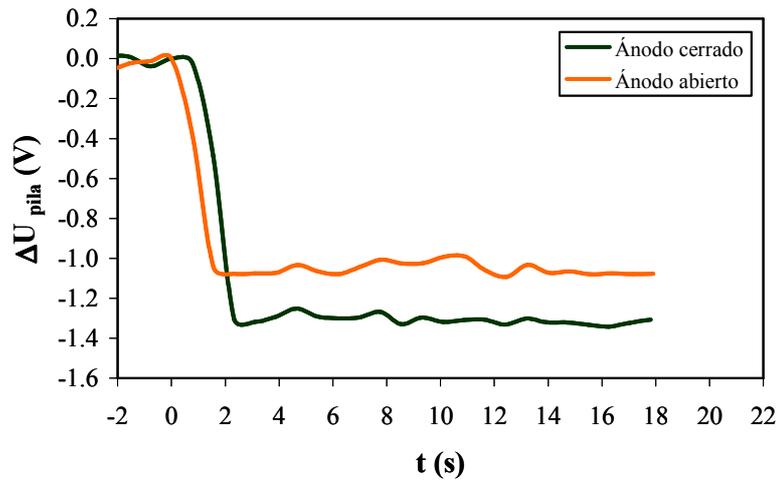
#### 4.2. COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

También se ha comparado el comportamiento dinámico de la pila de combustible para ambos modos de operación en las tres zonas de la curva de polarización para unas temperaturas de operación y de humidificación de 50°C.

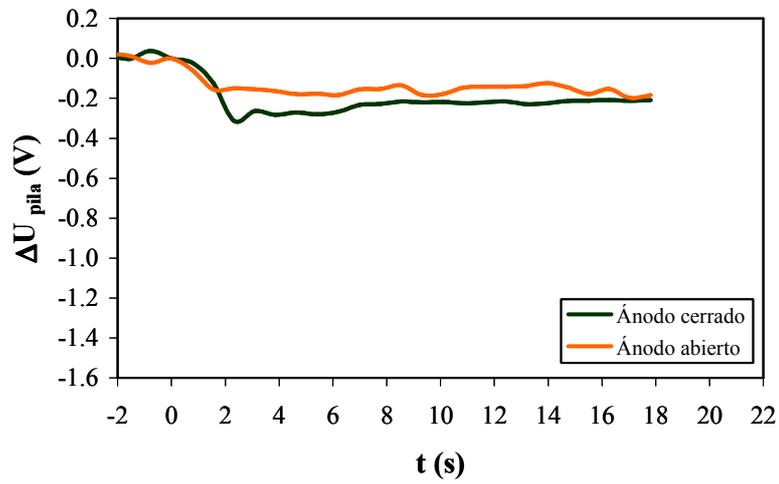
La Figura V.40 representa la respuesta del potencial ante el mismo cambio escalón en la densidad de corriente en las tres zonas de la curva de polarización, zona de control por activación, zona de control por caída óhmica y zona de control por transferencia de materia. En esta figura se puede ver que la caída de potencial que tiene lugar al producirse el escalón de densidad de corriente es mucho mayor cuando la pila de combustible opera en modo ánodo cerrado. Además las diferencias entre ambos modos de operación aumentan conforme aumenta la densidad de corriente aplicada, existiendo una diferencia mucho mayor en la zona de control por transferencia de materia.

El agua se transfiere a través de la membrana debido al gradiente de concentraciones que se forma como consecuencia de la generación del agua producto de la reacción electroquímica en el cátodo y que se difunde hacia el ánodo. Al aumentar la densidad de corriente, la producción de agua en el cátodo aumenta, por tanto, aumenta la transferencia de las moléculas de agua del cátodo al ánodo, dando lugar a la hidratación del ánodo [19, 39, 40]. Si la cantidad de agua transferida es mucha, se produce una acumulación en el ánodo que da lugar al encharcamiento de las celdas y de las placas bipolares. Si el modo de trabajo es ánodo cerrado o *dead-end*, esta agua no puede eliminarse, por tanto, la acumulación es mayor y el funcionamiento de la pila de combustible empeora con el aumento de la densidad de corriente, tal y como puede verse en la Figura V.40, donde se observan mayores diferencias en la zona de control por transferencia de materia. Además, la acumulación de agua da lugar a limitaciones por transferencia de materia, ya que el agua bloquea los poros de la capa de difusión e impide que los gases lleguen a los centros activos del catalizador y se produzca la reacción correctamente. Cuanto mayor es la cantidad de agua acumulada, menor es la cantidad de gas que reacciona en los electrodos [41].

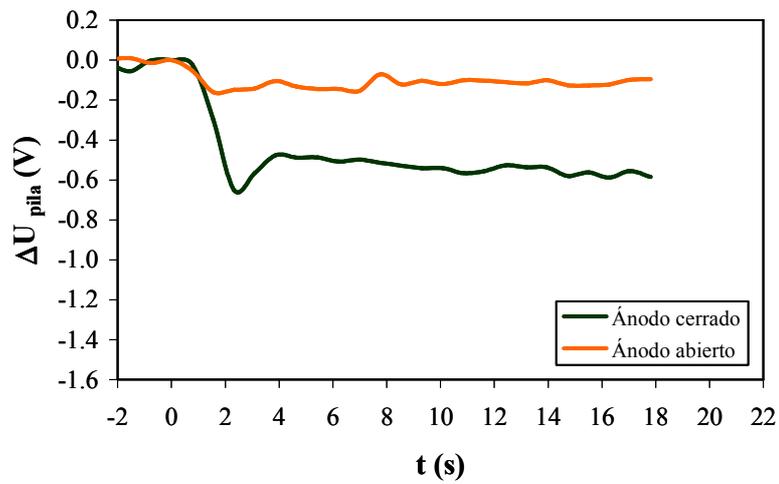
(a) Zona de control por activación.



(b) Zona de control por caída óhmica.



(c) Zona de control por transferencia de materia.



**Figura V.40:** Variación de  $\Delta U_{pila}$  cuando se producen cambios en la densidad de corriente en las tres zonas de la curva de polarización en los diferentes modos de operación.

Otro de los motivos por los cuales, la diferencia en la caída de potencial sea mayor en la zona de transferencia de materia es el hecho de que para esas condiciones de temperatura y esos saltos concretos de densidad de corriente, la pila de combustible puede estar trabajando en diferentes zonas de la curva de polarización dependiendo del modo de operación. La densidad de corriente límite para la pila de combustible a las temperaturas de operación y humidificación de 50°C es mayor cuando se trabaja en modo ánodo abierto que en modo ánodo cerrado, tal y como se puede ver en la Figura V.38. Por tanto, para el salto de densidad de corriente de 0.3275 A/cm<sup>2</sup> hasta 0.3448 A/cm<sup>2</sup>, la pila de combustible se encuentra en la zona de transferencia de materia cuando trabaja en modo ánodo cerrado, sin embargo, puede encontrarse más cerca de la zona de caída óhmica que en la zona de control por transferencia de materia, lo cual implica menos limitaciones por concentración.

## 5. CONCLUSIONES

### Comportamiento estacionario de la pila de combustible.

#### 1. Influencia de la alimentación de los gases.

- ❖ El aumento del coeficiente estequiométrico del hidrógeno favorece el funcionamiento de la pila de combustible y de las celdas individuales hasta que el coeficiente estequiométrico está comprendido entre 1.5 y 2 en que la pila de combustible presenta el mejor comportamiento. A partir de estos valores del coeficiente estequiométrico del hidrógeno, el funcionamiento de la pila de combustible no mejora con el aumento del coeficiente estequiométrico del hidrógeno.
  
- ❖ El coeficiente estequiométrico del aire tiene más efecto sobre el funcionamiento de la pila de combustible que el coeficiente estequiométrico del hidrógeno. Esto es debido a que el coeficiente estequiométrico del aire tiene mayor influencia en la gestión del agua dentro de la pila de combustible, favoreciendo la eliminación de ésta cuando se acumula en el cátodo.

- ❖ El potencial de las celdas individuales también se ve afectado por el coeficiente estequiométrico del hidrógeno. De forma general este potencial aumenta con el aumento del coeficiente estequiométrico del hidrógeno. Sin embargo, la posición que ocupan las celdas en la pila de combustible también influye en el potencial, siendo la celda 20, la que menor potencial proporciona. El hidrógeno se va consumiendo conforme avanza por la pila de combustible y cuando llega al final, la mayor parte del combustible ya se ha consumido, por lo que la reacción en estas celdas se ve desfavorecida disminuyendo su potencial. Además, al trabajar sin control sobre la presión, la pila de combustible se encuentra operando a escape libre, la celda 20 es la que menos presión tiene debido a la posición que ocupa en la pila de combustible, por ello el potencial de esta celda es menor.
  
- ❖ La resistencia de la pila de combustible disminuye inicialmente con el coeficiente estequiométrico del hidrógeno cuando se aumenta de 1.5 hasta 2 y aumenta ligeramente para el coeficiente estequiométrico del hidrógeno de 2.5. Se obtienen resistencias mucho más altas cuando los coeficientes estequiométricos del aire utilizados son bajos.
  
- ❖ Cuando se opera con caudales constantes de gases, para un caudal constante de aire el funcionamiento de la pila de combustible mejora con el aumento del caudal de hidrógeno y viceversa, para un caudal constante de hidrógeno el funcionamiento mejora con el caudal del aire.

## 2. Influencia de la presión.

- ❖ Para poder estudiar el efecto de la presión se ha desarrollado un controlador PI que permite abrir y cerrar las válvulas de los gases para mantener la presión deseada.
  
- ❖ El estudio de la presión se ha realizado para caudales de ambos gases constantes. La presión favorece el funcionamiento de la pila de combustible, aumentando el potencial de la curva característica, sin embargo, se ha comprobado que para los mayores caudales de ambos gases, el efecto de la presión es despreciable. Por tanto, es mayor la influencia del caudal que la de la presión.

- ❖ La resistencia de la pila de combustible disminuye con el aumento de la presión para todos los caudales.

### 3. Influencia de las temperaturas de operación y de humidificación.

- ❖ El aumento de la temperatura de operación favorece el funcionamiento de la pila de combustible, ya que mejora la cinética de las reacciones, sin embargo, esta influencia depende directamente de la temperatura de humidificación, ya que si dicha temperatura es demasiado baja, la membrana comienza a deshidratarse dando lugar a mayores caídas de potencial, mientras que si la temperatura de humidificación es demasiado alta con respecto a la temperatura de operación, se produce una acumulación de agua en las celdas, produciendo un mal funcionamiento de la pila de combustible.
- ❖ El funcionamiento de las celdas depende de la posición que ocupan en la pila de combustible debido a que la temperatura varía con la posición y con la densidad de corriente. Así, la temperatura de la celda 20 es la mayor, y aunque no se encuentra en equilibrio con la temperatura de humidificación puede producirse la deshidratación de la membrana.
- ❖ Las resistencias de las celdas dependen de las temperaturas de operación y de humidificación. Si se trabaja con altas temperaturas de operación, bajas temperaturas de humidificación dan lugar a resistencias altas, del mismo modo, si se trabaja con bajas temperaturas de operación, altas temperaturas de humidificación también dan lugar a mayores resistencias. Independientemente de las temperaturas de operación y humidificación, la celda 20 es la que mayor resistencia tiene con respecto a las otras celdas.
- ❖ Los valores de potencial de las celdas individuales se han ajustado al mismo modelo matemático que en el caso del modo de operación de ánodo cerrado, obteniendo buenos resultados en el ajuste. Se han determinado los parámetros cinéticos y el valor de la resistencia.

### Comportamiento dinámico de la pila de combustible.

- ❖ Cuando se producen cambios de densidad de corriente positivos el potencial responde rápidamente con una caída brusca hasta alcanzar un valor mínimo, subimpulso de potencial, y posteriormente vuelve a aumentar hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. Este mínimo de potencial se debe al defecto de gases que se produce durante un periodo de tiempo.
- ❖ Cuando se producen cambios de densidad de corriente negativos, el potencial aumenta bruscamente hasta alcanzar un valor máximo, sobreimpulso de potencial, y posteriormente disminuye hasta el nuevo estado estacionario. Este máximo de potencial se debe al exceso de gases que se produce durante un breve periodo de tiempo, y a que las condiciones de humidificación de la membrana son óptimas en este caso, lo que favorece la reacción.
- ❖ Las variaciones de potencial que se producen cuando tiene lugar un cambio en la densidad de corriente dependen de la zona de la curva de polarización en la que opera la pila de combustible. Las variaciones de potencial más bruscas tienen lugar en la zona de control por activación, ya que en esta zona las reacciones son más lentas. En la zona de control por caída óhmica, las variaciones de potencial son menores y vuelven a aumentar en la zona de control por transferencia de materia debido a las limitaciones de reactivos.
- ❖ El coeficiente estequiométrico del hidrógeno afecta a la caída de potencial que se produce cuando tiene lugar un escalón de densidad de corriente positivo. El subimpulso de potencial que se produce es menor conforme aumenta el coeficiente estequiométrico del hidrógeno en las tres zonas de la curva de polarización.
- ❖ La presión es otro parámetro que afecta al comportamiento dinámico de la pila de combustible. Para unos caudales de aire y de hidrógeno constantes, el subimpulso de potencial que se produce cuando tiene lugar un cambio en la densidad de corriente es menor cuanto mayor es la presión de los gases.

- ❖ Las temperaturas de operación y de humidificación también influyen en el comportamiento dinámico de la pila de combustible. Cuando se produce un escalón de densidad de corriente en la zona de control por activación, si la temperatura de humidificación es baja, la caída de potencial que se produce es mayor cuanto mayor es la temperatura de operación. Sin embargo, cuando la temperatura de humidificación aumenta la caída de potencial disminuye con el aumento de la temperatura de operación, excepto cuando ésta es muy alta, del orden de 80°C, que también se produce un aumento de la variación de potencial. En la zona de control por caída óhmica, para bajas temperaturas de humidificación, cuando la pila de combustible trabaja a bajas temperaturas de operación, la caída de potencial que tiene lugar al producirse un cambio en la densidad de corriente disminuye con la temperatura de operación, pero a partir de 50°C se produce un aumento brusco de la caída de potencial. A altas temperaturas de humidificación, la caída de potencial aumenta con la temperatura de operación. En la zona de control por transferencia de materia, la caída de potencial aumenta con la temperatura de operación para todas las temperaturas de humidificación.

#### Comparación de los resultados obtenidos con los modos de operación de ánodo cerrado y ánodo abierto.

- ❖ En el comportamiento estacionario se han conseguido mejores resultados cuando se trabaja en modo de operación ánodo abierto, obteniéndose mayores potenciales en las curvas de polarización y mayores densidades de corriente límite. Las resistencias obtenidas, para las mismas condiciones de operación, también son mayores para el modo de operación ánodo cerrado.
- ❖ Con respecto al comportamiento dinámico, los resultados obtenidos son mejores para el modo de operación de ánodo abierto, produciéndose menores caídas de potencial en las diferentes zonas de la curva de polarización.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. E. Martin, *Process Control. Designing Processes and Control Systems for Dynamic Performance.*, 1995.
- [2] Q. G. Yan, H. Toghiani y H. Causey, Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 492-502.
- [3] S. Srinivasan, O. A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko y A. J. Appleby, High-Energy Efficiency and High-Power Density Proton-Exchange Membrane Fuel-Cells Electrode-Kinetics and Mass-Transport, *Journal of Power Sources*, 36 (1991) 299-320.
- [4] T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen y P. Lund, Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 261-272.
- [5] L. Wang, A. Husar, T. H. Zhou y H. T. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1263-1272.
- [6] M. A. R. S. Al Baghdadi y H. A. K. S. Al Janabi, Parametric and optimization study of a PEM fuel cell performance using three-dimensional computational fluid dynamics model, *Renewable Energy*, 32 (2007) 1077-1101.
- [7] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard y M. Anwar, Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 984-993.
- [8] Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda y Yoshinori Miyazaki, Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 42-49.
- [9] M. Tohidi, S. H. Mansouri y H. Amiri, Effect of primary parameters on the performance of PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9338-9348.
- [10] T. Ous y C. Arcoumanis, Visualisation of water accumulation in the flow channels of PEMFC under various operating conditions, *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 182-189.
- [11] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y A. Rodrigues, A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 61 (1996) 183-188.
- [12] J. H. Jang, H. C. Chiu, W. M. Yan y W. L. Sun, Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 476-483.
- [13] Deryn Chu y Rongzhong Jiang, Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks: Part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack, *Journal of Power Sources*, 83 (1999) 128-133.

- [14] S. Kim, S. Shimpalee y J. W. Van Zee, The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change, *Journal of Power Sources*, 135 (2004) 110-121.
- [15] P. Rodatz, F. Buchi, C. Onder y L. Guzzella, Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions, *Journal of Power Sources*, 128 (2004) 208-217.
- [16] Claire H. Woo y J. B. Benziger, PEM fuel cell current regulation by fuel feed control, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 957-968.
- [17] Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Xuan Cheng, Jiujun Zhang y Haijiang Wang, PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23-120°C, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5095-5101.
- [18] P. Sridhar, Ramkumar Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja y K. S. Dhathathreyan, Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 72-78.
- [19] Chaojie Song, Chris Jensen Chua, Yanghua Tang, Jianlu Zhang, Jiujun Zhang, Jing Li, Keping Wang, Scott McDermid y Paul Kozak, Voltage jump during polarization of a PEM fuel cell operated at low relative humidities, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2802-2807.
- [20] A. A. Shah, G. S. Kim, W. Gervais, A. Young, K. Promislow, J. Li y S. Ye, The effects of water and microstructure on the performance of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 1251-1268.
- [21] Languang Lu, Minggao Ouyang, Haiyan Huang, Pucheng Pei y Fuyuan Yang, A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 306-314.
- [22] D. Candusso, F. Harel, A. De Bernardinis, X. François, M. C. Péra, D. Hissel, P. Schott, G. Coquery y J. M. Kauffmann, Characterisation and modelling of a 5 kW PEMFC for transportation applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1019-1030.
- [23] Zhi J. Mo, Xin J. Zhu, Ling Y. Wei y Guang Y. Cao, Parameter optimization for a PEMFC model with a hybrid genetic algorithm, *International Journal of Energy Research*, 30 (2006) 585-597.
- [24] J. M. Correa, F. A. Farret, L. N. Canha y M. G. Simoes, An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach, *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, 51 (2004) 1103-1112.
- [25] Michael W. Fowler, Ronald F. Mann, John C. Amphlett, Brant A. Peppley y Pierre R. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 274-283.
- [26] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley y P. R. Roberge, Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 173-180.

- [27] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y T. J. Harris, Performance Modeling of the Ballard-Mark-Iv Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell .1. Mechanistic Model Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 1-8.
- [28] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge y T. J. Harris, Performance Modeling of the Ballard-Mark-Iv Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell .2. Empirical-Model Development, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 9-15.
- [29] Sang K. Park y Song Y. Choe, Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 660-672.
- [30] J. M. Correa, F. A. Farret, V. A. Popov y M. G. Simoes, Sensitivity analysis of the modeling parameters used in Simulation of proton exchange membrane fuel cells, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 20 (2005) 211-218.
- [31] M. V. Moreira y G. E. da Silva, A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells, *Renewable Energy*, 34 (2009) 1734-1741.
- [32] Wei Wu y Che C. Pai, Control of a heat-integrated proton exchange membrane fuel cell system with methanol reforming, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 920-930.
- [33] Wei Wu y Che C. Pai, Modeling and Control of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell System with Alternative Fuel Sources, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 8999-9005.
- [34] C. Moisés Bautista Rodríguez, M.G. Araceli Rosas Paleta, J. Antonio Rivera Marquez, J. Roberto García de la Vega, Effect of a Rigid Gas Diffusion Media Applied as Distributor of Reagents in a PEMFC in Operation, Part II: Wet Gases, *International Journal of Electrochemical Science*, 5 (2010) 414-428
- [35] Yong Tang, Wei Yuan, Minqiang Pan, Zongtao Li, Guoqing Chen y Yong Li, Experimental investigation of dynamic performance and transient responses of a kW-class PEM fuel cell stack under various load changes, *Applied Energy*, 87 (2010) 1410-1417.
- [36] Junhyun Cho, Han S. Kim y Kyoungdoug Min, Transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell under various operating conditions, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 118-128.
- [37] Junhyun Cho, Taehun Ha, Jaeman Park, Han S. Kim, Kyoungdoug Min, Eunsook Lee y Jy Y. Jyoung, Analysis of transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell with a degraded gas diffusion layer, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6090-6098.
- [38] S. Kim, S. Shimpalee y J. W. Van Zee, The effect of reservoirs and fuel dilution on the dynamic behavior of a PEMFC, *Journal of Power Sources*, 137 (2004) 43-52.
- [39] Mahmoud M. Saleh, Takeoshi Okajima, Masahiko Hayase, Fusao Kitamura y Takeo Ohsaka, Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H<sub>2</sub>/air PEM fuel cell at different temperatures, *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 503-509.

- [40] Tatiana J. P. Freire y Ernesto R. Gonzalez, Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503 (2001) 57-68.
- [41] Fang B. Weng, Ay Su y Chun Y. Hsu, The study of the effect of gas stoichiometric flow rate on the channel flooding and performance in a transparent fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 666-676.

## **CAPÍTULO VI: Estudio del comportamiento de una pila de combustible mediante Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS)**

---



## CAPÍTULO VI. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS (EIS)

### 1. INTRODUCCIÓN

La técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS) es una herramienta ampliamente utilizada en el estudio de todo tipo de procesos electroquímicos, dispositivos semiconductores, procesos de corrosión y pilas de combustible. En el caso de las pilas de combustible, en concreto para las tipo PEM, ofrece información importante acerca de los fenómenos presentes en el interior de la celda, como puede ser la capacitancia de la doble capa, la resistencia protónica, la conductividad, etc [1].

La dificultad de analizar el interior de una celda PEM radica en la imposibilidad de colocar instrumentos de medición en su interior. La técnica EIS evita este tipo de complicaciones ya que no requiere de instrumentos en el interior de la celda.

Mediante esta técnica se aplica una pequeña perturbación de densidad de corriente o voltaje en AC de una amplitud y frecuencia conocida a la celda. La señal generada provoca un voltaje o una densidad de corriente de pequeña amplitud y la misma frecuencia [2, 3]. Las medidas de impedancia se realizan en un amplio rango de frecuencias. Este procedimiento tiene los siguientes fundamentos teóricos:

Si se aplica un potencial en AC,  $U(t)$ , sobre un potencial en DC,  $U_{DC}$ , en una celda, con amplitud  $A_{AC}$  y una frecuencia  $\omega$ .

$$U(t) = U_{DC} + A_{AC} \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (\text{VI.1})$$

Ante esta excitación, el sistema responde con una señal de corriente AC  $i(t)$ , que se define en términos de la diferencia de fase,  $\theta$ , entre el  $U(t)$  y la densidad de corriente medida  $i(t)$ .

$$i(t) = i_{DC} + i_{AC} \text{sen}(\omega \cdot t + \theta) \quad (\text{VI.2})$$

donde  $i_{DC}$  es la densidad de corriente correspondiente al potencial  $U_{DC}$  e  $i_{AC}$  la amplitud de la respuesta  $i(t)$ .

La impedancia del sistema  $Z(\omega)$  está definida como la relación del voltaje aplicado en el dominio de la frecuencia  $V(\omega)$  y la corriente medida en el dominio de la frecuencia  $i(\omega)$ .

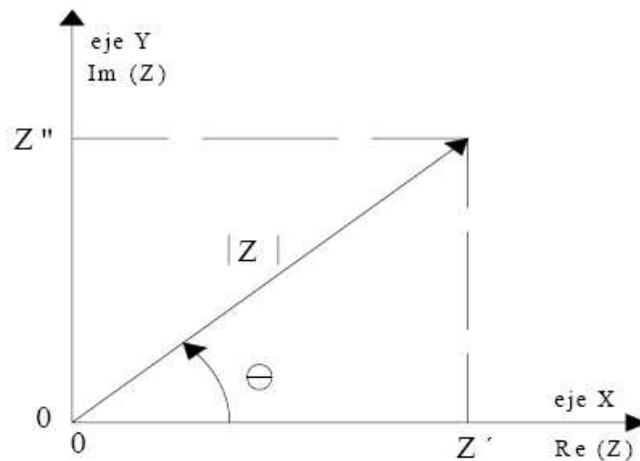
$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{i(\omega)} \quad (\text{VI.3})$$

Expresando la impedancia en términos de número complejo, donde  $j = \sqrt{-1}$ , se llega a la ecuación (VI.4) ó (VI.5), siendo  $Z'$  la parte real y  $Z''$  la parte imaginaria de la impedancia.

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z) \cdot j \quad (\text{VI.4})$$

$$Z(\omega) = Z' + Z'' \cdot j \quad (\text{VI.5})$$

El número complejo se representa sobre un sistema de coordenadas cartesianas, dibujando en el eje de la abcisa  $Z'$  y en el eje de las ordenadas  $Z''$ , tal como se puede observar en la Figura VI.1.



**Figura VI.1:** Representación de la impedancia  $Z$  en coordenadas rectangulares y polares.

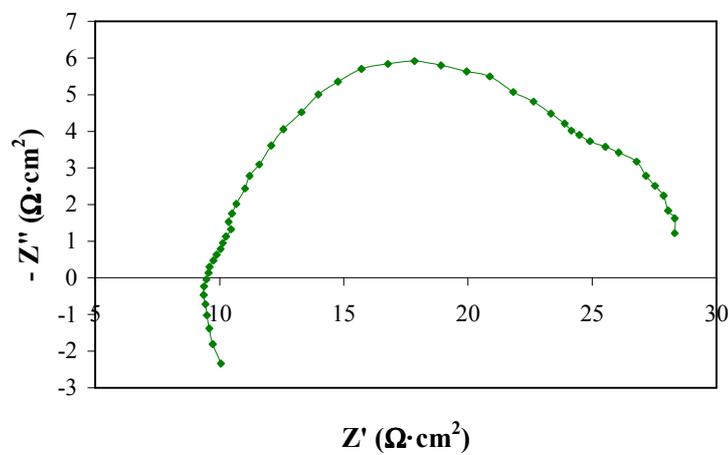
Donde la magnitud de la impedancia,  $|Z|$ , se puede expresar de la siguiente forma:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (\text{VI.6})$$

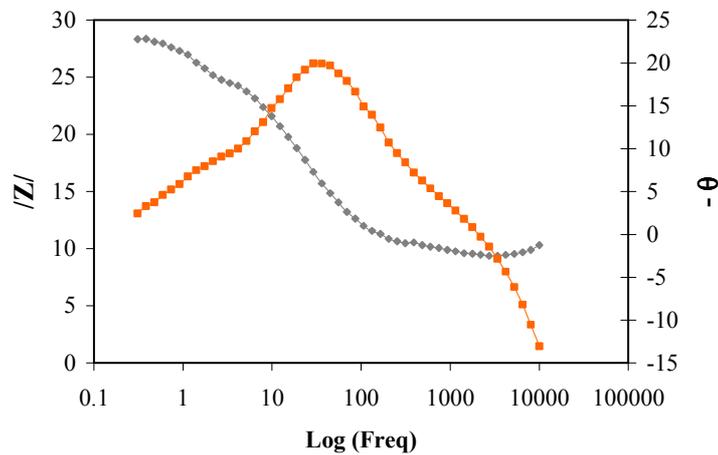
El ángulo de fase de la impedancia viene definido de la siguiente manera:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{VI.7})$$

Los datos de impedancia se representan de dos formas distintas: los diagramas de Nyquist o gráficos de Argand y los diagramas de Bode. En las Figuras VI.2 y VI.3 se muestran dos ejemplos de estos diagramas.



**Figura VI.2:** Diagrama de Nyquist.



**Figura VI.3:** Diagrama de Bode.

El diagrama de Nyquist representa la impedancia en el plano complejo, donde el eje de abscisas representa la parte real y el eje de ordenadas representa la parte imaginaria cambiada de signo. El diagrama de Bode consiste en dos gráficos: uno de ellos con la fase de la admitancia (la fase negativa de la impedancia) en el eje de ordenadas y el logaritmo de la frecuencia en el eje de

abcisas. El segundo gráfico representa el logaritmo de la magnitud de la impedancia en el eje de ordenadas y el logaritmo de la frecuencia en el eje de abcisas.

## 1.1. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE

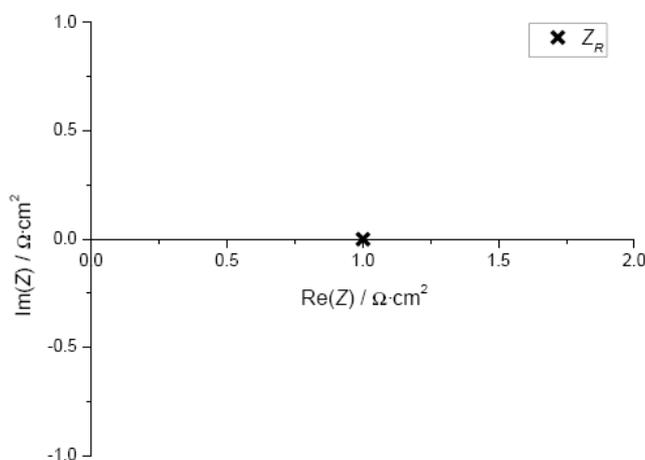
Uno de los aspectos más interesantes de la técnica EIS es poder realizar analogías con espectros de impedancia obtenidos a partir de un circuito eléctrico equivalente (CEE) que contiene elementos comunes, como resistencias, inductancias y capacitancias [3-8]. Los elementos de un circuito eléctrico pueden representar las propiedades físicas o fenómenos presentes en una pila de combustible tipo PEM. El circuito eléctrico que modele una pila de combustible debe tener una representación objetiva de los fenómenos involucrados [5-9], por tanto, una pila de combustible puede ser representada mediante muchas configuraciones de circuitos eléctricos. Los componentes básicos de un circuito eléctrico son el resistor, el inductor y el capacitor, y sus impedancias se expresan de la siguiente forma.

### 1.1.1. Resistor.

La impedancia de un resistor puro viene expresada por la ecuación (VI.8), donde  $R$  es el valor de la resistencia.

$$Z_R = R \quad (\text{VI.8})$$

El diagrama de Nyquist de un resistor puro es un simple punto en el eje real de abcisas, tal como se puede observar en la Figura VI.4.



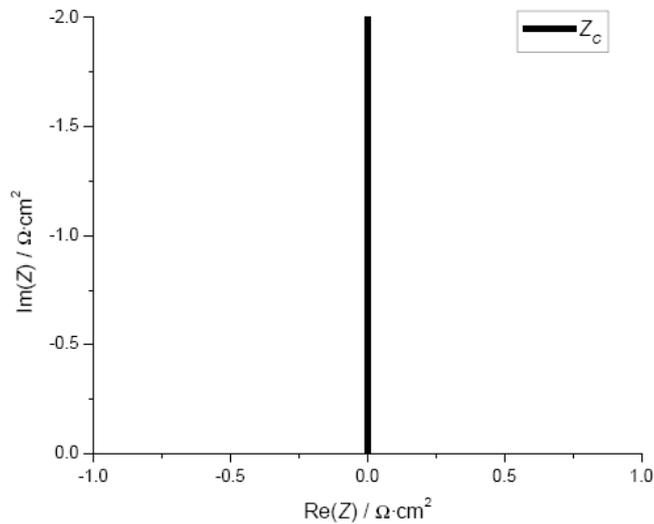
**Figura VI.4:** Diagrama de Nyquist de la impedancia de un resistor puro, ( $R = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

### 1.1.2. Capacitor

La impedancia de un capacitor puro viene expresada por la ecuación (VI.9), donde C es el valor de la capacitancia.

$$Z_C = (j \cdot \omega \cdot C)^{-1} \quad (\text{VI.9})$$

La impedancia de un capacitor puro solamente tiene parte imaginaria negativa, y su diagrama de Nyquist se puede ver en la Figura VI.5.



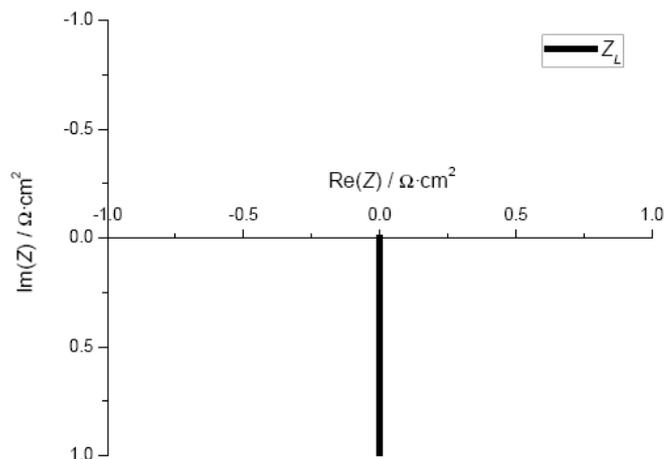
**Figura VI.5:** Diagrama de Nyquist de un capacitor puro.

### 1.1.3. Inductor

La impedancia de un inductor puro viene expresada por la ecuación (VI.10) donde L es el valor de la inductancia.

$$Z_L = j \cdot \omega \cdot L \quad (\text{VI.10})$$

El diagrama de Nyquist de un inductor solamente tiene parte imaginaria positiva, tal como se puede observar en la Figura VI.6.



**Figura VI.6:** Diagrama de Nyquist de un inductor puro.

#### 1.1.4. Elementos distribuidos

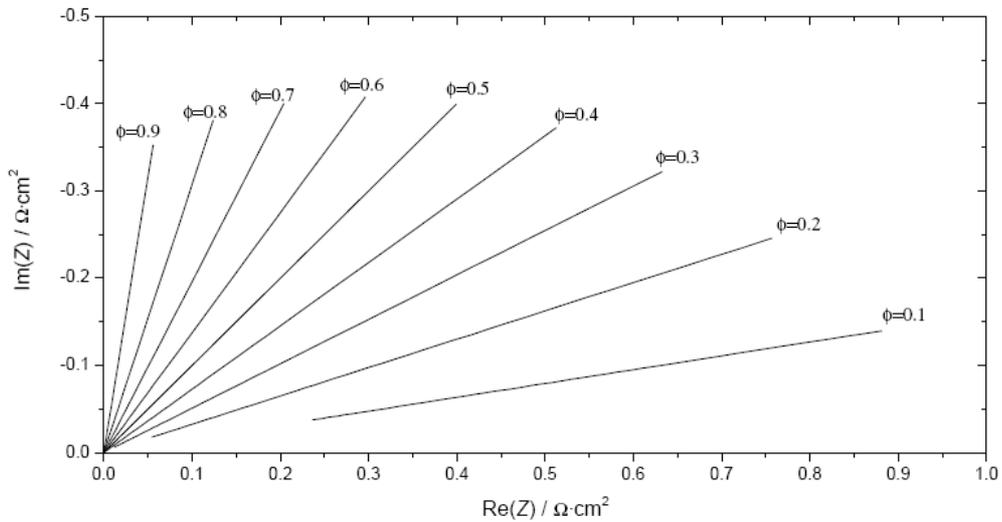
La combinación de un resistor, un capacitor y un inductor puro no son capaces de describir el comportamiento de todos los sistemas. Para modelar el comportamiento de los sistemas, se utilizan los elementos distribuidos. Hay dos tipos principales de elementos distribuidos: el elemento de fase constante (CPE) y la impedancia de Warburg.

##### 1.1.4.1. Elemento de fase constante (CPE)

La impedancia de un elemento de fase constante viene dada por la ecuación (VI.11) donde  $CPE_T$  y  $\varphi$  son parámetros del elemento de fase constante [2, 4, 10-13].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{[CPE_T \cdot (j \cdot \omega)^\varphi]} \quad (VI.11)$$

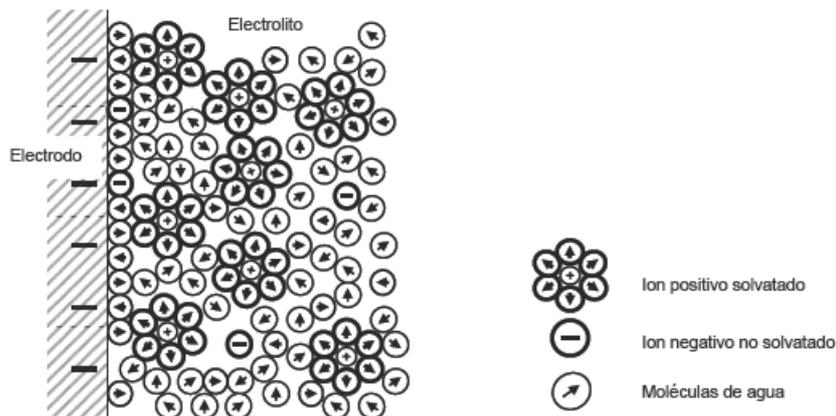
El CPE puede comportarse como un resistor puro ( $\varphi = 0$  y  $CPE_T = R^{-1}$ ), como un capacitor puro ( $\varphi = 1$  y  $CPE_T = C$ ) y como un inductor puro ( $\varphi = -1$  y  $CPE_T = L^{-1}$ ). El CPE también está relacionado con la impedancia de Warburg si  $\varphi = 0.5$ . En la Figura VI.7 se puede ver el diagrama de Nyquist del elemento de fase constante dependiendo del valor del exponente  $\varphi$ .



**Figura VI.7:** Diagrama de Nyquist de la impedancia del CPE en función del exponente  $\phi$ .

El motivo de utilizar la impedancia del CPE en lugar de la de un capacitor puro es que los electrodos son porosos, y la capacitancia debida a la doble capa se distribuye a lo largo de los poros de los electrodos.

El fenómeno de doble capa se produce en la interfase existente entre el electrodo y el electrolito y se debe a dos efectos: la difusión y las reacciones entre los electrones y los iones del electrolito, de tal modo que se produce una acumulación de cargas que conlleva una diferencia de potencial, contribuyendo así a las pérdidas por activación [14]. En la Figura VI.8 se puede observar la representación esquemática de la estructura de la doble capa. En esta interfase, el electrodo está constituido por iones de la red cristalina y electrones libres. Cuando el electrodo se carga con un exceso de electrones, “la primera fila” de iones negativos próxima al electrodo es ocupada por moléculas de agua [15].



**Figura VI.8:** Estructura de la doble capa.

Este efecto es el responsable del carácter capacitivo de la pila de combustible. Se trata de una influencia positiva, ya que supone la amortiguación de variaciones de voltaje ante cambios bruscos en la densidad de corriente [16].

Los valores de la capacitancia de la doble capa se pueden calcular a partir de las constantes obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales al CEE, a partir de la siguiente ecuación [5, 17-19]:

$$C_{dl} = \left[ CPE_T \cdot (R_m^{-1} + R_{ic}^{-1})^{\varphi-1} \right]^{1/\varphi} \quad (VI.12)$$

#### 1.1.4.2. Impedancia de Warburg

La impedancia de Warburg se utiliza para modelar los procesos de difusión que tienen lugar en los electrodos. En general, el efecto de la difusión de las especies viene expresada por la ecuación (VI.13), [2, 4, 10-13, 20].

$$Z_W = R_{tm} \cdot \left[ \frac{\tan(T_W \cdot j \cdot \omega)^\varphi}{(j \cdot \omega \cdot T_W)^\varphi} \right] \quad (VI.13)$$

donde  $R_{tm}$  es la resistencia a los procesos de difusión y transferencia de materia,  $\varphi = 0.5$  y  $T_W$  es un parámetro de Warburg que viene expresado por la ecuación (VI.14) donde  $\delta$  es la longitud de la capa límite de difusión y  $D_a$  es el coeficiente de difusión de la especie.

$$T_W = \frac{\delta^2}{D_a} \quad (VI.14)$$

La impedancia de Warburg se comporta como un resistor a bajas frecuencias y forma un ángulo de 45° a altas frecuencias. Para un difusor puro el valor de  $\varphi$  es 0.5, pero en algunos casos es un parámetro de ajuste.

## 1.2. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Es habitual representar el comportamiento de una pila de combustible tipo PEM mediante circuitos eléctricos Randles, donde de manera simétrica e independiente se representa la contribución de la impedancia del ánodo, del cátodo y de la membrana. La capacitancia de la doble capa se representa mediante elementos CPE, tanto en el ánodo como el cátodo. La resistencia de polarización o de transferencia de carga se representa por un resistor puro tanto para el ánodo como para el cátodo [7, 21-23]. En la Figura VI.9 se representa como sería un circuito equivalente de una pila de combustible tipo PEM.

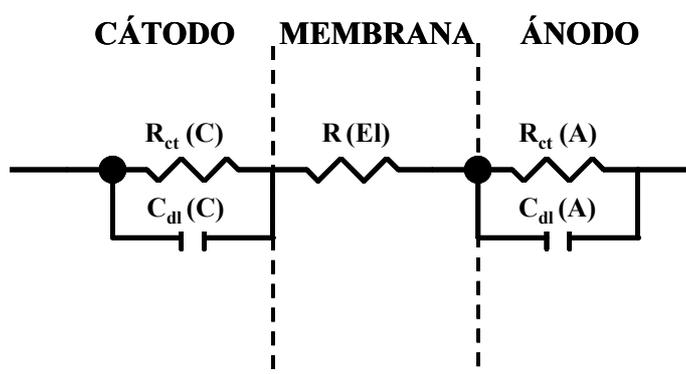


Figura VI.9: Circuito equivalente para una pila de combustible tipo PEM.

En la literatura se encuentran algunos modelos basados en circuitos eléctricos para modelar una pila de combustible formada por varias celdas o una sola celda individual. En la Figura VI.10 se pueden ver algunos ejemplos.

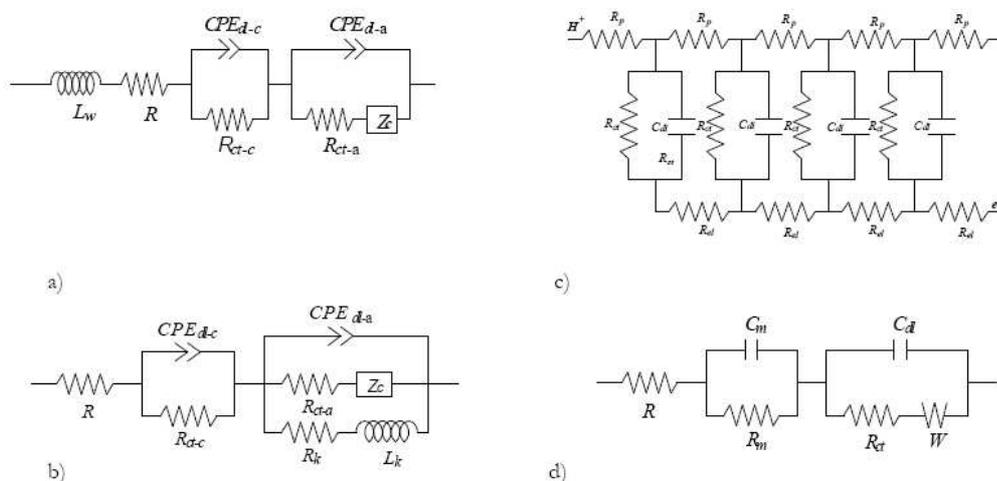
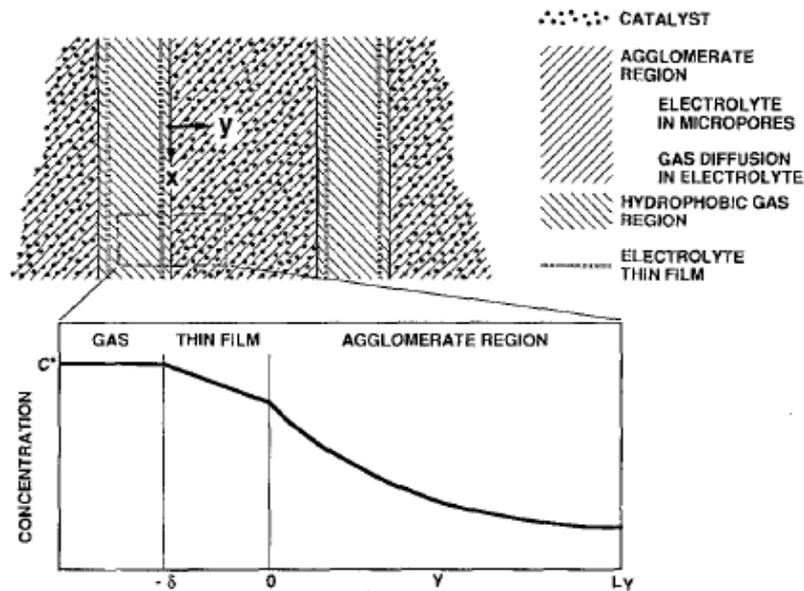


Figura VI.10: Circuitos eléctricos equivalentes, a) y b) para una pila de combustible tipo PEM completa, c) para una celda individual y d) para una pila de combustible tipo PEM completa con procesos difusivos.

El circuito presentado en la Figura VI.10 (a) describe la impedancia de la celda durante la presencia de monóxido de carbono en el ánodo. Esto se presenta cuando el hidrógeno se obtiene de combustibles reformados, como gas natural. En este caso el hidrógeno obtenido contiene pequeñas cantidades de monóxido de carbono, por lo tanto, no se produce una buena adsorción del reactivo en la capa catalítica. Este circuito, además, contiene elementos para modelar la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa en los electrodos. El modelo de la Figura VI.10 (b) contiene una resistencia en serie con una bobina en el circuito que representa al ánodo con la finalidad de modelar la adsorción del hidrógeno en la capa catalítica. La Figura VI.10 (c) representa un circuito equivalente de una línea de transmisión para modelar la conductividad protónica y electrónica en la capa catalítica. Este circuito también es utilizado para el análisis de la capa catalítica en los electrodos de celdas de combustible tipo PEM. Finalmente, el circuito de la Figura VI.10 (d) utiliza una impedancia de Warburg que modela procesos de difusión en los electrodos.

## **2. MODELIZACIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM MEDIANTE EIS**

Los espectros de impedancias obtenidos para el sistema  $H_2/O_2$  en pilas de combustible tipo PEM vienen determinados principalmente por el cátodo, ya que es el principal contribuyente a las pérdidas de potencial. Además, la difusión del gas a través de los electrodos porosos también influye en la respuesta de impedancia del cátodo. Los procesos de difusión que tienen lugar en los electrodos se explican a través del modelo llamado “*flooded agglomerated model*” [14, 24, 25]. Según este modelo la capa del catalizador del cátodo se encuentra sobre un substrato eléctricamente inerte sobre el cual se distribuye el catalizador en forma de aglomeraciones de un cierto espesor, que a su vez se encuentran cubiertas por el exterior con una capa fina de electrolito. Las aglomeraciones están intercaladas en las partes hidrofóbicas de los canales donde el oxidante llega a la película delgada de la superficie de los poros inundados, se disuelve y se difunde a las partículas del catalizador, donde tiene lugar la reacción. El efecto de las partículas aglomeradas aparece debido a que el oxígeno se difunde en los poros hidrofóbicos que se encuentran abiertos y se agota progresivamente dando lugar a un gradiente de concentración a lo largo del poro, tal como se muestra en la Figura VI.11



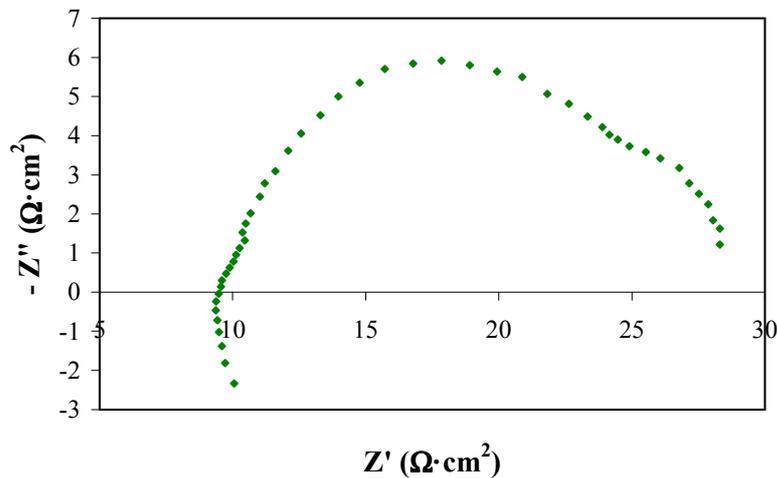
**Figura VI.11:** Esquema de la estructura de un electrodo con región de macroporos, capa fina y región de microporos aglomerados con el perfil esperado de concentración de reactivo.

Los efectos de la capa fina de difusión son consecuencia de la aparición de un gradiente de concentración en la capa del electrolito que cubre los poros. Este modelo ha sido utilizado por numerosos autores para la interpretación del comportamiento del estado estacionario [26-28].

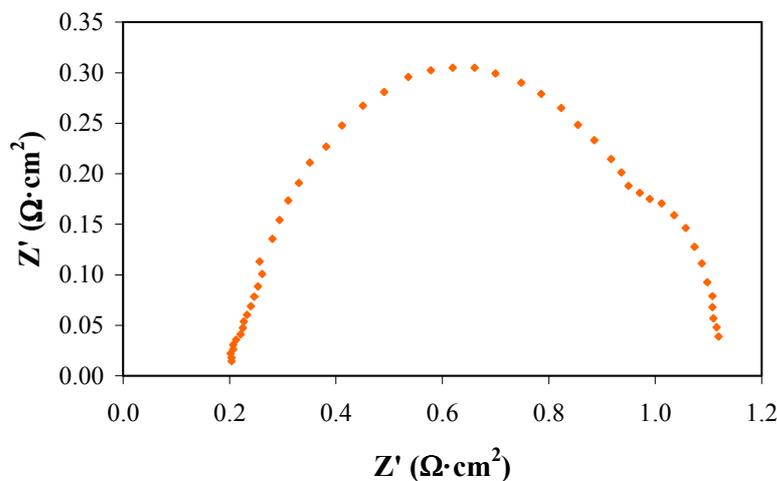
De acuerdo con este modelo, el espectro de impedancias obtenido para la difusión de los gases en el cátodo debe presentar tres arcos o bucles [14, 24]. El primero aparece a altas frecuencias y es debido al fenómeno de la doble capa, el arco que aparece a frecuencias intermedias es debido a las aglomeraciones dinámicas y un tercer arco, a bajas frecuencias, que aparece como consecuencia de la difusión del oxígeno a través de la capa fina de difusión. Sin embargo, en la práctica, es difícil que aparezcan estos tres arcos, probablemente debido a la superposición de las constantes de tiempo de los tres procesos. Generalmente, en los estudios de impedancias, solamente aparece el primer arco a altas frecuencias y un arco pequeño a bajas frecuencias debido a la contribución de la transferencia de materia y a los fenómenos de difusión del oxígeno. El arco que aparece a bajas frecuencias es interesante porque proporciona información de los procesos de difusión, que son una parte muy importante en la resistencia total de la pila de combustible. Sin embargo, el origen de este arco no es claro, ya que puede ser debido a velocidades lentas de difusión del oxígeno [14, 29], al fenómeno de “*back-difusión*” del agua que tiene lugar en la membrana [14, 30] o a la difusión del agua en la capa del catalizador [14, 23].

En la Figura VI.12, se presenta el diagrama de Nyquist de la pila de combustible y de una celda individual para una densidad de corriente de  $0.0862 \text{ A/cm}^2$ , unas temperaturas de operación y de humidificación de  $50^\circ\text{C}$  y un caudal de oxígeno de  $10 \text{ L/min}$  en modo *dead-end*.

(a) Pila de combustible.



(b) Celda individual.



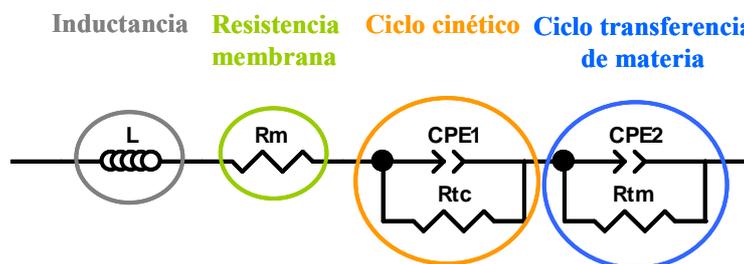
**Figura VI.12:** Diagramas de Nyquist.

En las Figuras VI.12 (a) y VI.12 (b) se puede observar que la impedancia de la pila de combustible es mayor que la obtenida para la celda individual. También se puede observar que el diagrama de Nyquist de la pila de combustible presenta valores negativos que no aparecen en el de la celda individual. Estos valores negativos corresponden a la inductancia de los cables que están conectados a la pila de combustible, y tal como se comentará posteriormente, estará presente en el circuito eléctrico al que se han ajustado los espectros de impedancia obtenidos [11]. La inductancia aparece como consecuencia de los campos magnéticos que se forman a

partir de los diferentes equipos que están conectados a la pila de combustible formando un arco inductivo a altas frecuencias. Este arco también puede aparecer debido a un movimiento en los cables o mal contacto entre los diferentes componentes [1].

Además, en los dos diagramas de Nyquist se observan dos arcos, uno a altas frecuencias y un segundo a bajas frecuencias. El primer arco es el llamado arco cinético y representa la capacitancia de la doble capa, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia óhmica. El segundo arco refleja la impedancia debida a las limitaciones por transferencia de materia. Los valores de impedancia se deben fundamentalmente a la polarización catódica, ya que como se ha comentado anteriormente, la reacción de reducción del oxígeno es la que limita el proceso, mientras que la polarización anódica no se tiene en cuenta [12].

Los espectros de impedancia mostrados en la Figura VI.12 sugieren un sistema con dos constantes de tiempo y pueden ajustarse mediante dos modelos diferentes. El primer modelo (Modelo 1) que se representa en la Figura VI.13 para la pila de combustible y en la Figura VI.14 para la celda individual, está formado por dos circuitos R-CPE en serie, cada uno de estos circuitos está formado a su vez por un CPE y una resistencia en paralelo. El primer R-CPE que aparece se encuentra relacionado con el ciclo cinético y el segundo R-CPE corresponde con el arco formado por los fenómenos de transferencia de materia y procesos de difusión. En el caso de la pila de combustible, a estos componentes se le añade una inductancia, ya que aparecen valores de impedancia negativos, tal como se muestra en la Figura VI.12 (a) debido al acoplamiento de los cables del sistema [2, 4, 10-12, 31].



**Figura VI.13:** Modelo 1 propuesto para la pila de combustible.

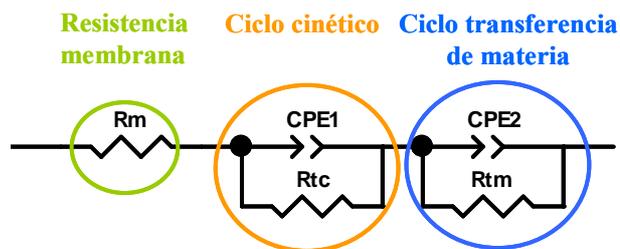


Figura VI.14: Modelo 1 propuesto para la celda individual.

En los CEE propuestos en el Modelo 1 para la pila de combustible y para las celdas individuales,  $R_m$  es la resistencia óhmica y su valor viene dado por la intersección de la impedancia a altas frecuencias con el eje x del diagrama de Nyquist. CPE1 está relacionado con la capacitancia de la doble capa y  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga, CPE2 corresponde a procesos de difusión en la zona de bajas frecuencias y  $R_{tm}$  es la resistencia a la transferencia de materia. Un valor aproximado de las resistencias se puede obtener tal como se indica en la Figura VI.15 [14, 32].

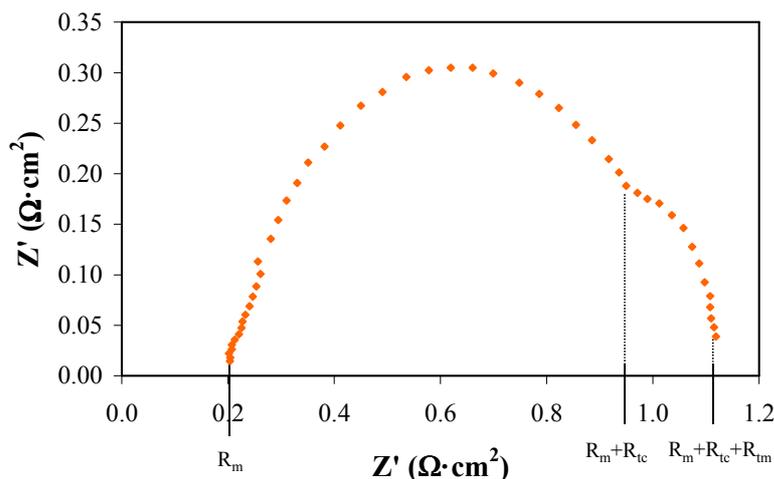


Figura VI.15: Obtención de las resistencias a partir de un espectro de impedancias.

El segundo modelo (Modelo 2) se representa en la Figura VI.16 para la pila de combustible y en la Figura VI.17 para las celdas individuales. En este modelo, los CEE están formados por un circuito R-CPE que corresponde con el ciclo cinético, la resistencia óhmica y una impedancia de Warburg,  $Ws$ , que representa los fenómenos de transferencia de materia y difusión [13, 20, 31, 32], además, al igual que ocurría en el Modelo 1 propuesto para la pila de combustible aparece una inductancia.

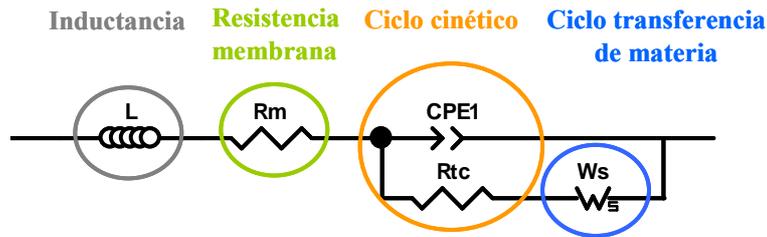


Figura VI.16: Modelo 2 propuesto para la pila de combustible.

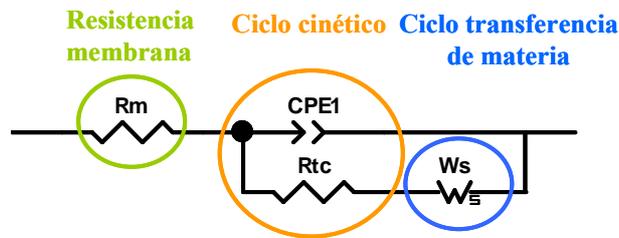


Figura VI.17: Modelo 2 propuesto para una celda individual.

En la Figura VI.18, se representan los datos experimentales de los espectros de impedancias obtenidos a una densidad de corriente de  $0.0862 \text{ A/cm}^2$ , para una temperatura de operación y de humidificación de  $50^\circ\text{C}$ , un coeficiente estequiométrico del aire de 5, operando en modo ánodo cerrado, junto con el ajuste obtenido con los dos modelos para la pila de combustible y para una celda individual. En dichas figuras se observa que tanto con el modelo formado por dos capacitancias en serie como con el circuito que presenta la impedancia de Warburg se obtienen buenos resultados en el ajuste de los datos experimentales.

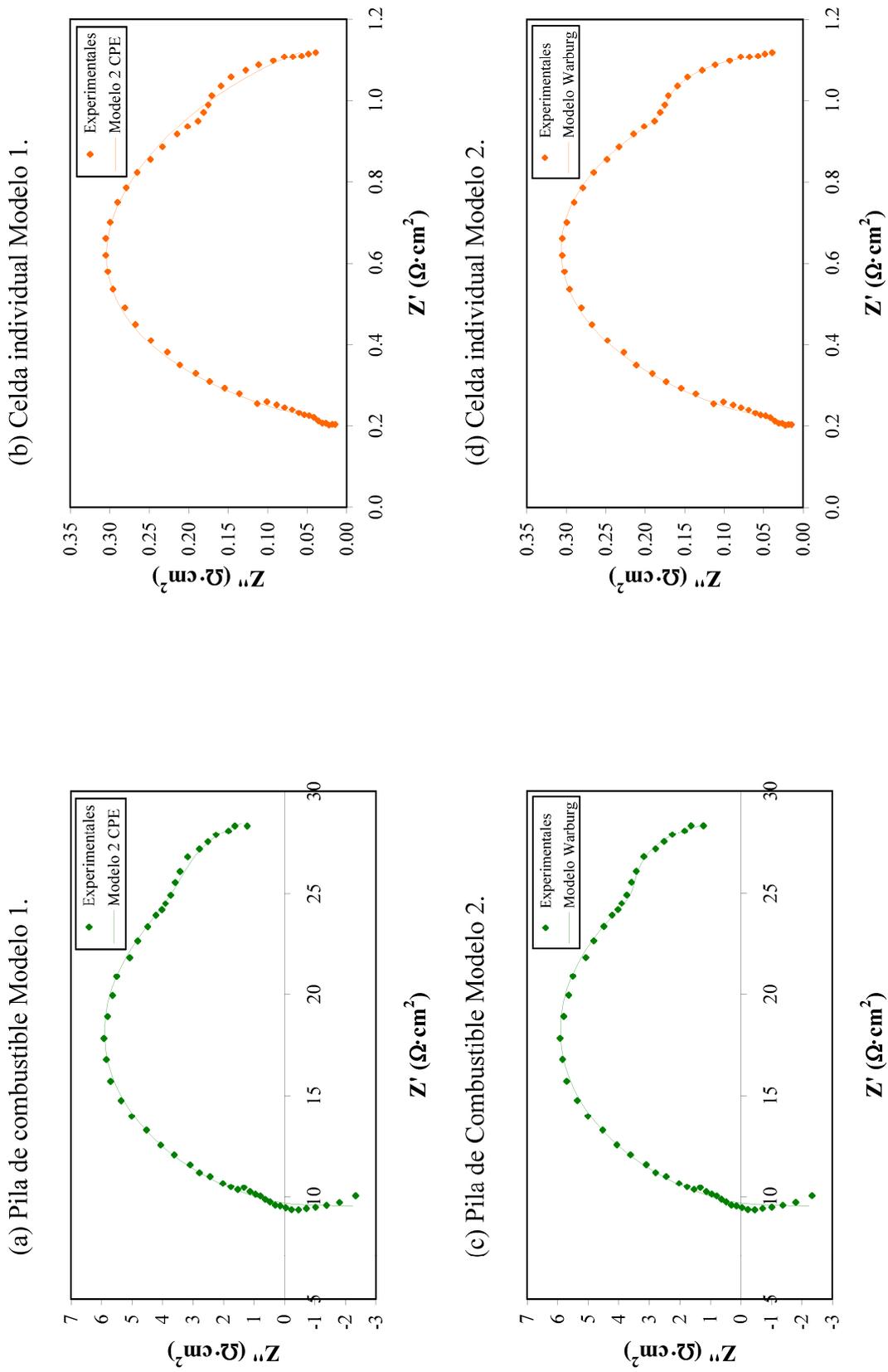


Figura VI.18: Ajuste de los espectros de impedancias a los dos Modelos propuestos.

El ajuste de los datos experimentales a los modelos propuestos se ha realizado utilizando el programa informático Zview 3.2, el cual proporciona el valor de los parámetros que forman el circuito. También proporciona el error obtenido al obtener cada parámetro, así como un error global del modelo, el cual viene representado por  $\chi^2$ .

En las Tablas VI.1 y VI.2, se recogen los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a los dos modelos para la pila de combustible y para una celda individual.

**Tabla VI.1:** Parámetros y errores obtenidos del ajuste de los espectros de impedancias de la pila de combustible a los dos modelos.

Modelo 1			Modelo 2		
Parámetro	Valor	Error (%)	Parámetro	Valor	Error (%)
$L$ ( $H \cdot cm^2$ )	$5.3 \cdot 10^{-5}$	3.032	$L$ ( $H \cdot cm^2$ )	$5.15 \cdot 10^{-5}$	2.315
$R_m$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	13.76	0.631	$R_m$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	13.92	0.287
$CPE_1-T$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi_1</math></sup>	0.010	12.255	$CPE-T$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi</math></sup>	0.0016	4.764
$\phi_1$	0.535	8.574	$\phi$	0.714	1.128
$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	16.68	37.868	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	20.9	1.722
$CPE_2-T$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi_2</math></sup>	0.001	49.741	$R_{tm}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	2.932	12.668
$\phi_2$	0.842	5.774	$T_w$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi_w</math></sup>	0.284	7.446
$R_{tm}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	9.176	19.276	$\phi_w$	0.639	6.154
$\chi^2$	$9.6 \cdot 10^{-4}$		$\chi^2$	$6.58 \cdot 10^{-4}$	

**Tabla VI.2:** Parámetros y errores obtenidos del ajuste de los espectros de impedancias de una celda individual a los dos modelos.

Modelo 1			Modelo 2		
Parámetro	Valor	Error (%)	Parámetro	Valor	Error (%)
$R_m$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	0.198	0.935	$R_m$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	0.202	0.531
$CPE_1-T$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi_1</math></sup>	0.127	8.035	$CPE-T$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi</math></sup>	0.031	3.429
$\phi_1$	0.658	7.411	$\phi$	0.794	0.738
$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	0.640	43.552	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	0.844	1.336
$CPE_2-T$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi_2</math></sup>	0.031	46.906	$R_{tm}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	0.080	15.107
$\phi_2$	0.931	4.461	$T_w$ ( $F/cm^2$ ) <sup><math>\phi_w</math></sup>	0.227	8.947
$R_{tm}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	0.321	21.002	$\phi_w$	0.663	7.240
$\chi^2$	$8.8 \cdot 10^{-4}$		$\chi^2$	$7.57 \cdot 10^{-4}$	

Los valores de los parámetros que componen los CEE propuestos son similares, independientemente del modelo utilizado tanto en la celda individual como en la pila de combustible. Sobre todo los parámetros que modelan el arco cinético correspondiente a altas frecuencias, como son  $R_m$ ,  $R_{tc}$ , CPE1-T,  $\phi_1$  y L en el caso de la pila de combustible. Los valores de los parámetros que modelan la zona de transferencia de materia  $R_{tm}$ , CPE2-T,  $\phi_2$ ,  $T_w$  y  $\phi_w$  difieren entre ellos dependiendo del modelo utilizado, pero los errores con los que se determinan los parámetros que componen los CEE propuestos son mayores en el Modelo 1 que en el Modelo 2, tanto para la celda individual como para la pila de combustible. Esto implica que el Modelo 2 es más preciso para determinar dichos parámetros. Además, también se observa que el valor de  $\chi^2$  es mayor en el Modelo 1 que en el 2, tanto en la celda individual como en la pila de combustible. Por tanto, se puede concluir que el Modelo 2 se ajusta mejor a los datos experimentales y, por tanto, será este modelo el que se utilice para el ajuste de los espectros de impedancias.

Una vez seleccionado el modelo que se utilizará en el ajuste de los espectros de impedancias, se estudia como influyen las condiciones de operación sobre los espectros de impedancias y sobre los parámetros característicos de los circuitos equivalentes utilizados.

### **3. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA SOBRE LOS ESPECTROS DE IMPEDANCIAS**

Tal como ya se ha estudiado en los capítulos anteriores, el funcionamiento de la pila de combustible varía con la zona de la curva de polarización. Por tanto, cabe esperar que estas diferencias también puedan ser observadas mediante la técnica de espectroscopía de impedancias. En este apartado se estudia el comportamiento de la pila de combustible mediante la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas en las tres zonas de la curva de polarización, a  $0.0862 \text{ A/cm}^2$  para la zona de control por activación, a  $0.1724 \text{ A/cm}^2$  para la zona de control por caída óhmica y a  $0.2586 \text{ A/cm}^2$  para la zona de control por transferencia de materia. Se ha operado en modo *dead-end* con un coeficiente estequiométrico del aire de 5, a dos temperaturas de humidificación de  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$  y cuatro temperaturas de operación de  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$ . Los caudales utilizados para cada densidad de corriente se presentan en la Tabla VI.3. El estudio se ha llevado a cabo para la pila de combustible y para una celda individual, la celda10, que está situada en el centro de la pila de combustible.

**Tabla VI.3:** Caudales de aire y densidad de corriente utilizados para el estudio del comportamiento de la pila de combustible mediante EIS.

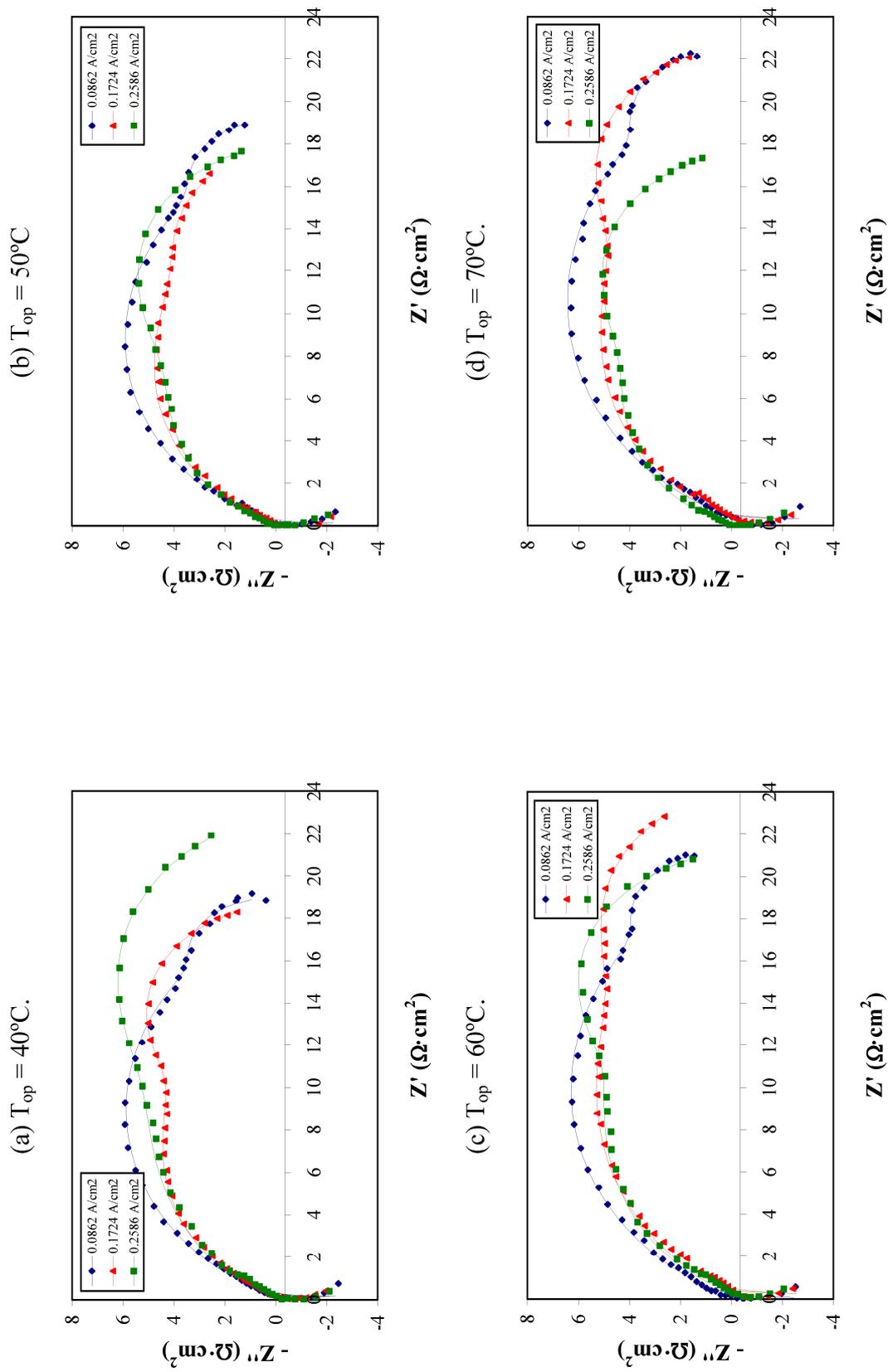
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	Caudal aire (L/min)
0.0862	10
0.1724	16.58
0.2586	24.87

Los espectros de impedancias que se representan a continuación han sido normalizados a fin de poder observar mejor la influencia de las condiciones de trabajo en los resultados obtenidos. Esta normalización se ha realizado restando el valor de la resistencia óhmica obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales al CEE. De este modo todos los espectros de impedancias comienzan en el mismo punto.

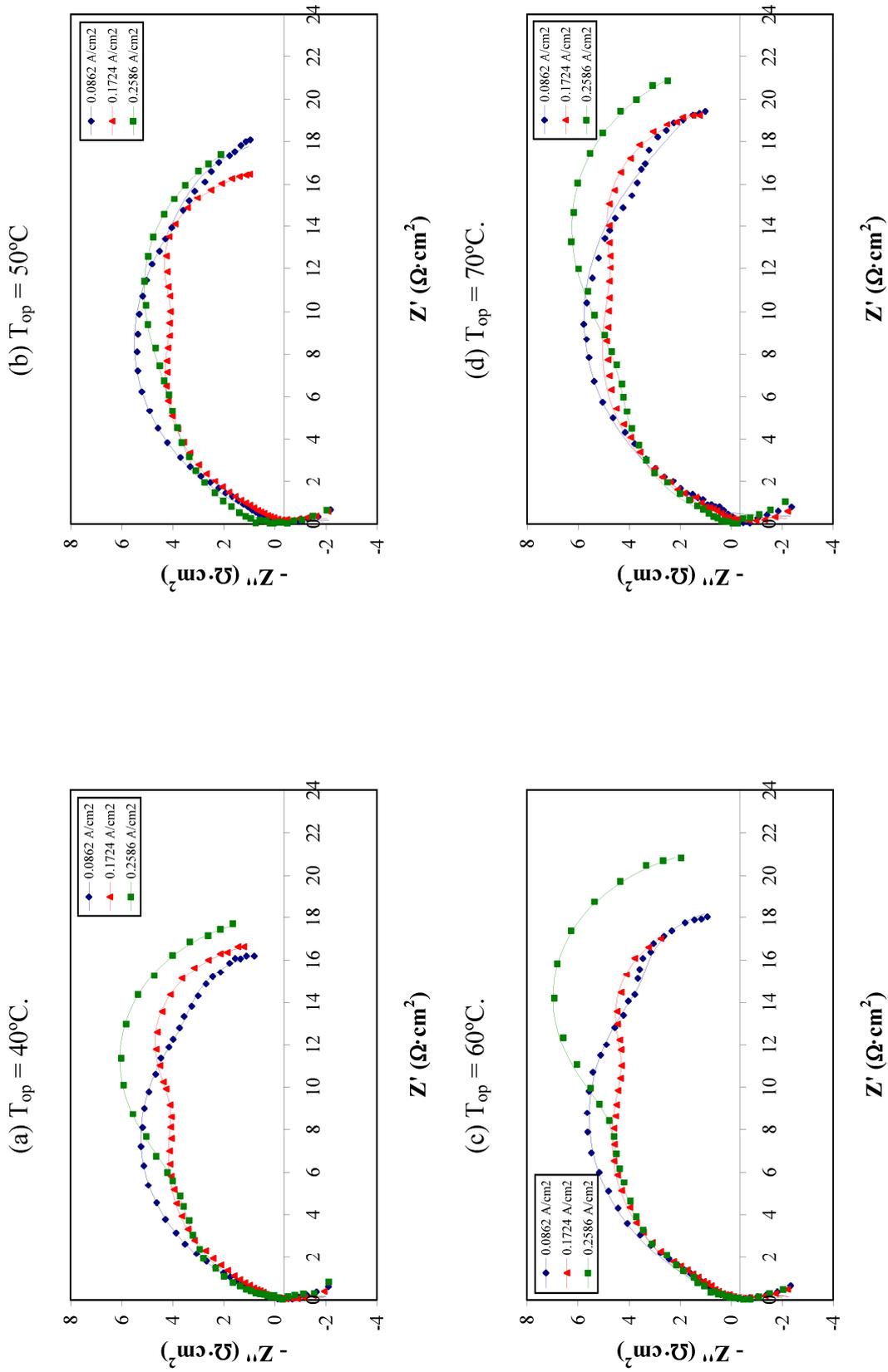
### 3.1. PILA DE COMBUSTIBLE

En las Figuras VI.19 y VI.20 se representa el efecto de la densidad de corriente sobre los espectros de impedancias para las temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C y las temperaturas de humidificación de 50°C, Figura VI.19, y 60°C, Figura VI.20. En dichas figuras también se representa el ajuste al CEE del Modelo 2 de la pila de combustible mediante una línea.

En todas las figuras se observa que a la menor densidad de corriente de 0.0862 A/cm<sup>2</sup>, el arco de altas frecuencias, relacionado con la cinética es de mayor amplitud que el arco que aparece a bajas frecuencias. A la mayor densidad de corriente de 0.2586 A/cm<sup>2</sup> ocurre lo contrario, el arco de mayor amplitud es el que aparece a bajas frecuencias y está relacionado con las limitaciones de transferencia de materia. A la densidad de corriente intermedia 0.1724 A/cm<sup>2</sup> los dos arcos tienen prácticamente la misma amplitud. A bajas densidades de corriente la reacción se encuentra controlada por la cinética de reducción del oxígeno, de ahí que el arco que aparece a altas frecuencias tenga mayor amplitud a bajas densidades de corriente. Conforme aumenta la densidad de corriente es la transferencia de materia la que controla la reacción y aumenta la amplitud del arco que aparece a bajas frecuencias.



**Figura VI.19:** Espectros de impedancias de la pila de combustible a diferentes densidades de corriente para una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación.

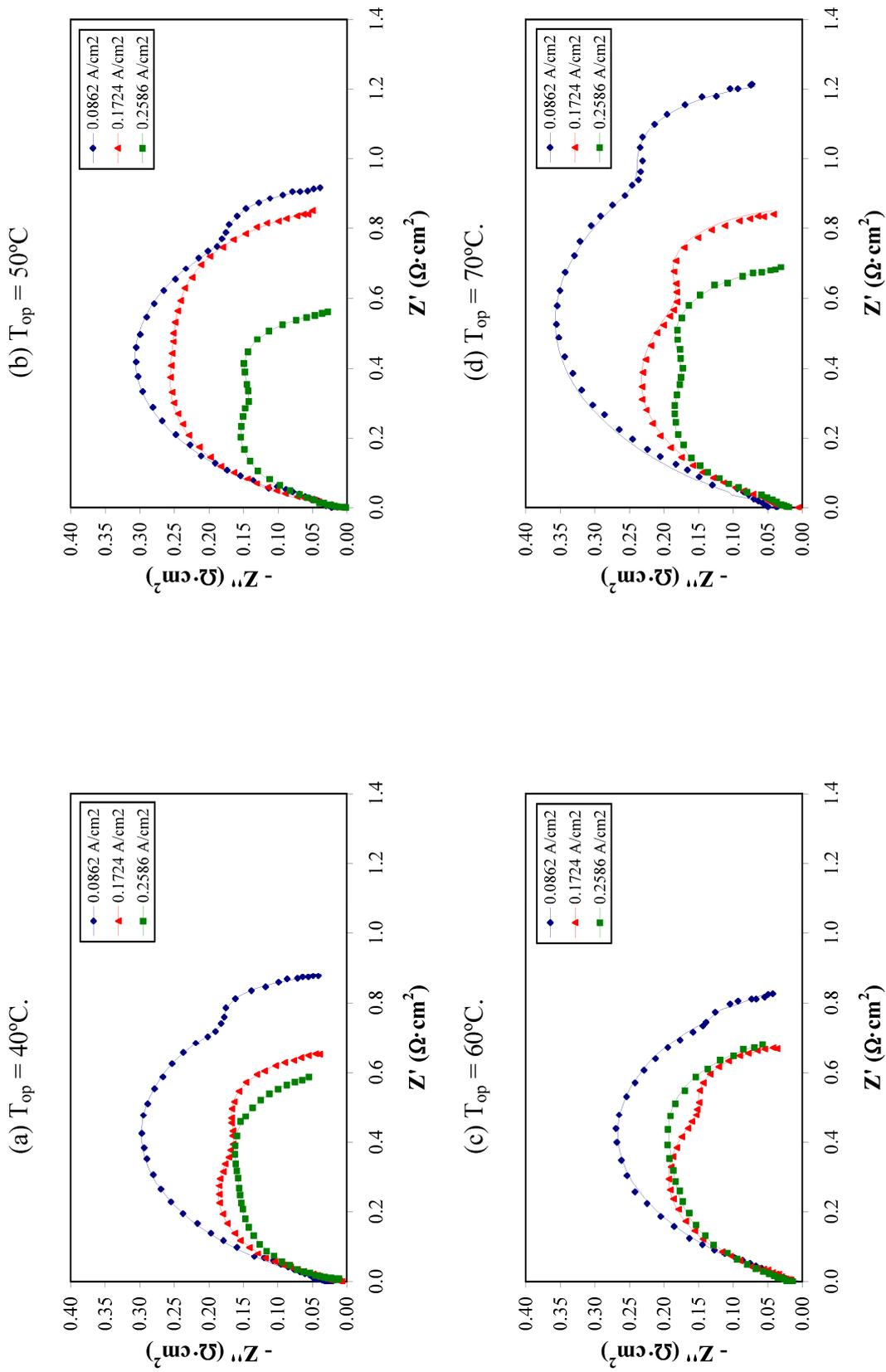


**Figura VI.20:** Espectros de impedancias de la pila de combustible a diferentes densidades de corriente para una temperatura de humidificación de 60°C y diferentes temperaturas de operación.

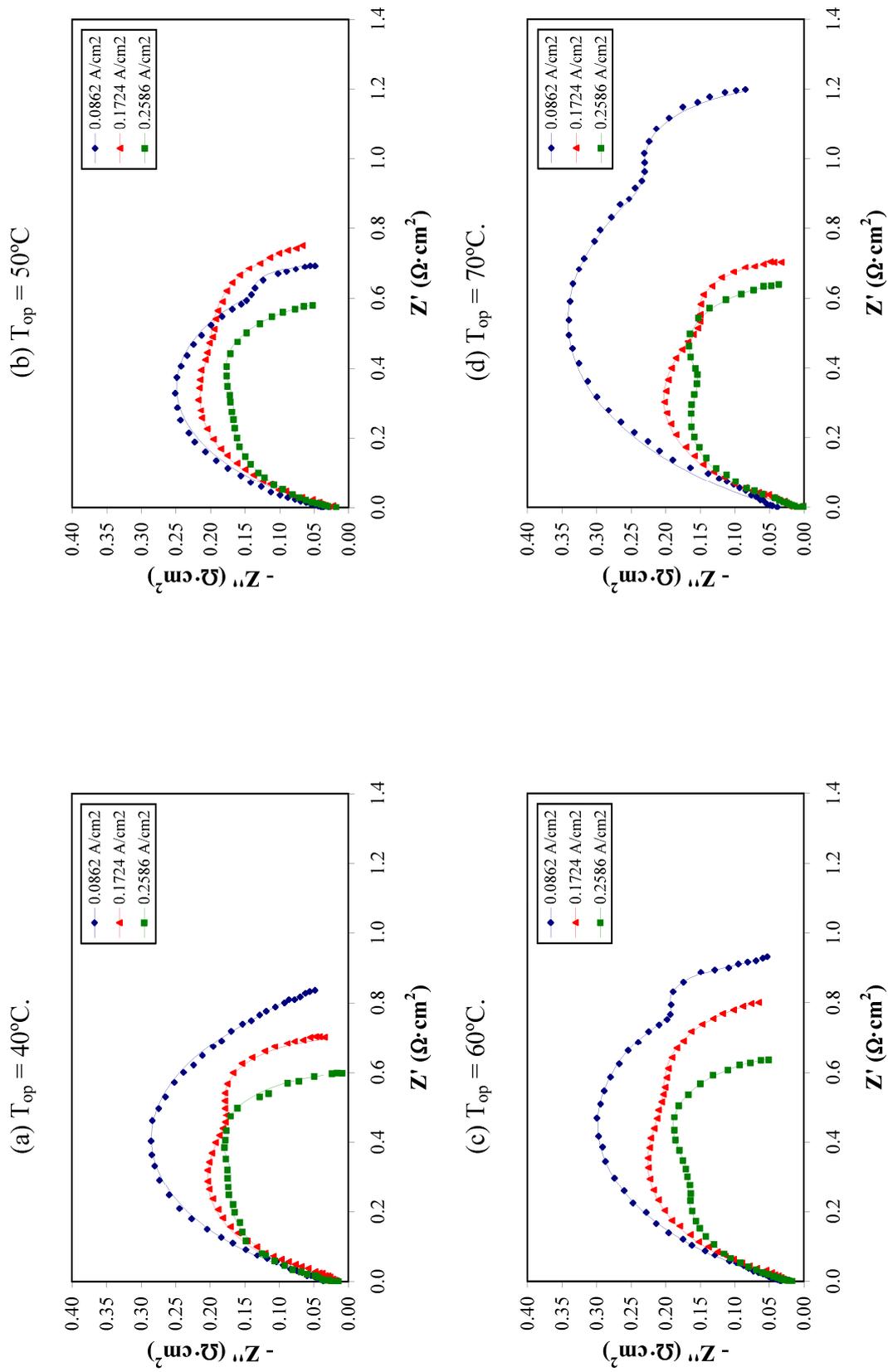
### 3.2. CELDAS INDIVIDUALES

La densidad de corriente de corriente aplicada también influye en el comportamiento del espectro de impedancia de las celdas individuales. En la Figura VI.21 se representa los espectros de impedancia obtenidos para la celda 10 en función de la densidad de corriente a una temperatura de humidificación de 50°C y las temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. Se ha seleccionado la celda 10, ya que se encuentra en una posición intermedia de la pila de combustible. Las experiencias se han llevado a cabo en modo *dead-end* y los caudales de aire correspondientes a cada densidad de corriente se recogen en la Tabla VI.3. Los datos experimentales se han ajustado al CEE del Modelo 2. En la Figura VI.22 se representan los espectros de impedancias para una temperatura de humidificación de 60°C manteniendo los demás parámetros en las mismas condiciones de la Figura VI.21.

En las Figuras VI.21 y VI.22 se observa cómo al aumentar la densidad de corriente disminuye el diámetro de los arcos de impedancia en la mayoría de los casos. También se puede observar que el arco cinético que se obtiene a altas frecuencias disminuye conforme aumenta la densidad de corriente, mientras que el arco a bajas frecuencias relacionado con la resistencia a la transferencia de materia aumenta al aumentar la densidad de corriente, tal como ocurría con la pila de combustible. Conforme aumenta la densidad de corriente, la reacción de reducción del oxígeno se produce de forma más rápida, lo cual hace que la resistencia a la transferencia de carga de la celda individual disminuya gradualmente. Por otro lado, al aumentar la densidad de corriente pueden llegar a producirse limitaciones a la transferencia de materia, lo que implica un aumento de la resistencia a la transferencia de materia y, por tanto aumenta la amplitud del arco a bajas frecuencias.



**Figura VI.21:** Espectros de impedancia de una celda individual a diferentes densidades de corriente para una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación.



**Figura VI.22:** Espectros de impedancia de una celda individual a diferentes densidades de corriente para una temperatura de humidificación de 60°C y diferentes temperaturas de operación.

### **3.3. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS**

A partir del ajuste de los espectros de impedancias al circuito eléctrico equivalente del Modelo 2, se han obtenido los parámetros cinéticos del modelo para la pila de combustible y para la celda individual. A continuación, se analizan las resistencias características del sistema, la resistencia óhmica que está formada en su mayor parte por la resistencia de la membrana,  $R_m$ , la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$  y la resistencia a la transferencia de materia,  $R_{tm}$ .

#### ***3.3.1. Pila de combustible***

El valor de los parámetros cinéticos de la pila de combustible según el circuito eléctrico equivalente del Modelo 2 se presentan en la Tabla VI.4 para una temperatura de humidificación de 50°C y en la Tabla VI.5 para una temperatura de humidificación de 60°C, donde también aparece el valor de la capacitancia de doble capa que ha sido calculada a partir de la ecuación (VI.12).

**Tabla VI.4:** Parámetros cinéticos de la pila de combustible según el circuito equivalente del Modelo 2 para una temperatura de humidificación de 50°C

<b>T<sub>op</sub> = 40°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	3.96·10 <sup>-5</sup>	9.723	17.36	1.738·10 <sup>-3</sup>	0.752	1.735	2.461·10 <sup>-1</sup>	0.6732	3.920·10 <sup>-4</sup>
0.1724	3.25·10 <sup>-5</sup>	7.317	11.72	2.114·10 <sup>-3</sup>	0.763	6.861	2.316·10 <sup>-1</sup>	0.5583	5.014·10 <sup>-4</sup>
0.2586	3.57·10 <sup>-5</sup>	7.974	11.9	2.071·10 <sup>-3</sup>	0.740	10.94	2.287·10 <sup>-1</sup>	0.4728	4.112·10 <sup>-4</sup>
<b>T<sub>op</sub> = 50°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	3.77·10 <sup>-5</sup>	9.51	16.9	1.531·10 <sup>-3</sup>	0.768	2.289	2.651·10 <sup>-1</sup>	0.619	3.748·10 <sup>-4</sup>
0.1724	3.64·10 <sup>-5</sup>	8.183	13.5	1.841·10 <sup>-3</sup>	0.744	4.365	1.944·10 <sup>-1</sup>	0.511	3.697·10 <sup>-4</sup>
0.2586	3.28·10 <sup>-5</sup>	7.46	8.32	1.391·10 <sup>-3</sup>	0.844	9.504	1.564·10 <sup>-1</sup>	0.486	5.313·10 <sup>-4</sup>
<b>T<sub>op</sub> = 60°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	4.18·10 <sup>-5</sup>	11.96	19.3	1.697·10 <sup>-3</sup>	0.728	2.273	2.603·10 <sup>-1</sup>	0.663	3.331·10 <sup>-4</sup>
0.1724	4.50·10 <sup>-5</sup>	9.801	16.67	1.953·10 <sup>-3</sup>	0.671	7.504	2.931·10 <sup>-1</sup>	0.491	2.231·10 <sup>-4</sup>
0.2586	3.55·10 <sup>-5</sup>	7.757	13.5	1.129·10 <sup>-3</sup>	0.734	7.634	1.741·10 <sup>-1</sup>	0.564	4.091·10 <sup>-4</sup>
<b>T<sub>op</sub> = 70°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	4.53·10 <sup>-5</sup>	12.32	20.15	1.698·10 <sup>-3</sup>	0.717	2.418	2.891·10 <sup>-1</sup>	0.646	3.048·10 <sup>-4</sup>
0.1724	4.21·10 <sup>-5</sup>	9.507	14.94	1.673·10 <sup>-3</sup>	0.712	7.593	2.191·10 <sup>-1</sup>	0.522	2.572·10 <sup>-4</sup>
0.2586	3.31·10 <sup>-5</sup>	7.441	8.651	1.207·10 <sup>-3</sup>	0.849	8.756	1.145·10 <sup>-1</sup>	0.482	4.698·10 <sup>-4</sup>

Tabla VI.5: Parámetros cinéticos de la pila de combustible según el circuito equivalente del Modelo 2 para una temperatura de humidificación de 60°C.

<b>T<sub>op</sub> = 40°C</b>										
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>ec</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	3.33·10 <sup>-5</sup>	7.945	14.52	1.992·10 <sup>-3</sup>	0.784	1.864	2.305·10 <sup>-1</sup>	0.583	3.920·10 <sup>-4</sup>	
0.1724	3.19·10 <sup>-5</sup>	7.097	10.64	2.051·10 <sup>-3</sup>	0.766	6.215	1.861·10 <sup>-1</sup>	0.5583	5.246·10 <sup>-4</sup>	
0.2586	3.23·10 <sup>-5</sup>	7.792	4.903	8.944·10 <sup>-4</sup>	0.942	12.86	1.772·10 <sup>-1</sup>	0.4778	6.218·10 <sup>-4</sup>	
<b>T<sub>op</sub> = 50°C</b>										
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>ec</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	3.55·10 <sup>-5</sup>	8.074	16.29	2.165·10 <sup>-3</sup>	0.744	1.757	2.193·10 <sup>-1</sup>	0.566	4.718·10 <sup>-4</sup>	
0.1724	3.44·10 <sup>-5</sup>	7.525	11.96	2.191·10 <sup>-3</sup>	0.746	4.632	1.582·10 <sup>-1</sup>	0.572	4.621·10 <sup>-4</sup>	
0.2586	3.09·10 <sup>-5</sup>	7.429	4.655	8.373·10 <sup>-4</sup>	0.943	13.7	2.519·10 <sup>-1</sup>	0.387	5.851·10 <sup>-4</sup>	
<b>T<sub>op</sub> = 60°C</b>										
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>ec</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	3.83·10 <sup>-5</sup>	9.01	16.5	1.917·10 <sup>-3</sup>	0.745	1.913	2.724·10 <sup>-1</sup>	0.6	4.147·10 <sup>-4</sup>	
0.1724	3.71·10 <sup>-5</sup>	8.422	12.88	1.812·10 <sup>-3</sup>	0.753	5.223	1.749·10 <sup>-1</sup>	0.558	3.92·10 <sup>-4</sup>	
0.2586	3.33·10 <sup>-5</sup>	7.508	9.644	1.816·10 <sup>-3</sup>	0.799	11.6	2.075·10 <sup>-1</sup>	0.54	5.365·10 <sup>-4</sup>	
<b>T<sub>op</sub> = 70°C</b>										
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	L (H·cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>ec</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	3.97·10 <sup>-5</sup>	9.361	17.83	1.986·10 <sup>-3</sup>	0.7239	1.691	2.589·10 <sup>-1</sup>	0.638	3.699·10 <sup>-4</sup>	
0.1724	3.71·10 <sup>-5</sup>	8.422	12.88	1.812·10 <sup>-3</sup>	0.7536	5.223	1.749·10 <sup>-1</sup>	0.558	3.92·10 <sup>-4</sup>	
0.2586	3.32·10 <sup>-5</sup>	7.575	5.869	6.642·10 <sup>-4</sup>	0.9312	15.79	2.584·10 <sup>-1</sup>	0.425	4.227·10 <sup>-4</sup>	

En las Figuras VI.23, VI.24 y VI.25 se representan los valores de la resistencia óhmica,  $R_m$ , (Figura VI.23), la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , (Figura VI.24) y la resistencia a la transferencia de materia,  $R_{tm}$ , (Figura VI.25) para la temperatura de humidificación de 50°C en función de la densidad de corriente y para las temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. En las Figuras VI.26, VI.27 y VI.28 se representan las mismas resistencias para la temperatura de humidificación de 60°C.

Como se puede observar en dichas figuras, la resistencia óhmica y la resistencia a la transferencia de carga disminuyen con el aumento de la densidad de corriente, sin embargo, la resistencia a la transferencia de materia aumenta con la densidad de corriente aplicada, lo cual corresponde con lo observado en los espectros de impedancias presentados en las Figuras VI.21 y VI.22. Cuando la pila de combustible opera a bajas densidades de corriente, 0.0862 A/cm<sup>2</sup>, su funcionamiento está controlado por la cinética de la reacción de reducción del oxígeno. Conforme aumenta la densidad de corriente, las limitaciones asociadas a la cinética y a la transferencia de carga disminuyen, a la vez que las limitaciones por transferencia de materia van aumentando. Por tanto, cuando se opera a elevadas densidades de corriente la resistencia a la transferencia de materia es la que limita la reacción.

El aumento de la densidad de corriente hace que aumente la formación de agua, lo que favorece la hidratación de la membrana dando lugar a una disminución de su resistencia ( $R_m$ ) y también de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). Sin embargo, el agua puede acumularse en el cátodo a altas densidades de corriente, de modo que bloquea parte de los centros activos de la capa de catalizador impidiendo la difusión del oxígeno y, por tanto, evitando que tenga lugar la reducción del mismo. Esto da lugar a un aumento de la resistencia a la transferencia de materia ( $R_{tm}$ ) con la densidad de corriente [10, 11, 14, 33].

En la pila de combustible, los protones y el agua son transportados del ánodo al cátodo. A su vez, en el cátodo tiene lugar la formación de agua como producto de la reacción electroquímica lo que puede dar lugar a una acumulación del agua. El catalizador se encuentra en forma de aglomeraciones rodeadas por una capa fina de electrolito [24, 25, 33]. El oxígeno que se encuentra en los canales hidrofóbicos del electrodo tiene que difundirse primero a través de una capa fina sin catalizador y después, dentro de las aglomeraciones del catalizador para ser reducido en los centros activos [26, 33-35]. Por tanto, la acumulación de agua puede inundar la capa de difusión del cátodo a través de la cual el oxígeno debe difundir para alcanzar el

catalizador. Esto da lugar a limitaciones de transferencia de materia, ya que el oxígeno no puede llegar con facilidad a los centros activos del catalizador. Estas limitaciones de materia se representan en el arco a bajas frecuencias del espectro de impedancias [33, 36].

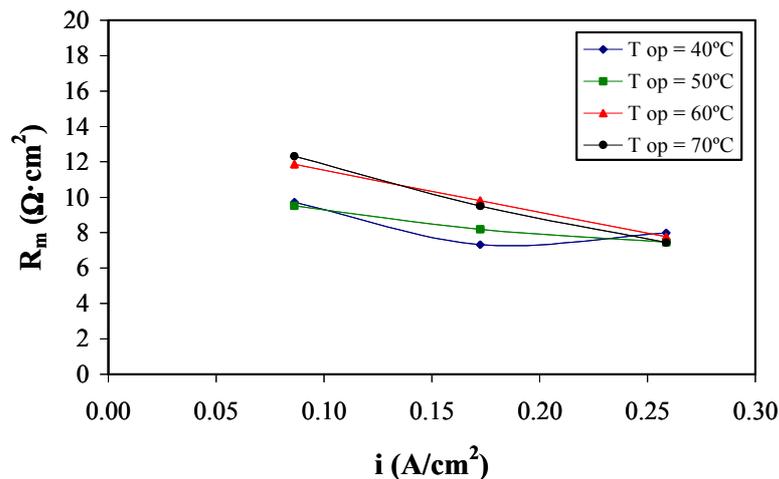


Figura VI.23: Valores de la resistencia óhmica frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 50°C.

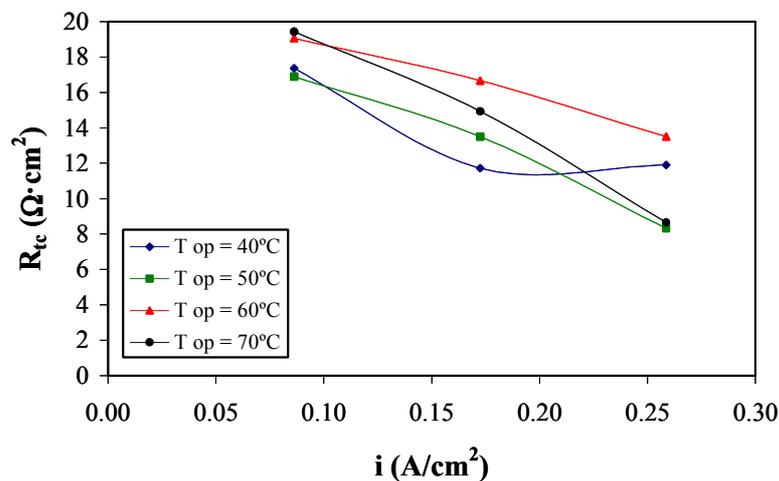


Figura VI.24: Valores de la resistencia a la transferencia de carga frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 50°C.

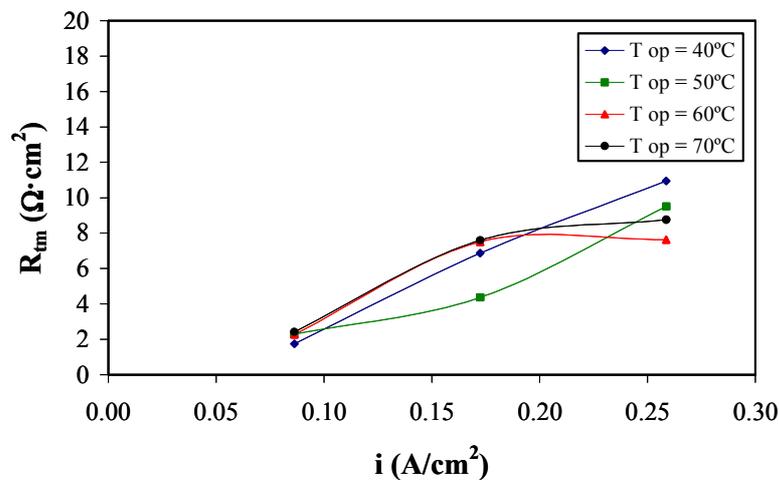


Figura VI.25: Valores de la resistencia a la transferencia de materia frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 50°C.

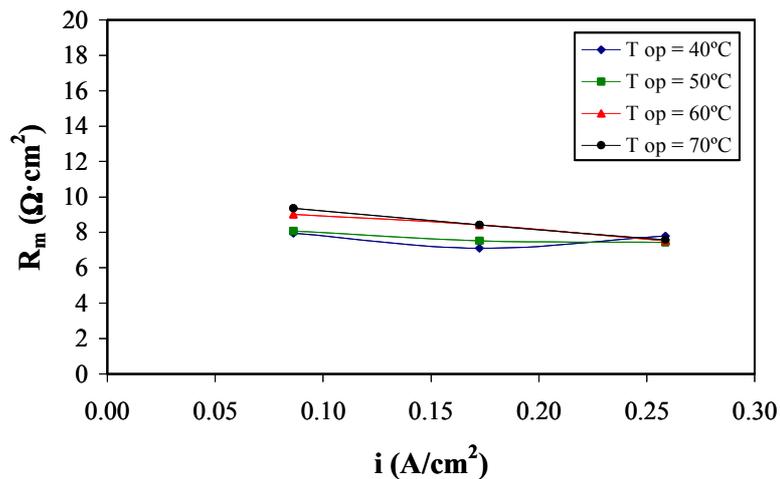


Figura VI.26: Valores de la resistencia de óhmica frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 60°C.

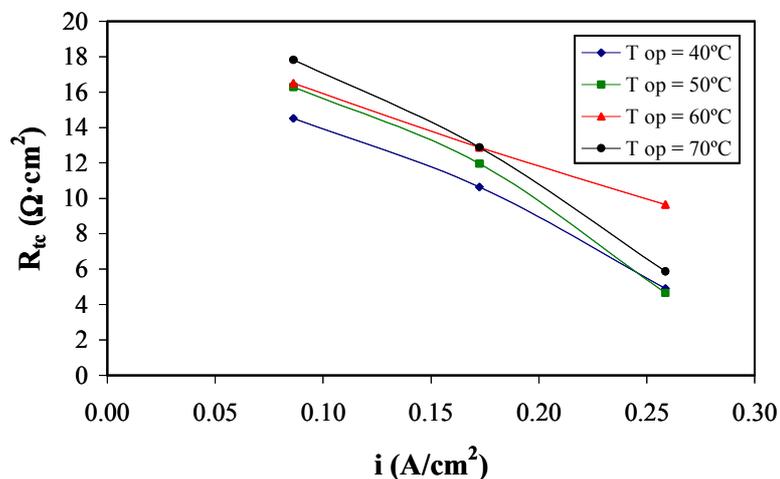


Figura VI.27: Valores de la resistencia a la transferencia de carga frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 60°C.

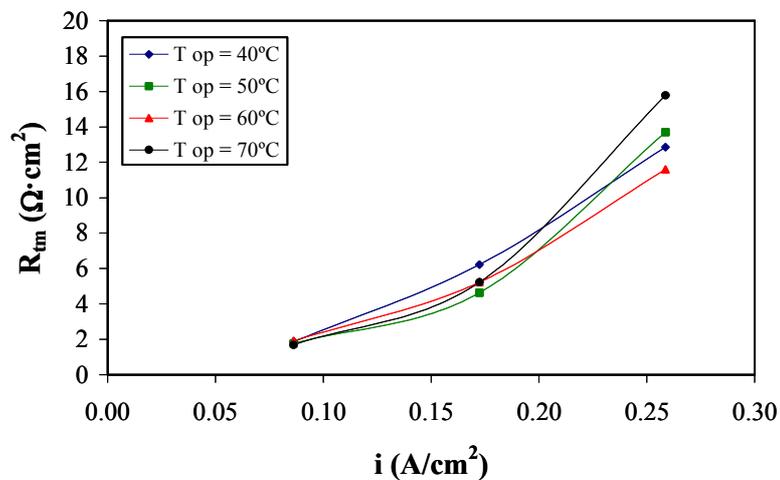


Figura VI.28: Valores de la resistencia a la transferencia de materia frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 60°C.

### ***3.3.2. Celda individual***

Las Tablas VI.6 y VI.7 recogen los valores de los parámetros cinéticos de una celda individual calculados a partir del circuito eléctrico equivalente del Modelo 2 a las temperaturas de humidificación de 50°C y 60°C respectivamente y las temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.

**Tabla VI.6:** Parámetros cinéticos de la celda individual según el circuito equivalente del Modelo 2 para una celda individual a una temperatura de humidificación de 50°C.

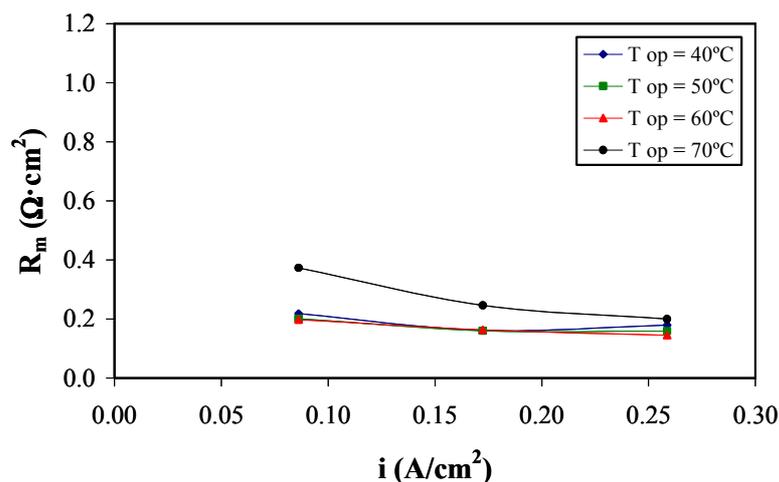
<b>T<sub>op</sub> = 40°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	0.219	0.853	3.74·10 <sup>-2</sup>	0.772	0.047	1.90·10 <sup>-1</sup>	0.763	8.47·10 <sup>-3</sup>	
0.1724	0.161	0.438	3.29·10 <sup>-2</sup>	0.845	0.219	1.89·10 <sup>-1</sup>	0.532	1.19·10 <sup>-2</sup>	
0.2586	0.179	0.297	3.96·10 <sup>-2</sup>	0.839	0.332	2.04·10 <sup>-1</sup>	0.415	1.14·10 <sup>-2</sup>	
<b>T<sub>op</sub> = 50°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	0.201	0.844	3.11·10 <sup>-2</sup>	0.793	0.080	2.22·10 <sup>-1</sup>	0.663	7.90·10 <sup>-3</sup>	
0.1724	0.160	0.542	2.39·10 <sup>-2</sup>	0.863	0.249	1.29·10 <sup>-1</sup>	0.463	9.55·10 <sup>-3</sup>	
0.2586	0.159	0.369	3.55·10 <sup>-2</sup>	0.827	0.331	1.40·10 <sup>-1</sup>	0.535	1.12·10 <sup>-2</sup>	
<b>T<sub>op</sub> = 60°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	0.198	0.851	5.25·10 <sup>-3</sup>	0.711	0.011	1.87·10 <sup>-1</sup>	0.970	7.63·10 <sup>-3</sup>	
0.1724	0.163	0.558	4.54·10 <sup>-2</sup>	0.751	0.123	1.83·10 <sup>-1</sup>	0.592	8.23·10 <sup>-3</sup>	
0.2586	0.145	0.477	6.33·10 <sup>-2</sup>	0.736	0.302	1.40·10 <sup>-1</sup>	0.480	1.07·10 <sup>-4</sup>	
<b>T<sub>op</sub> = 70°C</b>									
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	φ <sub>w</sub>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	
0.0862	0.373	1.059	2.56·10 <sup>-2</sup>	0.743	0.031	2.46·10 <sup>-1</sup>	0.619	4.65·10 <sup>-3</sup>	
0.1724	0.246	0.691	3.35·10 <sup>-2</sup>	0.734	0.174	1.77·10 <sup>-1</sup>	0.602	5.29·10 <sup>-3</sup>	
0.2586	0.200	0.437	2.78·10 <sup>-2</sup>	0.827	0.250	1.13·10 <sup>-1</sup>	0.524	8.76·10 <sup>-3</sup>	

**Tabla VI.7:** Parámetros cinéticos de la celda individual según el circuito equivalente del Modelo 2 para una celda individual a una temperatura de humidificación de 60°C.

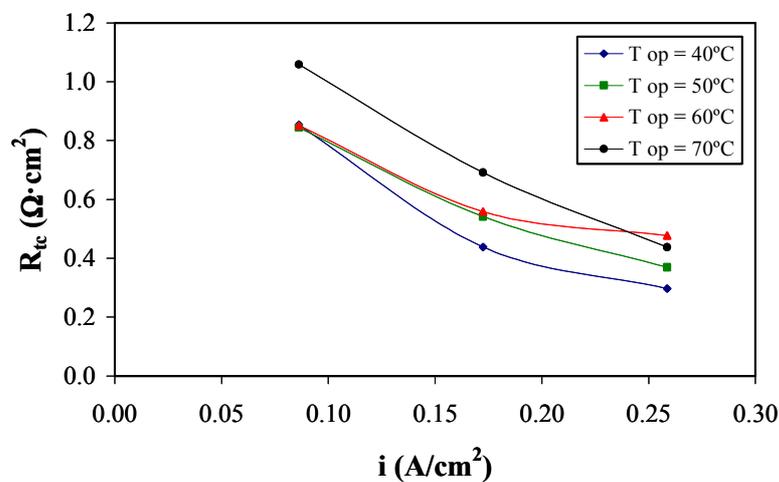
<b>T<sub>op</sub> = 40°C</b>							
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	0.206	0.830	4.12·10 <sup>-2</sup>	0.762	0.031	4.88·10 <sup>-1</sup>	8.87·10 <sup>-3</sup>
0.1724	0.149	0.552	3.98·10 <sup>-2</sup>	0.779	0.159	1.45·10 <sup>-1</sup>	8.73·10 <sup>-3</sup>
0.2586	0.142	0.415	4.39·10 <sup>-2</sup>	0.812	0.189	1.03·10 <sup>-1</sup>	1.27·10 <sup>-2</sup>
<b>T<sub>op</sub> = 50°C</b>							
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	0.151	0.700	4.57·10 <sup>-2</sup>	0.785	0.022	1.84·10 <sup>-1</sup>	1.11·10 <sup>-2</sup>
0.1724	0.175	0.531	3.03·10 <sup>-2</sup>	0.798	0.247	1.49·10 <sup>-1</sup>	7.55·10 <sup>-3</sup>
0.2586	0.144	0.415	4.71·10 <sup>-2</sup>	0.787	0.191	1.02·10 <sup>-1</sup>	1.13·10 <sup>-2</sup>
<b>T<sub>op</sub> = 60°C</b>							
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	0.272	0.916	4.06·10 <sup>-2</sup>	0.732	0.048	1.77·10 <sup>-1</sup>	7.11·10 <sup>-3</sup>
0.1724	0.171	0.594	3.47·10 <sup>-2</sup>	0.776	0.231	1.70·10 <sup>-1</sup>	7.36·10 <sup>-3</sup>
0.2586	0.143	0.391	4.35·10 <sup>-2</sup>	0.803	0.266	1.46·10 <sup>-1</sup>	1.16·10 <sup>-2</sup>
<b>T<sub>op</sub> = 70°C</b>							
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>m</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>te</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE-T(F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ</sup>	φ	R <sub>tm</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	T <sub>w</sub> (F/cm <sup>2</sup> ) <sup>φ<sub>w</sub></sup>	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
0.0862	0.237	0.862	4.50·10 <sup>-2</sup>	0.724	0.962	1.90·10 <sup>-1</sup>	7.29·10 <sup>-3</sup>
0.1724	0.212	0.594	3.97·10 <sup>-2</sup>	0.745	0.594	1.73·10 <sup>-1</sup>	7.00·10 <sup>-3</sup>
0.2586	0.147	0.414	3.60·10 <sup>-2</sup>	0.788	0.414	1.51·10 <sup>-1</sup>	8.14·10 <sup>-3</sup>

Los valores de la resistencia de la membrana, a la transferencia de carga y a la transferencia de materia, obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de la celda individual al CEE del Modelo 2 para la temperatura de humidificación de 50°C se muestran en las Figuras VI.29, VI.30 y VI.31 y para la temperatura de humidificación de 60°C se muestran en las Figuras VI.32, VI.33 y VI.34.

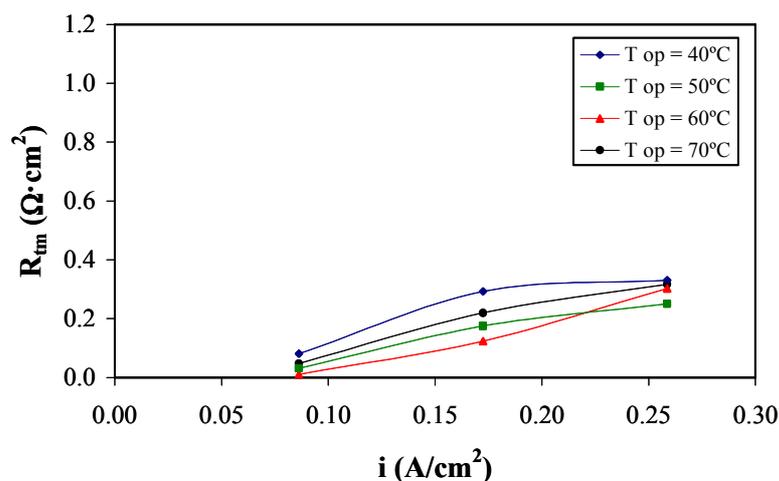
El aumento de la densidad de corriente da lugar a una mayor producción de agua, lo cual implica una mejora en la hidratación de la membrana y una disminución en la resistencia de la misma para todas las temperaturas de operación, tal como se puede observar en las Figuras VI.29 y VI.32. En las Figuras VI.30 y VI.33 se observa cómo la resistencia a la transferencia de carga disminuye con el aumento de la densidad de corriente para las diferentes temperaturas de operación estudiadas, ya que el aumento de la densidad de corriente favorece la velocidad de reducción del oxígeno en el cátodo [10, 37]. Sin embargo, el aumento en la cantidad de agua producida como consecuencia del aumento de la densidad de corriente puede dar lugar a una acumulación de agua en las celdas, bloqueando el acceso de los gases a los centros activos del catalizador y produciendo un aumento en la resistencia a la transferencia de materia con la densidad de corriente aplicada tal como se observa en las Figuras VI.31 y VI.34.



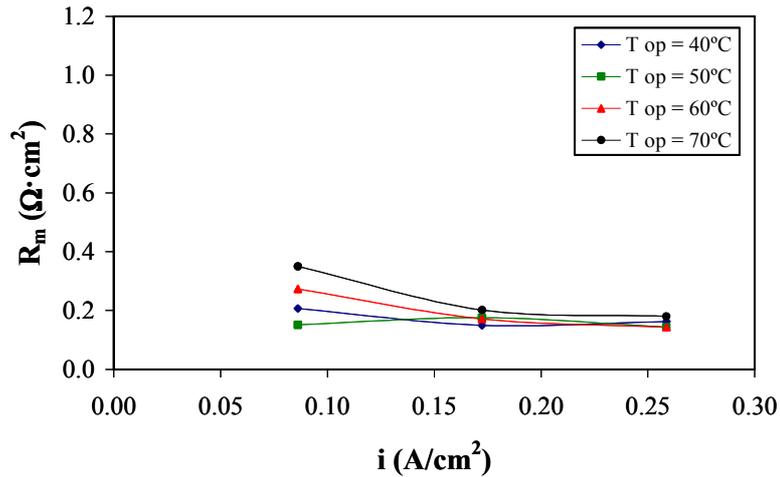
**Figura VI.29:** Valores de la resistencia de la membrana de una celda frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 50°C.



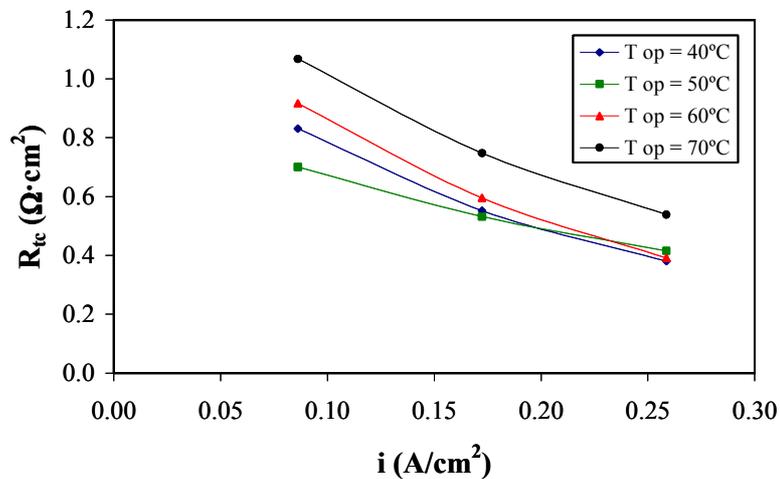
**Figura VI.30:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga de una celda frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 50°C.



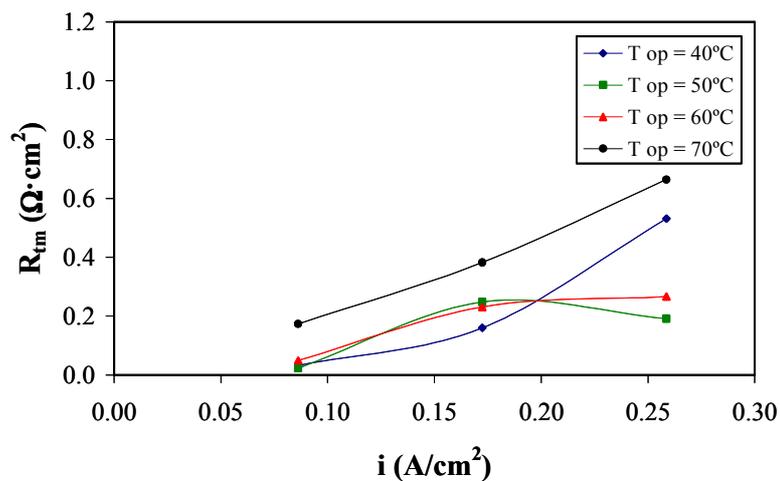
**Figura VI.31:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia de una celda frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 50°C.



**Figura VI.32:** Valores de la resistencia de la membrana de una celda frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 60°C.



**Figura VI.33:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga de una celda frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 60°C.



**Figura VI.34:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia de una celda frente a la densidad de corriente a diferentes temperaturas de operación y una temperatura de humidificación de 60°C.

## 4. EFECTO DE LAS TEMPERATURAS DE OPERACIÓN Y DE HUMIDIFICACIÓN SOBRE LOS ESPECTROS DE IMPEDANCIAS

La temperatura de operación es uno de los parámetros que más influye en el funcionamiento de las pilas de combustible, tal como se ha visto en los capítulos anteriores donde se ha estudiado la influencia de la temperatura en el comportamiento estacionario y dinámico de la pila de combustible.

La resistencia de la membrana y la cinética de las reacciones electroquímicas se ven directamente afectadas por la temperatura de operación, y su variación proporciona información acerca del funcionamiento de la pila de combustible. Además, la resistencia de la membrana depende directamente de su contenido en agua, que a su vez depende del transporte del agua aportada a los gases que han sido humidificados, del agua generada en el cátodo por la reacción electroquímica y del agua procedente del arrastre electro-osmótico del ánodo al cátodo. También depende de los procesos de evaporación que tienen lugar al trabajar a altas temperaturas [33, 38]. La técnica de impedancias electroquímicas permite conocer el valor de la resistencia de la pila de combustible y de las celdas individuales, tal como se ha estudiado en el apartado anterior. Así, a continuación, se estudia el efecto de la temperatura de operación sobre el funcionamiento de la pila de combustible y de las celdas individuales mediante la técnica de impedancias electroquímicas.

### 4.1. PILA DE COMBUSTIBLE

#### 4.1.1. Control por activación

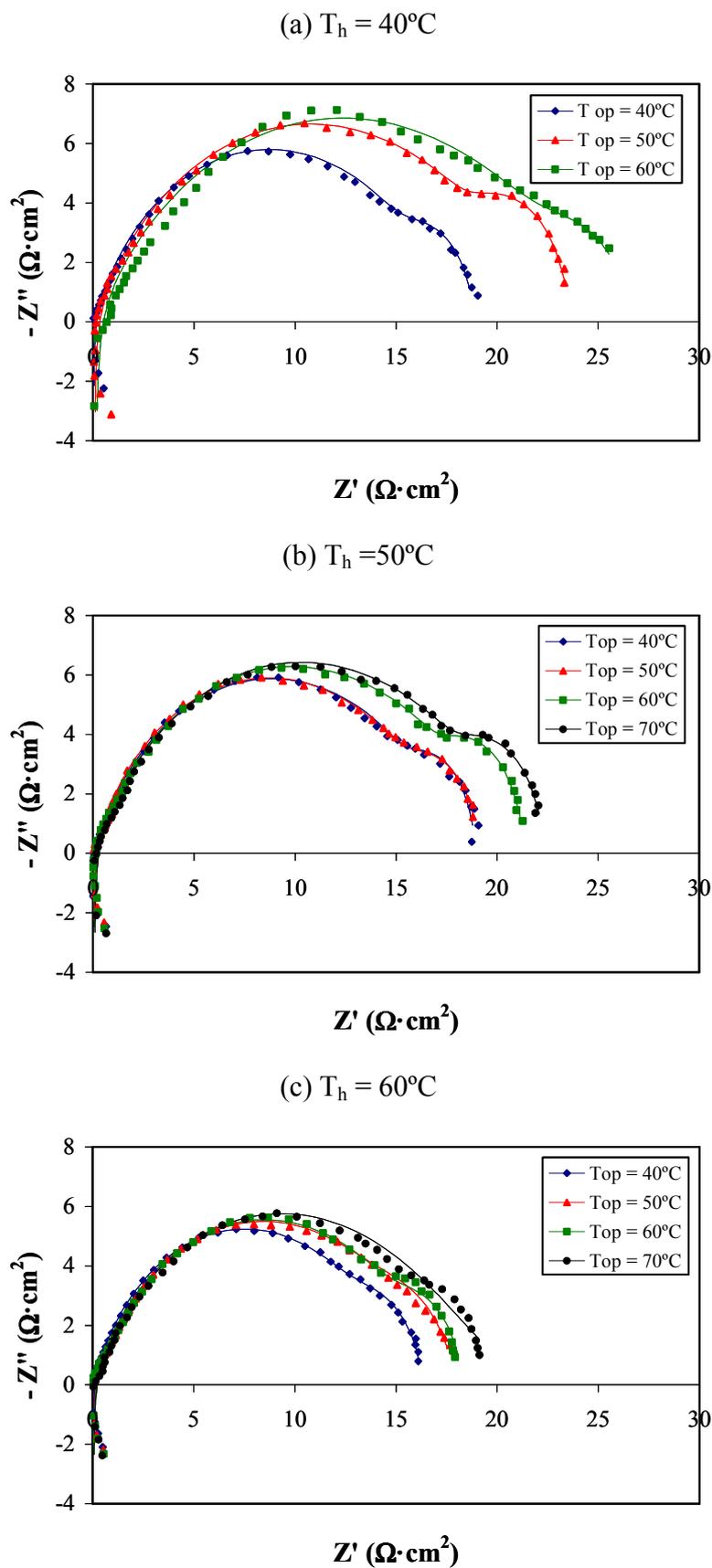
Como se ha estudiado en apartados anteriores, el efecto que tiene la temperatura de operación sobre el funcionamiento de la pila de combustible es diferente según la zona de la curva de polarización en la que opera. Por tanto, el estudio de impedancias electroquímicas se ha realizado a tres densidades de corrientes diferentes,  $0.0862 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.1724 \text{ A/cm}^2$  y  $0.2586 \text{ A/cm}^2$ , correspondientes a las tres zonas de la curva de polarización, zona de control por activación, zona de control por caída óhmica y zona de control por transferencia de materia. Además, el estudio se ha llevado a cabo en modo *dead-end* y con un coeficiente estequiométrico del aire de 5, a tres temperaturas de humidificación de  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , y  $60^\circ\text{C}$  y a las temperaturas

de operación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. Los caudales de aire utilizados para cada densidad de corriente son los que se presentan en la Tabla VI.3.

En la Figura VI.35 se representan los espectros de impedancias obtenidos para tres temperaturas de humidificación y las temperaturas de operación especificadas anteriormente cuando la pila de combustible opera en la zona de control activación a una densidad de corriente de 0.0862 A/cm<sup>2</sup>. Los valores experimentales obtenidos se han ajustados al CEE del Modelo 2.

En todos los casos se observa la aparición de dos arcos. Tal como se ha explicado en el apartado anterior, el primero, que aparece a altas frecuencias está relacionado con la cinética de reducción del oxígeno y el segundo, que aparece a bajas frecuencias, está relacionado con la transferencia de materia. También se puede observar que en todos los casos, a altas frecuencias, se obtienen valores de impedancia negativos, que tal como se explicó anteriormente, corresponden a la inductancia de los componentes que forman el montaje experimental.

Además, el diámetro de los arcos de impedancia aumenta con el aumento de la temperatura de operación y disminuye al aumentar la temperatura de humidificación lo cual implica que el funcionamiento de la pila de combustible mejora al aumentar la temperatura de humidificación. En la zona de control por activación, la producción de agua es pequeña, por tanto, al aumentar la temperatura de operación el aumento de la humidificación favorece la hidratación de la membrana y con ello el funcionamiento de la pila de combustible.

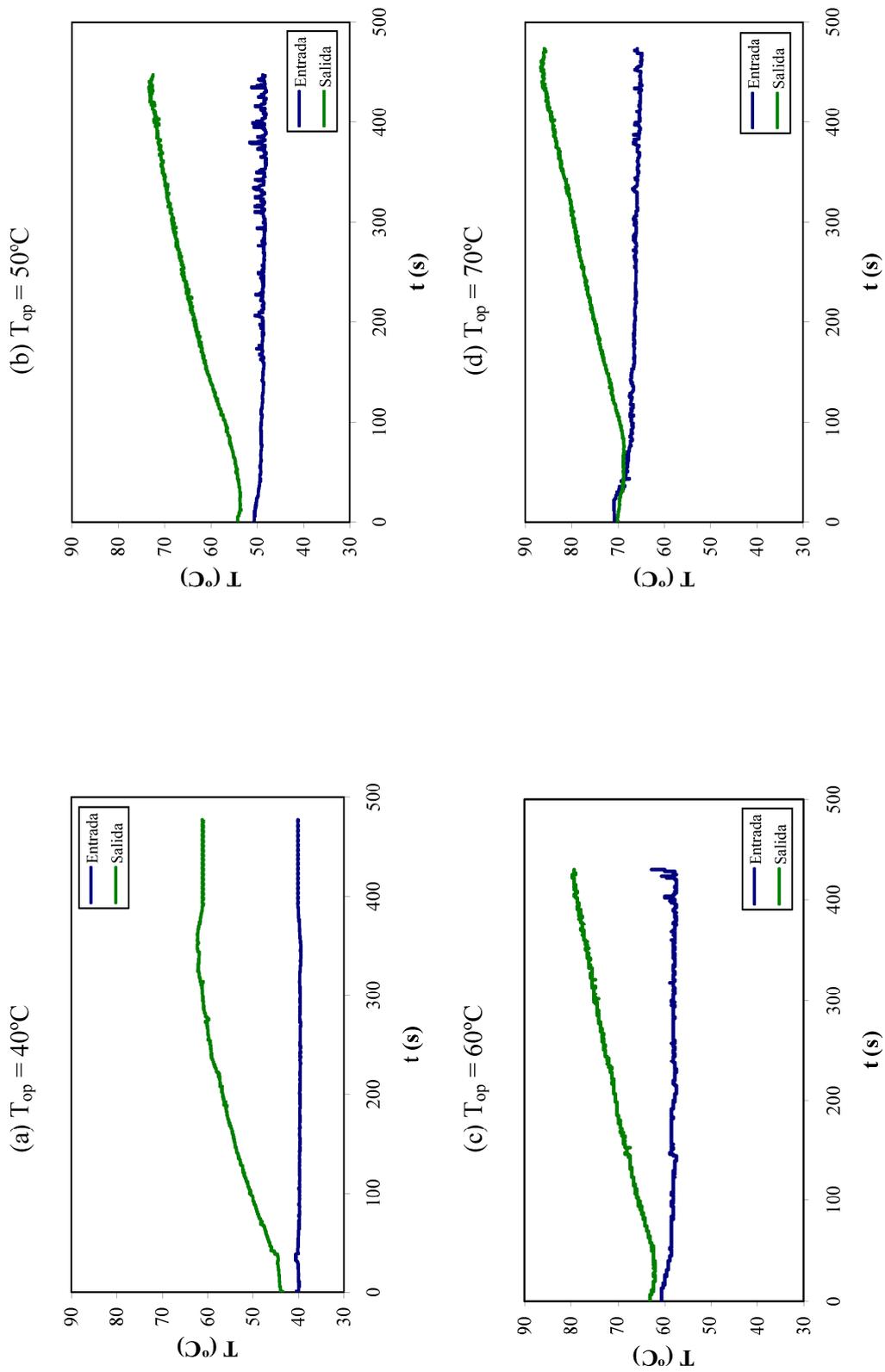


**Figura VI.35:** Espectros de impedancias de la pila de combustible a diferentes temperaturas de operación y de humidificación en la zona de control por activación.

La zona de control por activación de la curva característica de una pila de combustible está dominada por la cinética de la reacción de reducción del oxígeno, la cual se ve favorecida por el aumento de la temperatura. Sin embargo, los resultados obtenidos con la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas indican lo contrario, el aumento de la temperatura de operación perjudica el funcionamiento de la pila de combustible, si bien este efecto disminuye conforme aumenta la temperatura de humidificación. En la zona de control por activación, a bajas densidades de corriente, la cantidad de agua producida por la reacción electroquímica es baja y es posible que las temperaturas de operación utilizadas sean demasiado altas y la membrana no se encuentre suficientemente hidratada, lo cual da lugar a un mal funcionamiento de la pila de combustible.

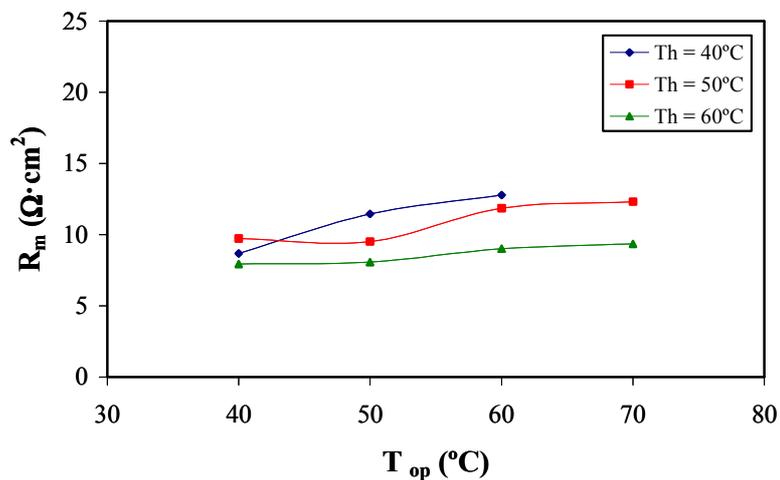
Otro motivo que puede explicar estos resultados es que la temperatura de operación dentro de la pila de combustible no es constante. Como ya se estudió en capítulos anteriores, la temperatura de la pila de combustible a la entrada y la salida del circuito de refrigeración sufre variaciones importantes y la diferencia entre ambas aumenta con la densidad de corriente. En este caso, aunque se opera a densidad de corriente constante existen diferencias importantes entre la temperatura a la entrada y a la salida de la pila de combustible, tal como se observa en la Figura VI.36, donde se representa la temperatura medida a la entrada y a la salida de la pila de combustible durante el tiempo que duran las medidas de impedancias para las temperaturas de operación de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C y una temperatura de humidificación de 50°C.

En la Figura VI.36 se observa que la temperatura a la entrada permanece constante con el tiempo, mientras que la temperatura a la salida aumenta con el tiempo, estableciéndose una diferencia de temperatura entre la entrada y la salida que aumenta con el tiempo. Este comportamiento da lugar a diferencias en las condiciones de operación de las celdas individuales durante el tiempo de obtención de los espectros de impedancias, de tal forma que las primeras celdas de la pila de combustible operan a temperaturas inferiores que las que se encuentran situadas al final, y, por tanto, la humidificación de las membranas de las diferentes celdas también será diferente.



**Figura VI.36:** Variación de la temperatura con el tiempo a la entrada y la salida del circuito de refrigeración cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación a una temperatura de humidificación de  $50^{\circ}\text{C}$  y diferentes temperaturas de operación.

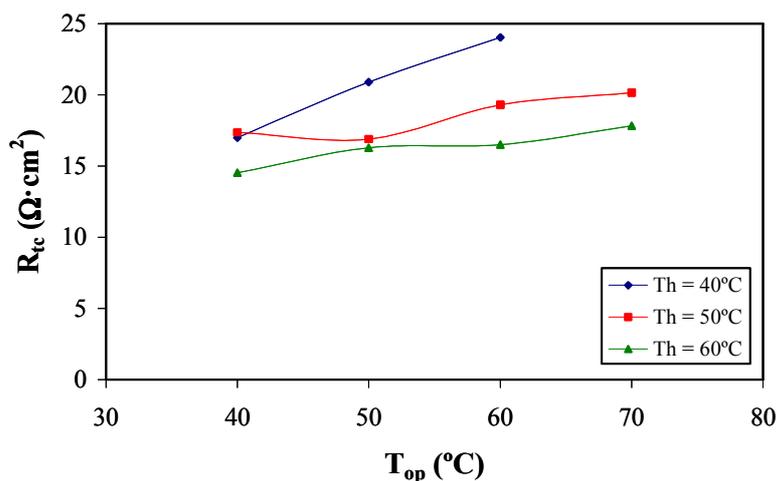
En las Figuras VI.37, VI.38 y VI.39 se representan los valores de la resistencia óhmica, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia a la transferencia de materia respectivamente, en función de la temperatura de operación para varias temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación. Como puede observarse en la Figura VI.37 la resistencia óhmica aumenta con la temperatura de operación. Sin embargo, se puede ver que para una temperatura de operación constante, el funcionamiento de la pila de combustible se ve favorecido con la temperatura de humidificación, ya que la resistencia óhmica disminuye con el aumento de dicha temperatura. Esto puede ser debido a que la temperatura no es constante sino que aumenta con el tiempo, tal como se puede observar en la Figura VI.36. Por tanto, la temperatura de operación de las celdas individuales aumenta de forma progresiva y el aumento de la humidificación evita la deshidratación de las membranas [12, 39].



**Figura VI.37:** Valores de la resistencia óhmica frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación.

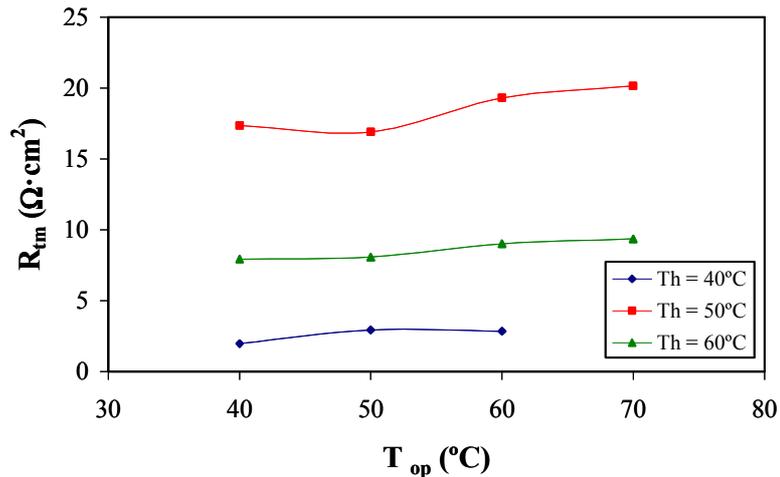
En la Figura VI.38 se representa la resistencia a la transferencia de carga en función de la temperatura de operación para varias temperaturas de humidificación. Se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga aumenta con la temperatura de operación, sobre todo para una temperatura de humidificación de 40°C, sin embargo, este aumento es más suave para las temperaturas de humidificación de 50°C y 60°C. Este mayor aumento de la resistencia a la transferencia de carga con el aumento de la temperatura de operación para la temperatura de humidificación de 40°C puede deberse a que para esta temperatura de humidificación tan baja, al aumentar la temperatura de operación se produce una deshidratación del MEA, limitando el acceso de los reactivos a los sitios activos del catalizador ya que la conductividad de la membrana disminuye perjudicando el transporte de los protones.

En la Figura VI.37 también se puede observar, que para una temperatura de operación constante la resistencia a la transferencia de carga disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación, esto es debido a que al aumentar la temperatura de humidificación aumenta la conductividad favoreciendo de esta forma el transporte de los protones y por tanto minimizando la resistencia a la transferencia de carga.



**Figura VI.38:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación.

Finalmente, en la Figura VI.39 se observa que la resistencia a la transferencia de materia permanece prácticamente constante con la temperatura de operación, ya que en estas condiciones de operación a baja densidad de corriente no se producen limitaciones de transferencia de materia.



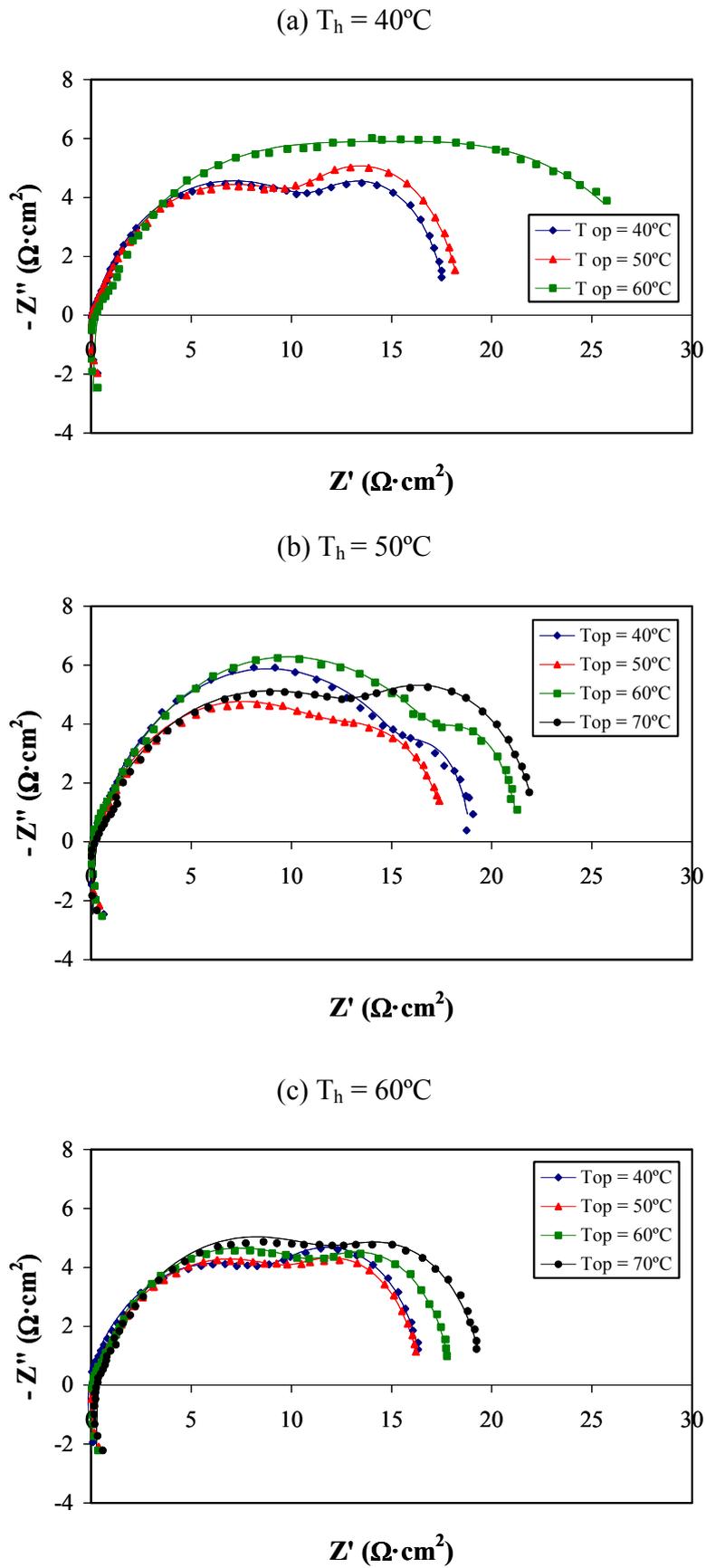
**Figura VI.39:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación.

#### 4.1.2. Control por caída óhmica

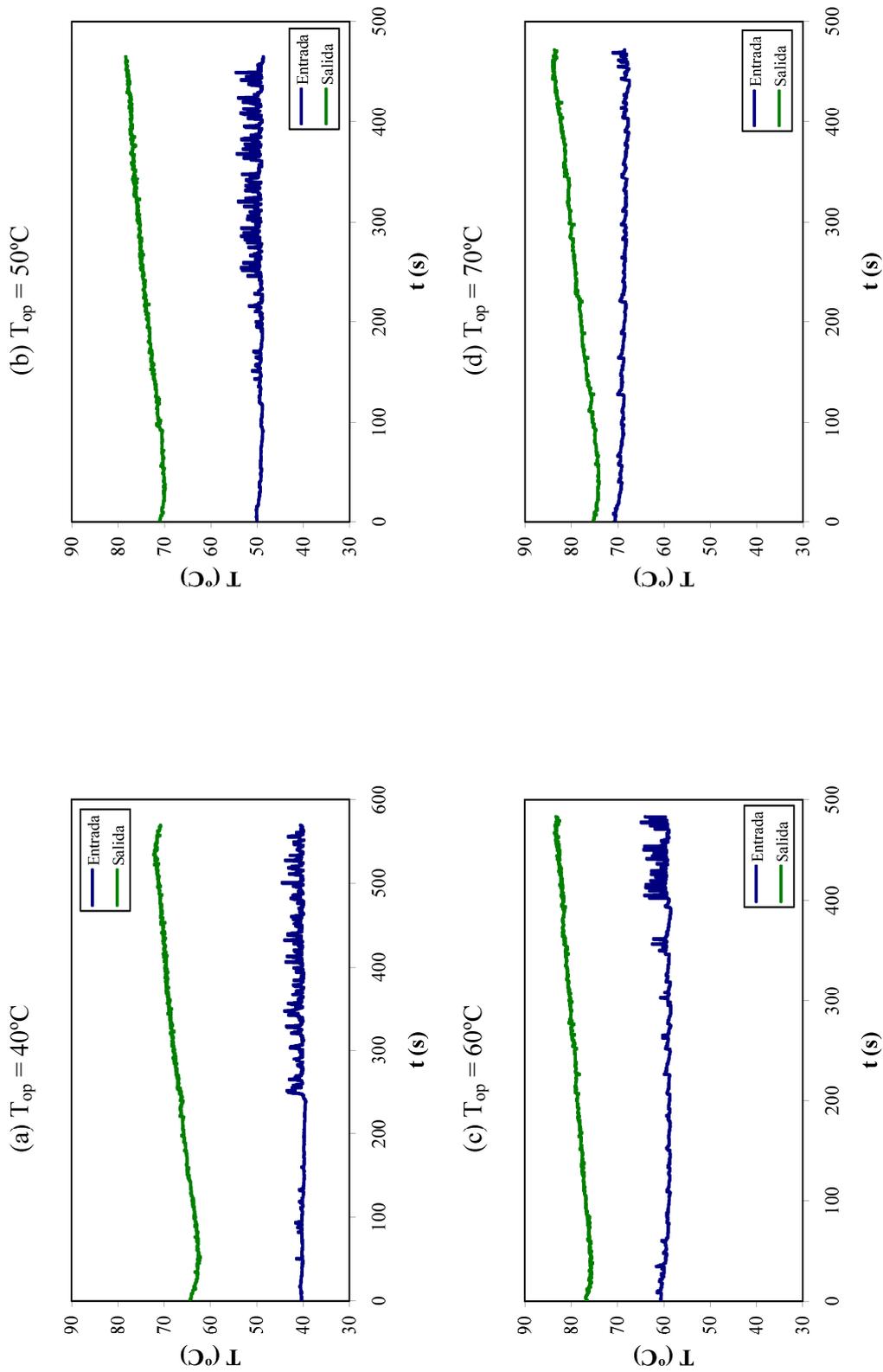
El comportamiento de la pila de combustible cuando opera en la zona de la curva de polarización controlada por la caída óhmica se ha estudiado a una densidad de corriente de  $0.1724 \text{ A/cm}^2$ . En la Figura VI.40 se representan los espectros de impedancias electroquímicas obtenidos a diferentes temperaturas de operación y de humidificación en modo *dead-end* y con un coeficiente estequiométrico del aire de 5.

Los espectros de impedancias electroquímicas obtenidos en esta zona de la curva de polarización muestran el mismo comportamiento que los obtenidos en la zona de control por activación. De forma general, la amplitud de los arcos relacionados con la cinética y con la transferencia de materia aumenta con la temperatura de operación. Por otro lado, conforme aumenta la temperatura de humidificación la amplitud de los arcos obtenidos disminuye, lo cual implica que la humidificación favorece el funcionamiento de la pila de combustible. Además, la influencia de la temperatura de operación sobre los espectros de impedancia disminuye conforme aumenta la temperatura de humidificación. Si se observa la Figura VI.41, donde se representan las temperaturas a la entrada y a la salida de la pila de combustible, se puede comprobar que en esta zona de operación de la pila de combustible, la temperatura de entrada permanece constante, mientras que la temperatura de salida aumenta con el tiempo. Además, las diferencias iniciales entre estas dos temperaturas son mayores que cuando la pila de combustible opera en la zona de control por activación. Por tanto, la temperatura varía a lo largo de la pila de combustible y las

celdas no operan a la misma temperatura. Por otro lado, la cantidad de agua generada a  $0.1724 \text{ A/cm}^2$  es superior que la que se produce en la zona de control por activación, pero la temperatura a esta densidad de corriente también es mayor. Por tanto, aunque se trabaje a temperaturas de humidificación elevadas, pueden no ser suficientes, ya que se alcanzan temperaturas de operación próximas a  $90^\circ\text{C}$ , a la salida de la pila de combustible.



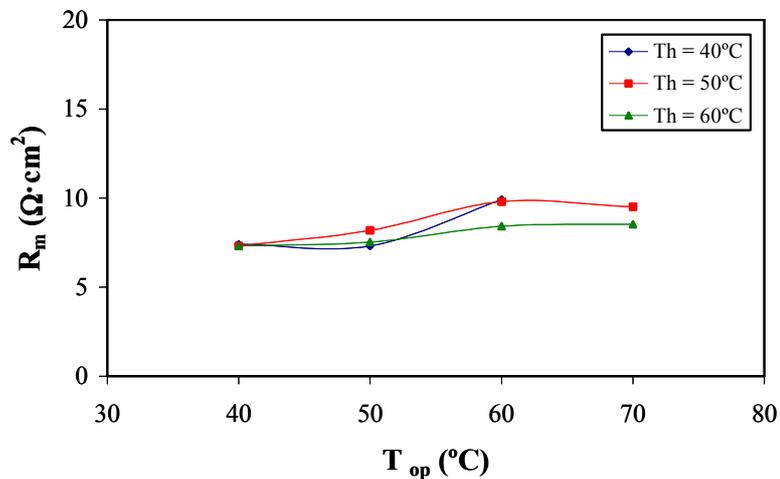
**Figura VI.40:** Espectros de impedancias de la pila de combustible a diferentes temperaturas de operación y de humidificación en la zona de control por caída óhmica.



**Figura VI.41:** Variación de la temperatura con el tiempo a la entrada y la salida del circuito de refrigeración cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica a una temperatura de humidificación de  $50^{\circ}\text{C}$  y diferentes temperaturas de operación

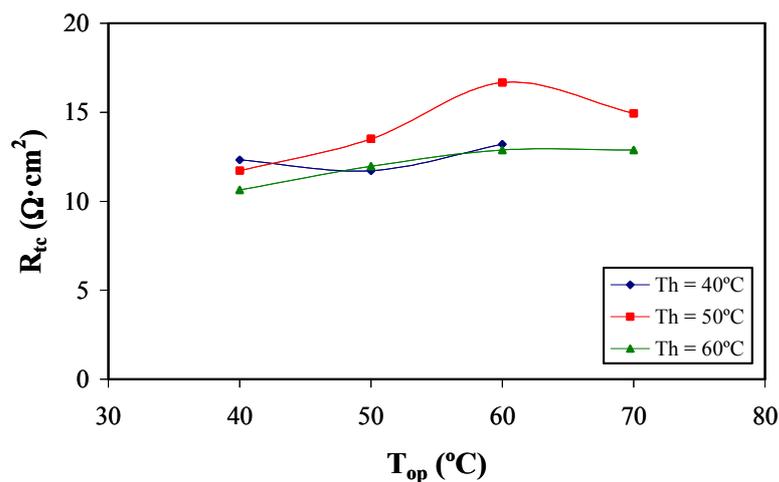
Los valores de las resistencias óhmica, a la transferencia de carga y a la transferencia de materia obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales al CEE del Modelo 2 se representan en las Figuras VI.42, VI.43 y VI.44.

En la Figura VI.42 se representa la resistencia óhmica frente a la temperatura de operación para las temperaturas de humidificación de 40°C, 50°C y 60°C. La resistencia aumenta con la temperatura de operación, y el valor mayor se obtiene para la temperatura de humidificación de 40°C y la temperatura de operación de 60°C. Esto último se debe a que tiene lugar una deshidratación de las membranas para temperaturas de operación superiores a las temperaturas de humidificación.



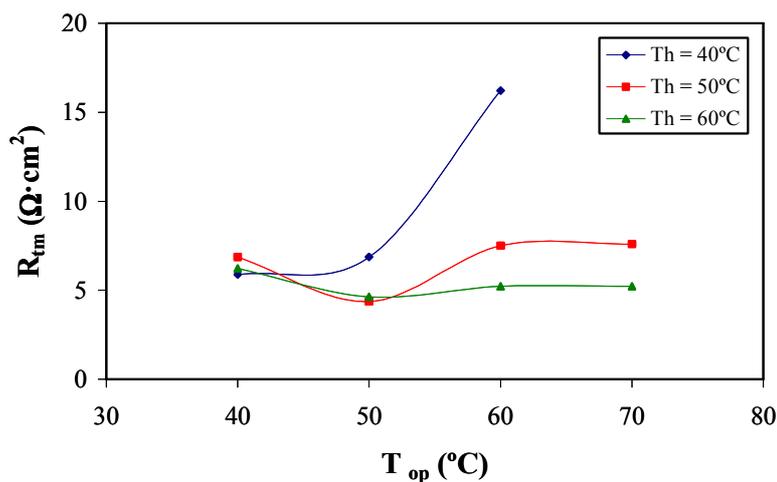
**Figura VI.42:** Valores de la resistencia óhmica frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica.

La resistencia a la transferencia de carga para las diferentes temperaturas de humidificación y de operación se representa en la Figura VI.43. La resistencia a la transferencia de carga aumenta ligeramente con la temperatura de operación para las tres temperaturas de humidificación. El aumento de la temperatura de operación deshidrata la membrana, lo que produce un aumento de la resistencia de transferencia de carga.



**Figura VI.43:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica.

Finalmente, los valores de la resistencia a la transferencia de materia obtenidos a través del ajuste al CEE del Modelo 2 para las diferentes temperaturas de operación y de humidificación en la zona de control por caída óhmica se representan en la Figura VI.44. Para la temperatura de humidificación de 40°C la resistencia a la transferencia de materia aumenta bruscamente con la temperatura de operación, ya que es una temperatura de humidificación baja para las temperaturas de operación a las que se trabaja. Para la temperatura de humidificación de 50°C, la resistencia a la transferencia de materia presenta un mínimo para la temperatura de operación de 50°C. Por otro lado, para las temperaturas de operación superiores a la temperatura de humidificación de 50°C, la resistencia a la transferencia de materia aumenta. Para la temperatura de humidificación de 60°C la resistencia a la transferencia de materia permanece constante con la temperatura de operación.



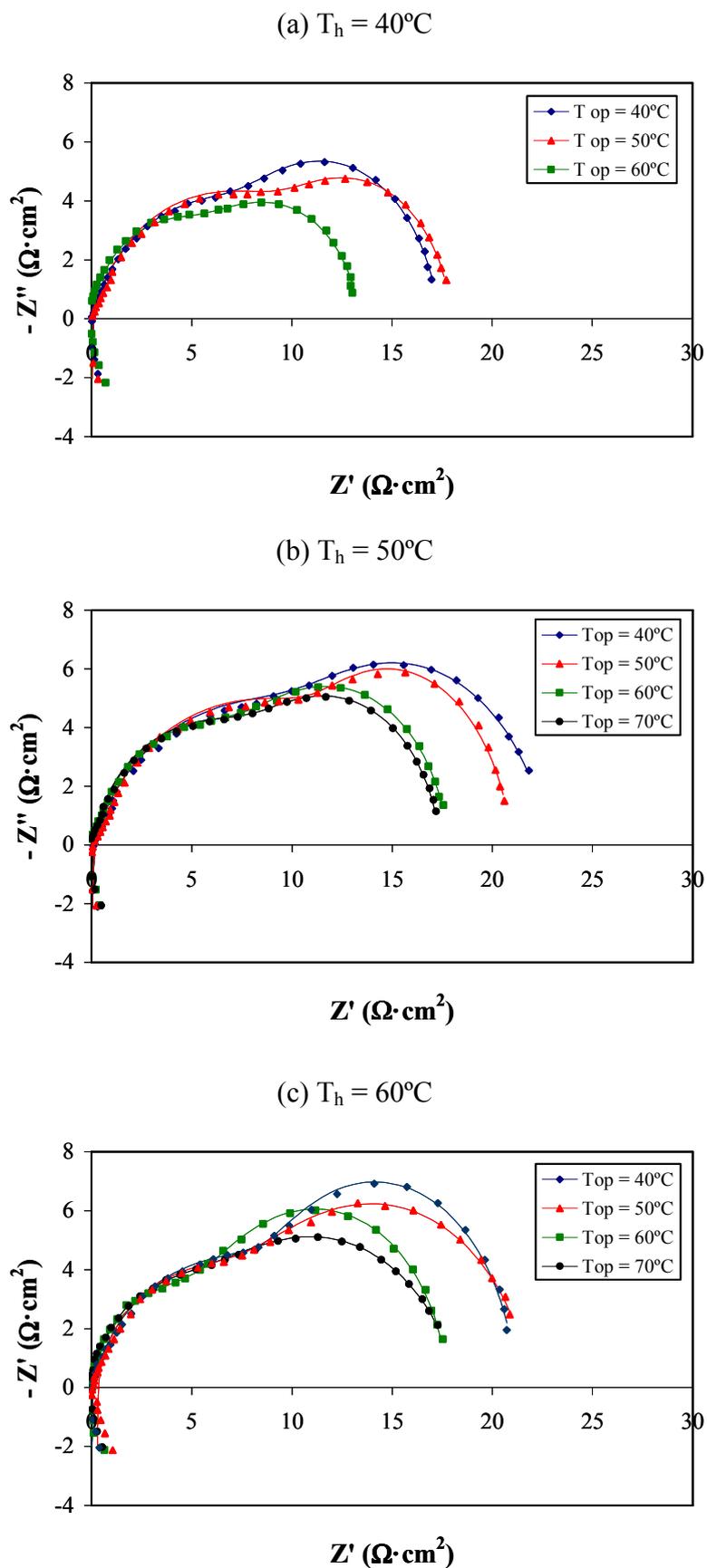
**Figura VI.44:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación cuando la pila de combustible opera en la zona de control por caída óhmica.

#### 4.1.3. Control por transferencia de materia

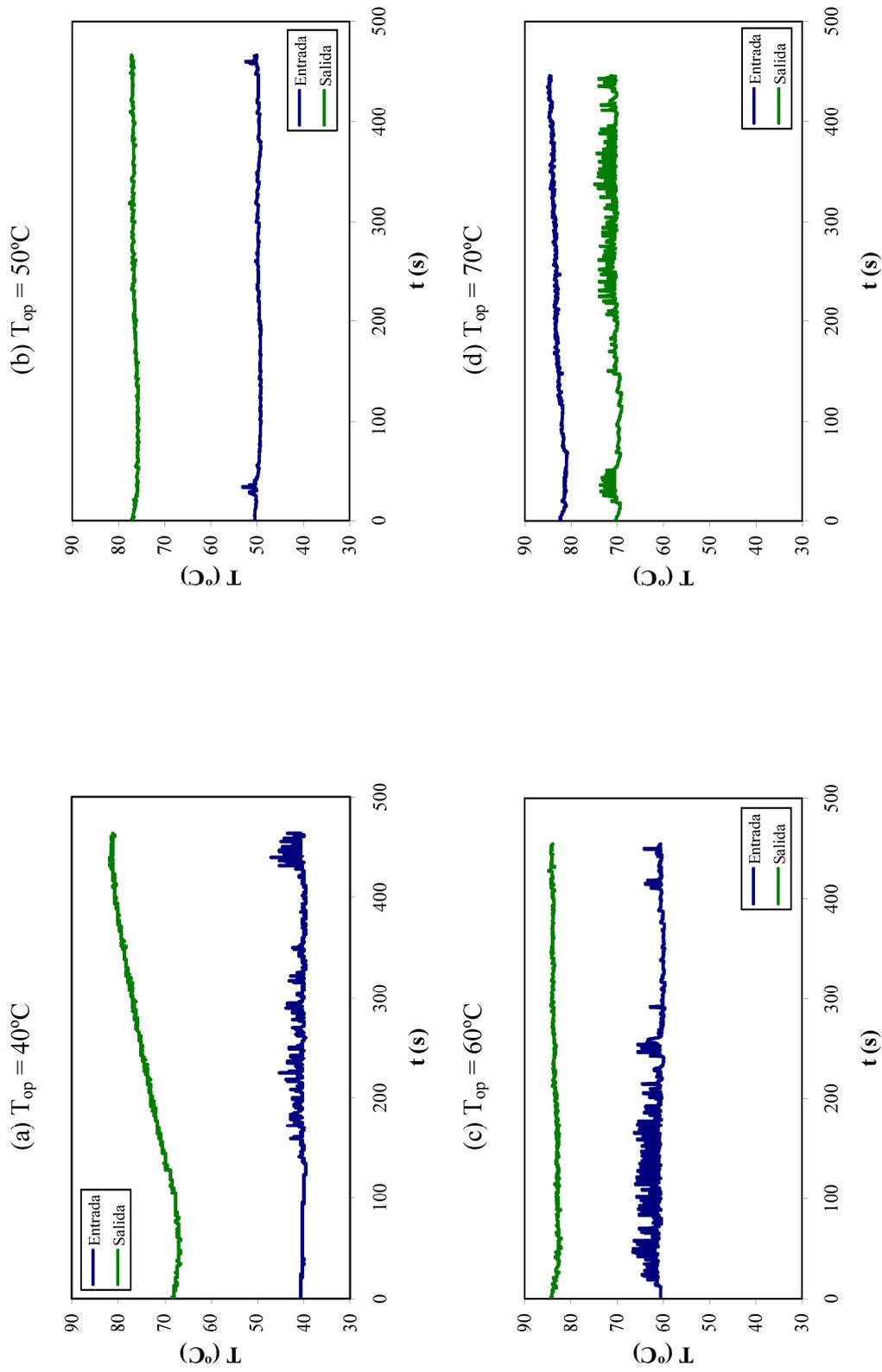
A continuación, se presentan los resultados obtenidos cuando la pila de combustible opera en la zona de la curva de polarización controlada por transferencia de materia para una densidad de corriente de  $0.2586 \text{ A/cm}^2$ . En la Figura VI.45 se representan los espectros de impedancias obtenidos para las temperaturas de humidificación de  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$  y diferentes temperaturas de operación. A diferencia de los resultados obtenidos en los casos anteriores, en esta zona de la curva de polarización, la temperatura de operación influye poco en el arco cinético que se obtiene a altas frecuencias, mientras que la amplitud del arco obtenido a bajas frecuencias relacionado con la transferencia de materia disminuye con la temperatura de operación, lo cual implica un mejor funcionamiento de la pila de combustible [12]. En esta zona de la curva de polarización la reacción se encuentra controlada por la transferencia de materia, la cinética de reacción no es un factor limitante, por tanto, es lógico que el arco cinético sea similar en todos los casos y no se vea afectado por la temperatura de operación. Además, con el aumento de la temperatura de operación se favorece la eliminación del agua, por lo que es lógico que los arcos obtenidos a bajas frecuencias disminuyan con el aumento de la temperatura de operación.

En este caso también se obtienen diferencias entre la temperatura a la entrada y a la salida de la pila de combustible, igual que ocurría en los apartados anteriores, tal como puede observarse en la Figura VI.46, donde se representan las temperaturas a la entrada y a la salida de la pila de combustible. Sin embargo, a pesar de las elevadas temperaturas alcanzadas, al

aumentar la densidad de corriente la producción de agua es mayor lo que aumenta la humidificación de la membrana [36].



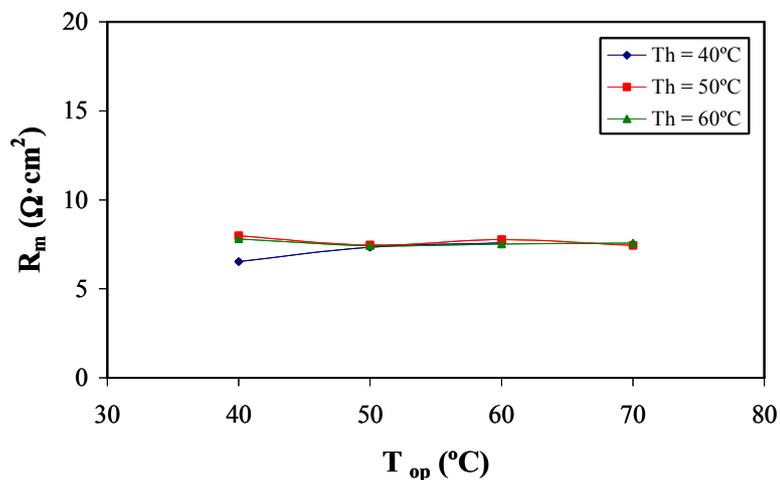
**Figura VI.45:** Espectros de impedancias de la pila de combustible a diferentes temperaturas de operación y de humidificación en la zona de control por transferencia de materia



**Figura VI.46:** Variación de la temperatura con el tiempo a la entrada y la salida del circuito de refrigeración cuando la pila de combustible opera en la zona de control por transferencia de materia a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación.

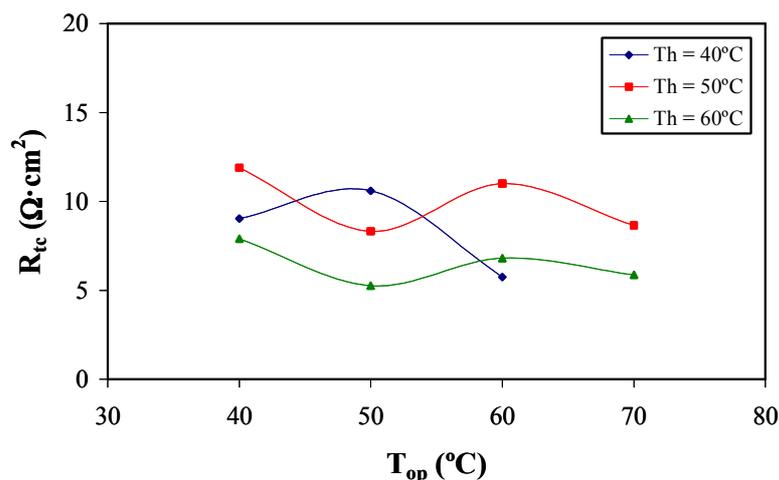
Los valores de la resistencia óhmica, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia a la transferencia de materia obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales al CEE del Modelo 2 para la pila de combustible se muestran en las Figuras VI.47, VI.48 y VI.49.

En la Figura VI.47 se representa el efecto de la temperatura de operación sobre la resistencia óhmica para varias temperaturas de humidificación. Como se puede observar en la figura, la resistencia óhmica permanece constante con la temperatura de operación y con la temperatura de humidificación. Esta zona de la curva de polarización está dominada por las pérdidas de la transferencia de materia, por lo que la resistencia óhmica permanece prácticamente constante.



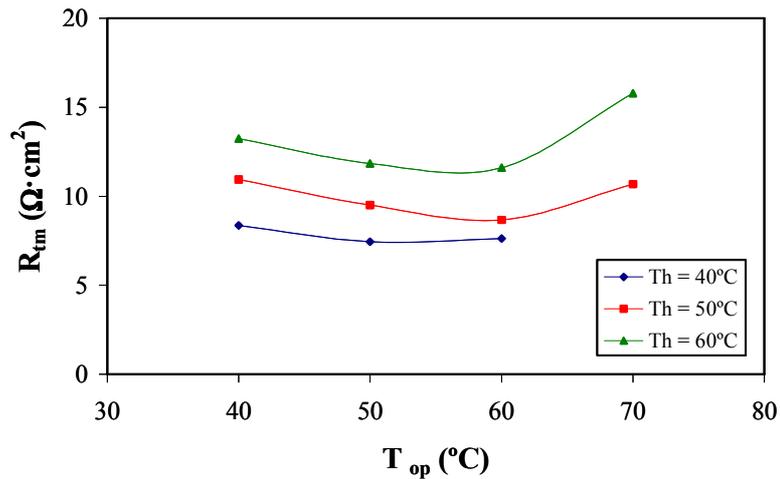
**Figura VI.47:** Valores de la resistencia óhmica de la pila de combustible frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación en la zona de control por transferencia de materia.

La resistencia a la transferencia de carga obtenida en esta zona de trabajo a diferentes temperaturas de operación y de humidificación se representa en la Figura VI.48. La resistencia a la transferencia de carga permanece prácticamente constante con el aumento de la temperatura de operación, y disminuye con el aumento de la temperatura de humidificación, ya que al aumentar la temperatura de humidificación se favorece la hidratación de la membrana, sobre todo a altas temperaturas.



**Figura VI.48:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga de la pila de combustible frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación en la zona de control por transferencia de materia.

Los valores de la resistencia a la transferencia de materia obtenidos para las diferentes temperaturas de operación y de humidificación en esta zona de la curva de operación se presentan en la Figura VI.49. La resistencia a la transferencia de materia, para las temperaturas de humidificación de 50°C y 60°C, disminuye con el aumento de la temperatura de operación hasta que se alcanzan los 60°C, y aumenta bruscamente cuando la temperatura de operación es de 70°C. Para una temperatura de humidificación de 40°C la resistencia permanece constante. Además, en la Figura VI.49 se observa que la resistencia a la transferencia de materia aumenta con la temperatura de humidificación, esto puede ser debido a que la resistencia a la transferencia de materia también está relacionada con el contenido en agua de la pila de combustible, por tanto, al aumentar la temperatura de humidificación junto con la mayor cantidad de agua producida a elevadas densidades de corriente hace que aumente la cantidad de agua en las celdas y también la resistencia a la transferencia de materia.



**Figura VI.49:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia de la pila de combustible frente a la temperatura de operación a diferentes temperaturas de humidificación en la zona de control por transferencia de materia.

Como se ha podido comprobar en el estudio del comportamiento de la pila de combustible mediante la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas, las temperaturas de humidificación y de operación no tienen un efecto claro sobre el funcionamiento de la pila de combustible. Esto puede ser debido a que, como se ha comentado anteriormente, las celdas de la pila de combustible no trabajan a la misma temperatura. Por ello, se ha realizado un estudio mediante la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas de la influencia que tienen las temperatura de operación y de humidificación en tres celdas que se encuentran situadas en posiciones diferentes de la pila de combustible: a la entrada del circuito de refrigeración, celda 1, en el centro de la pila, celda 10, y a la salida del refrigerante celda 20.

#### 4.2. CELDAS INDIVIDUALES

En este apartado se ha utilizado la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para estudiar el efecto de la temperatura de operación sobre el comportamiento de las celdas 1, 10 y 20. El estudio se ha realizado en las tres zonas de la curva de polarización, a una temperatura de humidificación de 50°C, en modo de operación *dead-end* para el ánodo y un coeficiente estequiométrico del aire de 5.

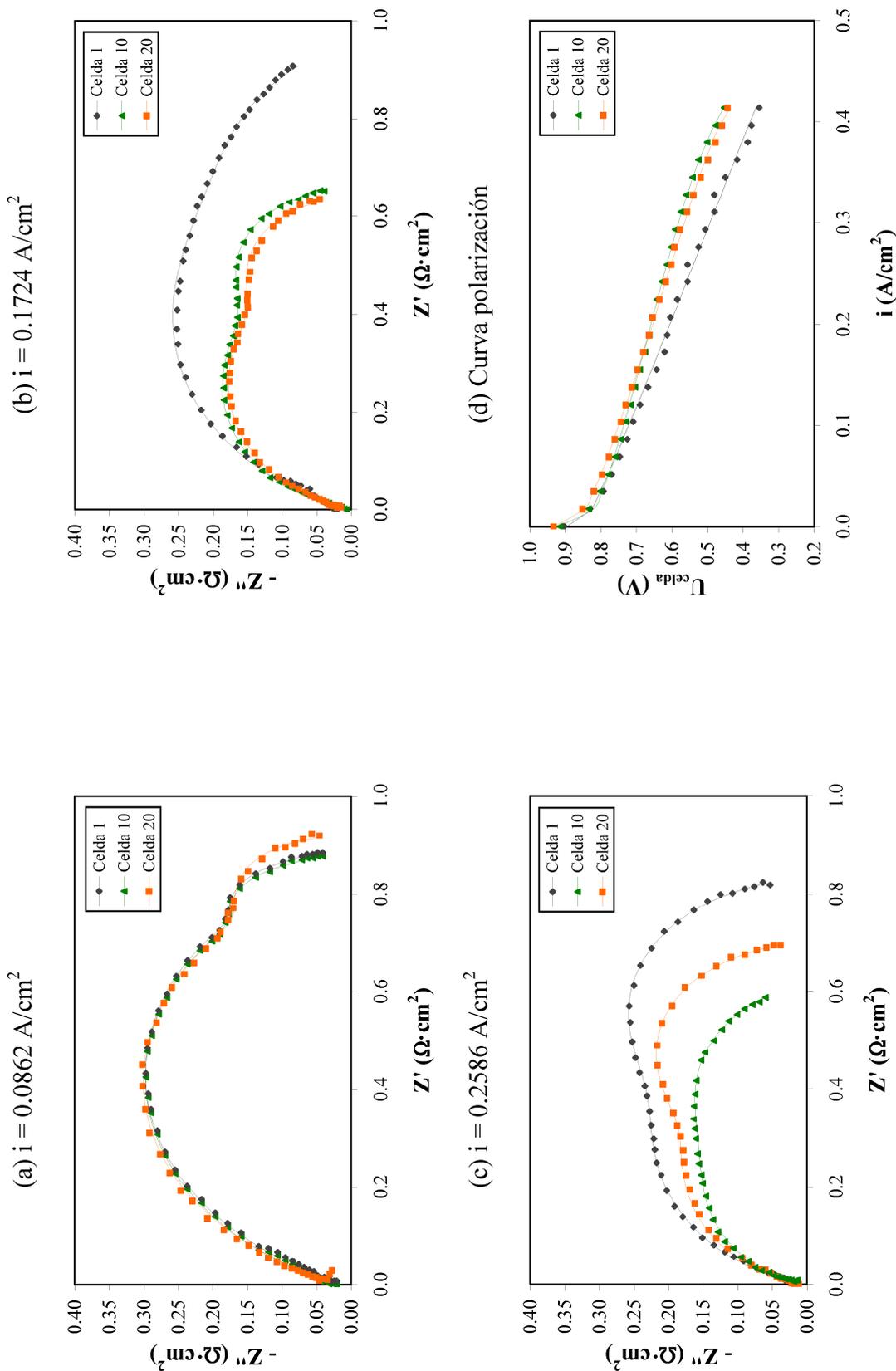
En la Figura VI.50 se representan los espectros de impedancias obtenidos a una temperatura de operación de 40°C y tres densidades de corriente, de 0.0862 A/cm<sup>2</sup>, 0.1724 A/cm<sup>2</sup> y 0.2586 A/cm<sup>2</sup> que son representativas de las tres zonas características de la curva de

polarización. En la Figura VI.50, también se representan las curvas de polarización de las tres celdas objeto de estudio.

En la Figura VI.50 (a) se pueden ver los espectros de impedancia obtenidos para las tres celdas estudiadas a una densidad de corriente de  $0.0862 \text{ A/cm}^2$  para las condiciones de temperatura especificadas anteriormente. En esta figura se observa que las tres celdas presentan un comportamiento similar, obteniéndose prácticamente el mismo arco cinético. En las curvas de polarización obtenidas a las mismas temperaturas de operación, que se presenta en la Figura VI.50 (d) no se observan apenas diferencias en la zona de control por activación.

La Figura VI.50 (b) muestra los espectros de impedancias obtenidos para las tres celdas a una densidad de corriente de  $0.1724 \text{ A/cm}^2$ . A esta densidad de corriente de trabajo, la celda 1 es la que presenta mayores impedancias, por tanto, peor funcionamiento, mientras que las celdas 10 y 20 presentan un comportamiento muy similar, siendo la amplitud del espectro de impedancias de la celda 20 ligeramente menor, sobretodo a bajas frecuencias. Si se comparan los resultados obtenidos con la curva de polarización mostrada en la Figura VI.50 (d), se observa que para esta densidad de corriente de  $0.1724 \text{ A/cm}^2$ , la celda 1 presenta el peor funcionamiento dando lugar a potenciales menores. Sin embargo, en esta zona no existen diferencias importantes entre el comportamiento de las celdas 10 y 20.

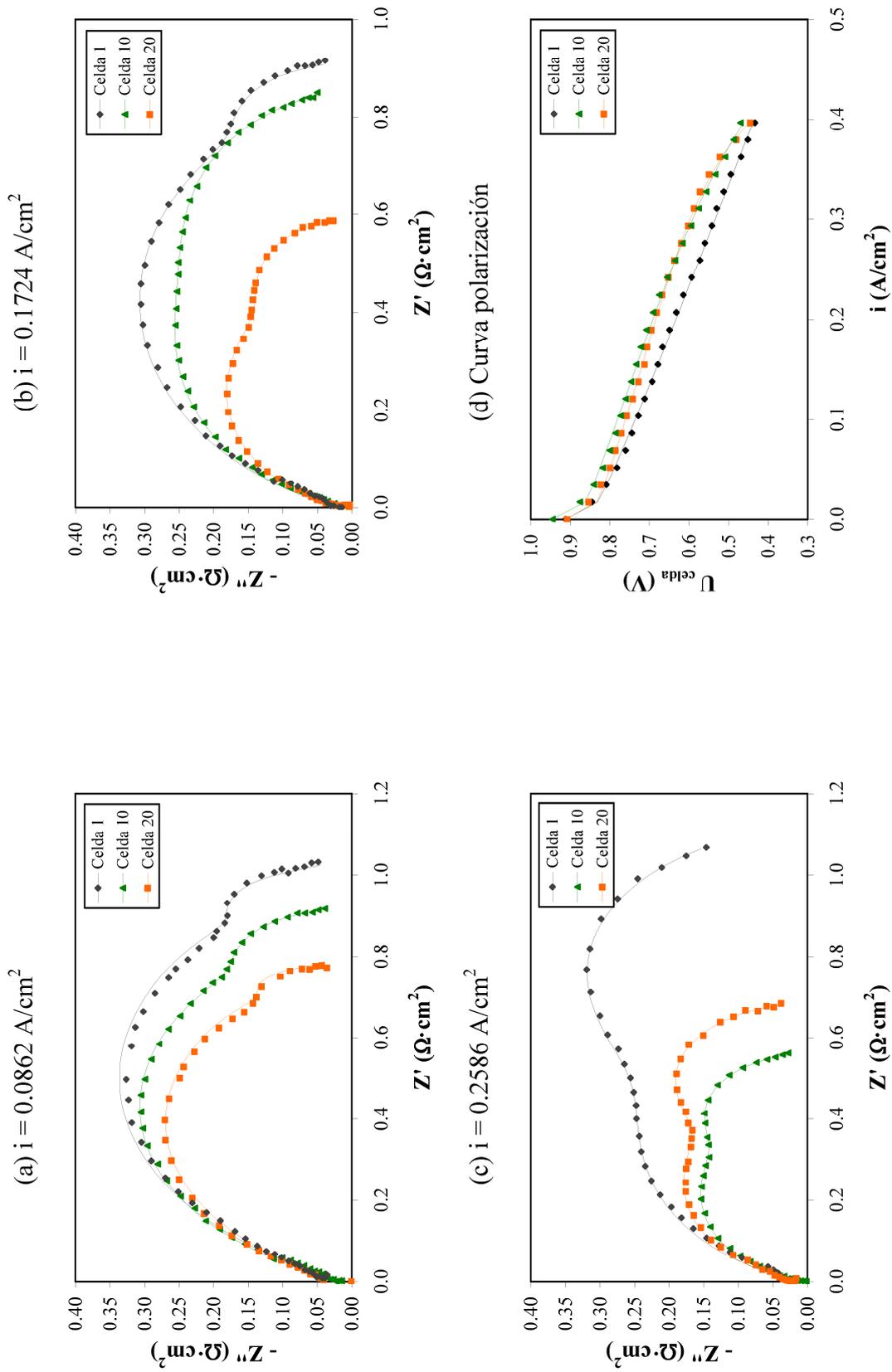
Para la densidad de corriente de  $0.2586 \text{ A/cm}^2$ , Figura VI.50 (c), se observa que la celda 1 presenta los mayores valores de impedancia y, por tanto, el peor funcionamiento de las tres celdas seguidas por las celdas 20 y 10, siendo esta última la que presenta el mejor funcionamiento. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el estudio estacionario, ya que tal como se puede observar en las curvas de polarización presentadas en la Figura VI.50 (d), para la zona de control por transferencia de materia, es la celda 1 la que menor potencial proporciona, seguida de la celda 20 y de la celda 10 que es la que proporciona mayor potencial.



**Figura VI.50:** Espectros de impedancias de tres celdas individuales y sus curvas de polarización a una temperatura de humidificación de 50°C y una temperatura de operación de 40°C en las tres zonas de la curva de polarización.

En la zona de control por activación, la temperatura favorece la cinética de reacción, por tanto, el aumento de ésta favorece el funcionamiento de la pila de combustible. La celda 20 es la que opera a mayor temperatura y proporciona un potencial mayor en esta zona de la curva de polarización, sin embargo esta mejora de la celda 20 no se ve reflejada en el espectro de impedancias, donde los arcos cinéticos de las tres celdas son similares. Al aumentar la densidad de corriente, en la zona de control por caída óhmica, la temperatura de las tres celdas aumenta, ya que como se ha visto en apartados anteriores, la temperatura aumenta con la densidad de corriente de trabajo. Además, el aumento de densidad de corriente lleva consigo un aumento de la cantidad de agua producida, por tanto, el grado de humidificación de la membrana también será mayor que en la zona de control por activación, por lo que son las celdas 10 y 20 las que presentan mejor comportamiento. Al aumentar la densidad de corriente a  $0.2586 \text{ A/cm}^2$ , la temperatura vuelve a aumentar, pero también se genera más agua, por lo que se llega a una situación de equilibrio.

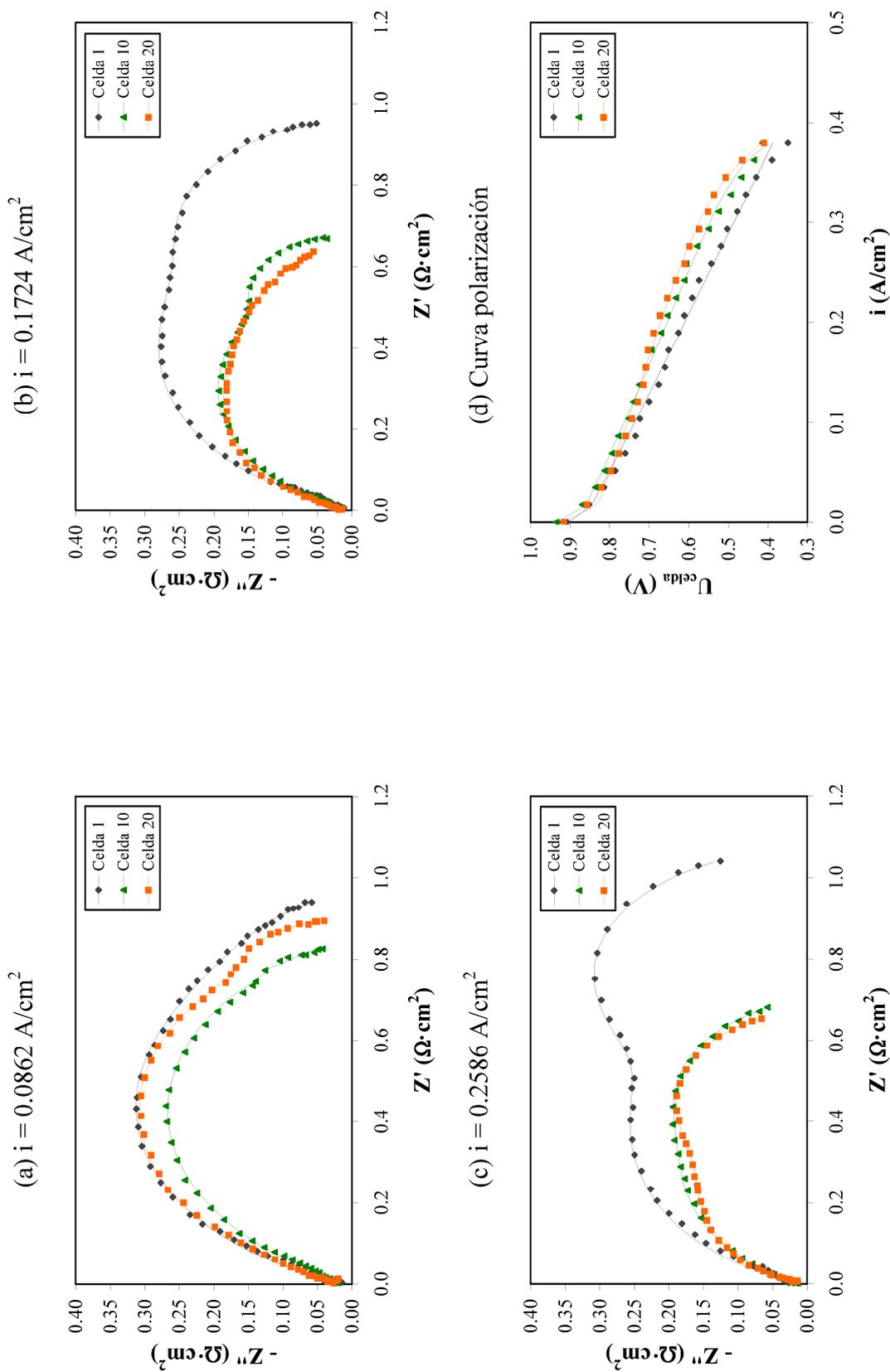
En la Figura VI.51 se representan los espectros de impedancias obtenidos para las tres celdas a las tres densidades de corrientes de trabajo especificadas anteriormente a unas temperaturas de humidificación y de operación de  $50^\circ\text{C}$ . También se representan las curvas de polarización de las tres celdas obtenidas en las mismas condiciones



**Figura VI.51:** Espectros de impedancias de tres celdas individuales y sus curvas de polarización a una temperatura de humidificación y de operación de 50°C en las tres zonas de la curva de polarización.

Los espectros de impedancias obtenidos a la densidad de corriente de  $0.0862 \text{ A/cm}^2$  y a temperaturas de operación y de humidificación de  $50^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura VI.51 (a), donde se observa cómo los dos arcos de impedancias disminuyen con la posición de la celda, presentando el mejor comportamiento la celda 20 y el peor comportamiento la celda 1. En la zona controlada por la caída óhmica, Figura VI.51 (b), se obtiene el mismo comportamiento, la impedancia disminuye con el aumento de la posición de la celda, siendo la celda 20 la que presenta el mejor funcionamiento. En las curvas de polarización presentadas en la Figura VI.51 (d), en esta zona de trabajo, no se observan diferencias importantes entre el funcionamiento de las celdas 10 y 20, mientras que la celda 1 proporciona el potencial más bajo. Para la densidad de corriente de trabajo de  $0.2586 \text{ A/cm}^2$ , el mejor funcionamiento corresponde a la celda 10, ya que es la que presenta menores valores de impedancia, mientras que la celda 1 presenta los valores de impedancia más altos. Si se comparan estos resultados con las curvas de polarización, se observa que para esta densidad de corriente la celda 1 es la que proporciona menor potencial, mientras que no se observan diferencias importantes entre los potenciales proporcionados por las celdas 10 y 20.

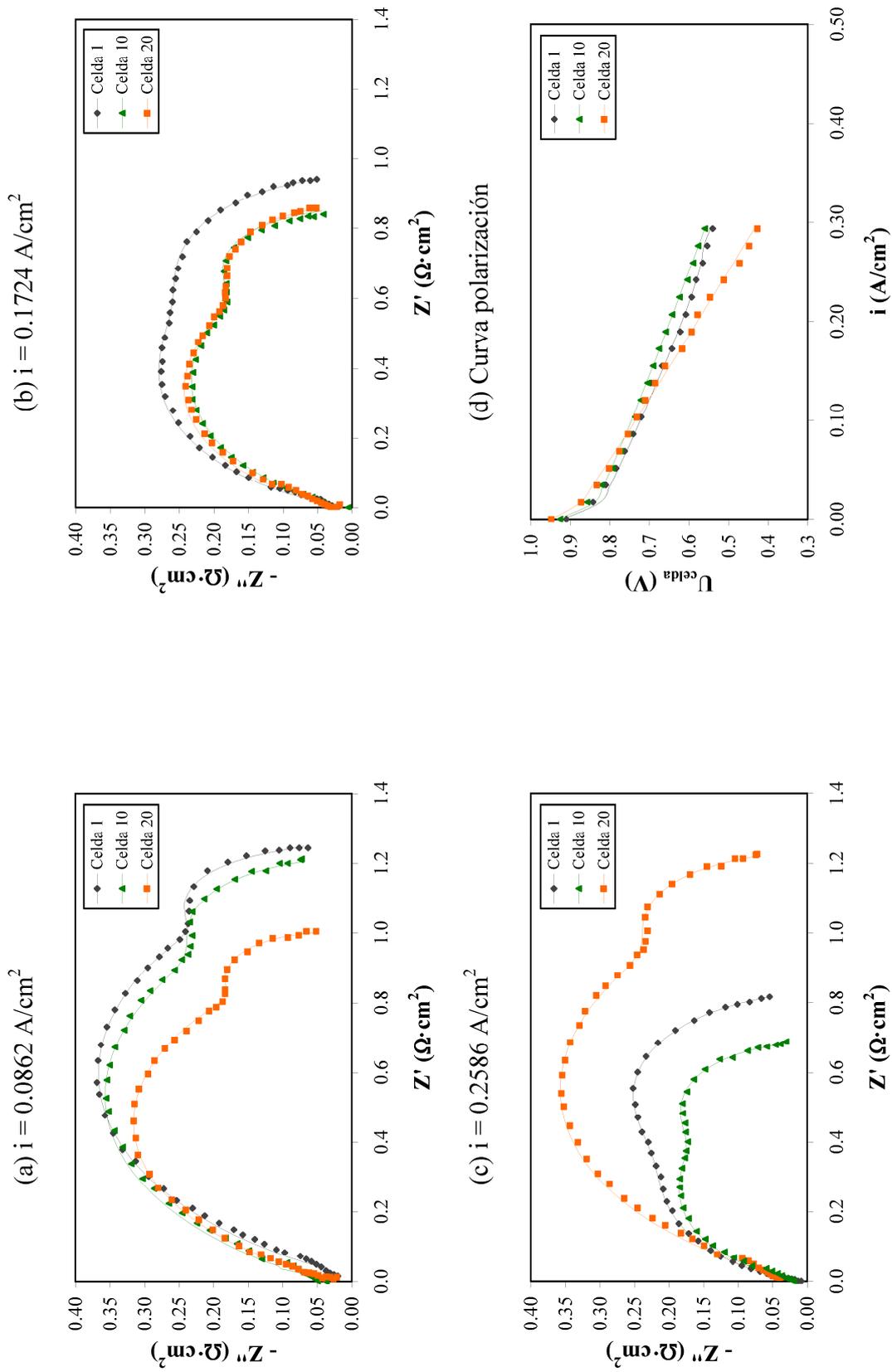
La Figura VI.52 muestra los espectros de impedancias de las tres celdas individuales para tres densidades de corriente de trabajo, cuando la temperatura de humidificación es de  $50^\circ\text{C}$  y la temperatura de operación de  $60^\circ\text{C}$ . En esta figura también se muestran las curvas de polarización de las tres celdas obtenidas a las mismas temperaturas de humidificación y de operación.



**Figura VI.52:** Espectros de impedancias de tres celdas individuales y sus curvas de polarización a una temperatura de humidificación de 50°C y una temperatura de operación de 60°C en las tres zonas de la curva de polarización.

En la Figura VI.52 (a) se muestran los espectros de impedancias obtenidos para la densidad de corriente de  $0.0862 \text{ A/cm}^2$ . Para estas condiciones de operación, la celda 10 presenta las menores impedancias, mientras que las celdas 1 y 20 presentan comportamientos similares. Estos resultados están en concordancia con las curvas de polarización que se muestran en la Figura VI.52 (d). Al aumentar la densidad de corriente de trabajo hasta  $0.1724 \text{ A/cm}^2$ , la celda 1 presenta los mayores valores de impedancia y las celdas 10 y 20 tienen un comportamiento similar, lo cual es coherente con los resultados que se muestran en las curvas de polarización. La celda 1 continúa empeorando su funcionamiento cuando se aumenta la densidad de corriente de trabajo hasta  $0.2586 \text{ A/cm}^2$ , tal como se puede observar en la Figura VI.52 (c). Por otro lado, a esta densidad de corriente la celda 20 es la que presenta mejor comportamiento al proporcionar los menores valores de impedancia. Igual que en los casos anteriores, estos resultados son coherentes con las curvas de polarización correspondientes para la misma densidad de corriente, tal como se puede comprobar en la Figura VI.52 (d)

Finalmente, en la Figura VI.53 se presentan los espectros de impedancias de las tres celdas obtenidos a una temperatura de humidificación de  $50^\circ\text{C}$  y una temperatura de operación de  $70^\circ\text{C}$  para las tres densidades de corriente de trabajo, junto con las curvas de polarización de las tres celdas a las mismas temperaturas de humidificación y de operación.

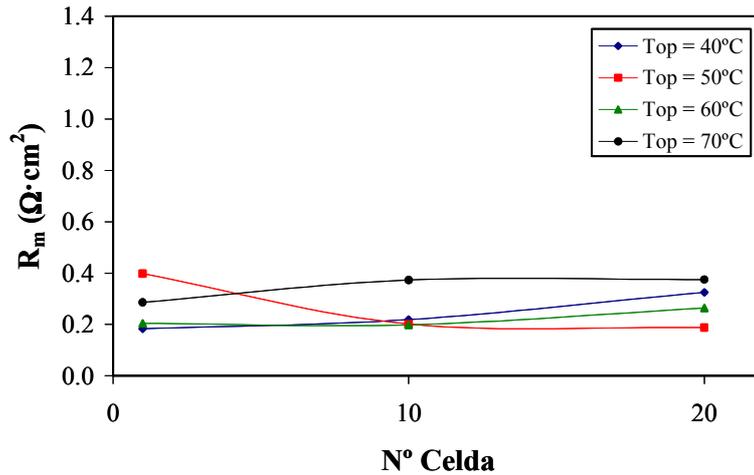


**Figura VI.53:** Espectros de impedancias de tres celdas individuales y sus curvas de polarización a una temperatura de humidificación de 50°C y una temperatura de operación de 70°C en las tres zonas de la curva de polarización.

Al aumentar la temperatura de operación hasta 70°C, el comportamiento de las celdas varía con respecto a los casos anteriores, sobretodo a altas densidades de corriente. Así, para las densidades de corriente de 0.0862 A/cm<sup>2</sup> y 0.1724 A/cm<sup>2</sup>, las celdas 10 y 20 presentan comportamientos similares y es la celda 1 la que presenta el peor comportamiento al presentar los mayores valores de impedancia, tal como puede observarse en las Figuras VI.53 (a) y VI.53 (b). Sin embargo, para la mayor densidad de corriente de 0.2586 A/cm<sup>2</sup>, la celda 10 presenta el mejor comportamiento y es la celda 20 la que proporciona los mayores valores de impedancia. Estos resultados son coherentes con las curvas de polarización de las tres celdas a las temperaturas de operación y de humidificación que se presentan en la Figura VI.53 (d).

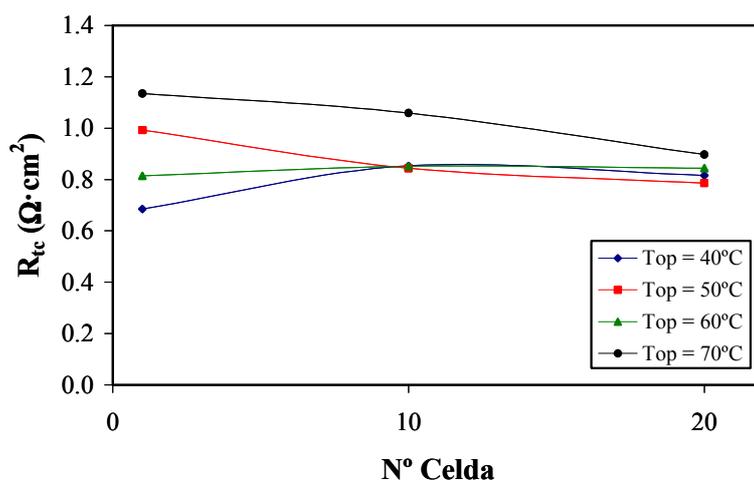
En las Figuras VI.54, VI.55, VI.56 se representan las resistencias de la membrana, a la transferencia de carga y a la transferencia de materia en función de la posición de la celda para las distintas temperaturas de operación, y a una densidad de corriente de 0.0862 A/cm<sup>2</sup> donde el proceso electroquímico está controlado por la transferencia de carga.

Como puede observarse en la Figura VI.54 la resistencia de la membrana permanece constante en las celdas 1 y 10 para las temperaturas de operación de 40°C y 60°C, y aumenta en la celda 20 debido al aumento de temperatura que se produce al avanzar en la posición de las celdas que componen la pila de combustible. Para la temperatura de humidificación de 50°C, al aumentar la temperatura con la posición de las celdas se produce una disminución en el contenido en agua de la membrana que hace que aumente la resistencia de la membrana. Hay que destacar que las mayores resistencias se alcanzan para la mayor temperatura de operación de 70°C, ya que a esta temperatura es más acusado el proceso de evaporación del agua.



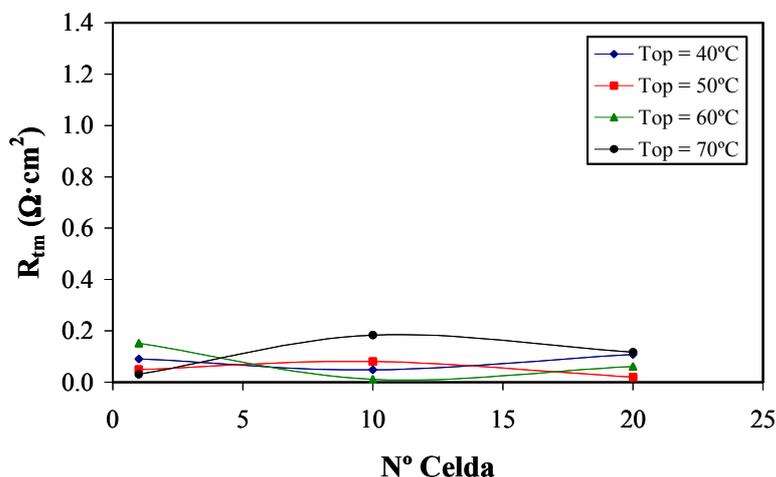
**Figura VI.54:** Valores de la resistencia de la membrana frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por activación.

La resistencia a la transferencia de carga disminuye con la posición de las celdas, para las mayores temperaturas de operación de 70°C, tal como se observa en la Figura VI.55, y aumenta con la posición para la menor temperatura de operación de 40°C. La transferencia de carga mejora con la temperatura, de ahí que dicho parámetro disminuya con la posición de las celdas. Hay que destacar que los mayores valores de resistencia a la transferencia de carga se alcanzan para la temperatura de operación de 70°C, ya que a las bajas densidades de corriente de trabajo la producción de agua es muy baja, que junto con la evaporación que se produce a esta temperatura de operación hace que la membrana se deshidrate más lo cual da lugar a una cinética más lenta.



**Figura VI.55:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por activación.

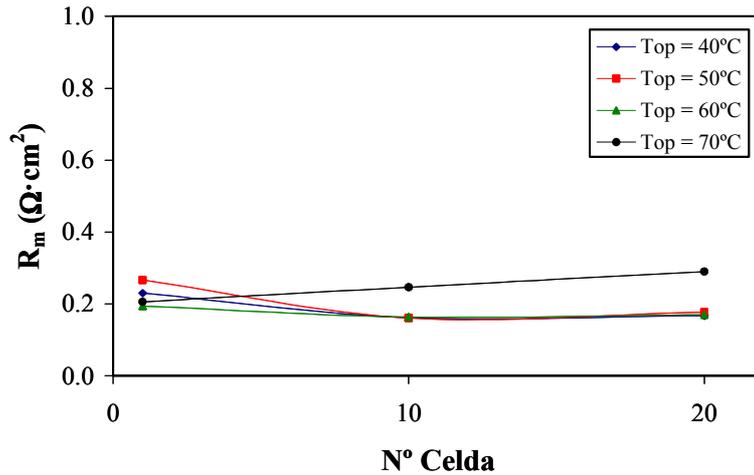
Finalmente, la resistencia a la transferencia de materia permanece prácticamente constante con la posición de las celdas. También se puede observar en esta figura que los valores de la resistencia a la transferencia de materia son muy bajos con respecto a la resistencia de la membrana y a la resistencia a la transferencia de carga, ya que en esta zona de la curva de polarización las limitaciones por transferencia de materia son muy bajas.



**Figura VI.56:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por activación.

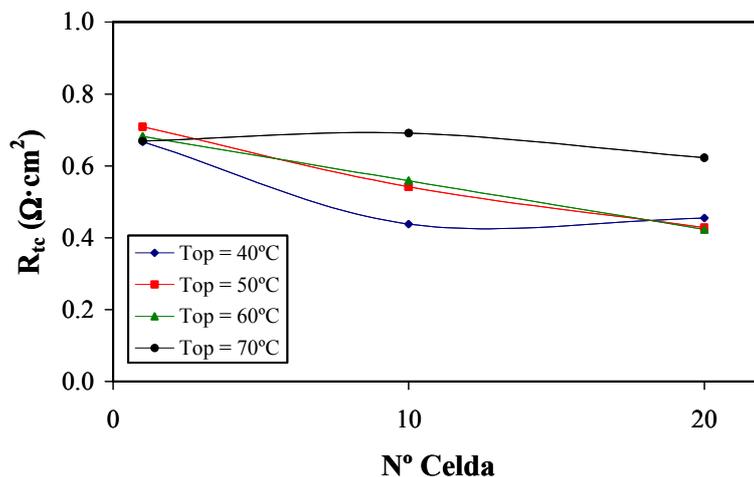
Las Figuras VI.57, VI.58 y VI.59 presentan la resistencia de la membrana, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia a la transferencia de materia de las tres celdas estudiadas a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible está operando en la zona de control por caída óhmica.

La resistencia de la membrana disminuye con la posición de la celda cuando se pasa de la celda 1 a la celda 10, tal como se muestra en la Figura VI.57, y se mantiene constante en la celda 20. Esta resistencia no muestra variaciones importantes con la temperatura de operación, excepto para la mayor temperatura donde la resistencia de la celda es más alta, lo cual puede ser debido a que la temperatura que se alcanza, sobretodo en las celdas 10 y 20 es más alta.



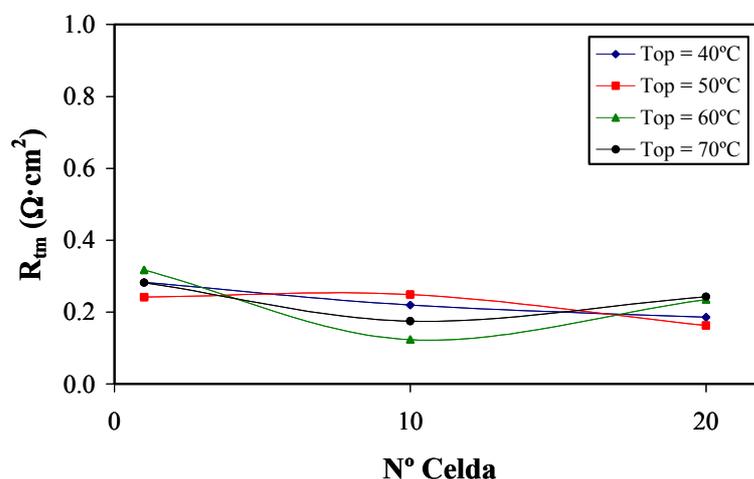
**Figura VI.57:** Valores de la resistencia de la membrana frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por caída óhmica.

Para las temperaturas de operación de 50°C y 60°C, la resistencia a la transferencia de carga disminuye con la posición de las celdas para las cuatro temperaturas de operación estudiadas. La transferencia de carga mejora con la temperatura, de ahí que la resistencia a la transferencia de carga disminuya con la posición de las celdas. En la celda 10 se observa un mínimo de resistencia para la temperatura de operación de 40°C y un máximo para la temperatura de operación de 70°C.



**Figura VI.58:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por caída óhmica.

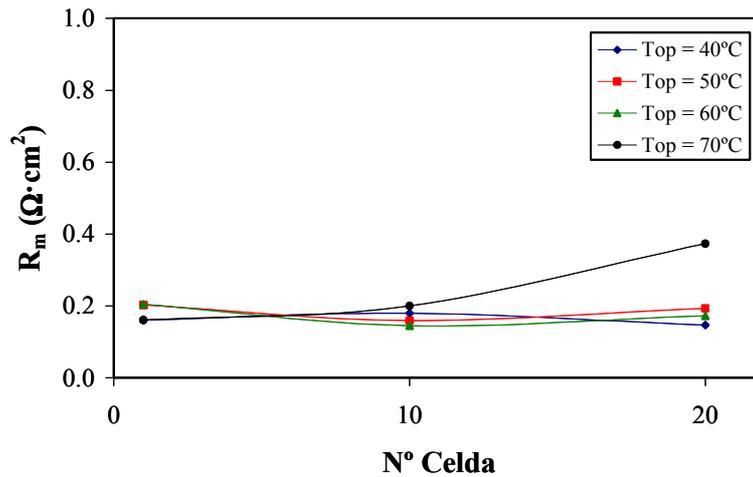
La resistencia a la transferencia de materia permanece prácticamente constante con la posición de las celdas para las temperaturas de operación de 40°C y 50°C. Sin embargo, para las temperaturas de operación de 60°C y 70°C la resistencia presenta un mínimo en la celda 10, lo cual puede ser debido a que las condiciones de operación de esta celda sean más óptimas debido a su posición intermedia dentro de la pila de combustible.



**Figura VI.59:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por caída óhmica.

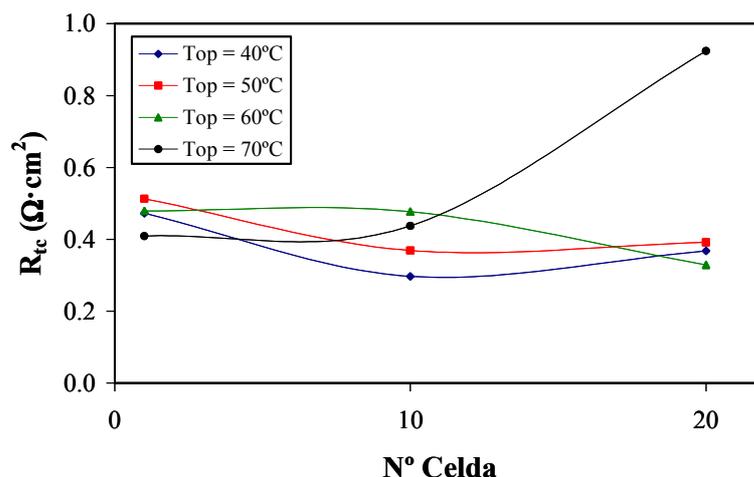
Las Figuras VI.60, VI.61 y VI.62 presentan las resistencias de la membrana, resistencias a la transferencia de carga y a la transferencia de materia para las tres celdas a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por transferencia de materia.

Para las temperaturas de operación de 40°C, 50°C y 60°C, la resistencia de la membrana permanece prácticamente constante con la posición de las celdas y con la temperatura de operación. Sin embargo, para la mayor temperatura de operación de 70°C, la resistencia de la membrana aumenta con la posición de las celdas, presentando la mayor resistencia en la celda 20, tal como se observa en la Figura VI.60. Este aumento de la resistencia de la membrana en la celda 20 se debe a que la temperatura que se alcanza en la celda es muy alta debido a la posición que ocupa dentro de la pila de combustible, y a que la temperatura de humidificación a la que se trabaja es baja para esas temperaturas de operación.



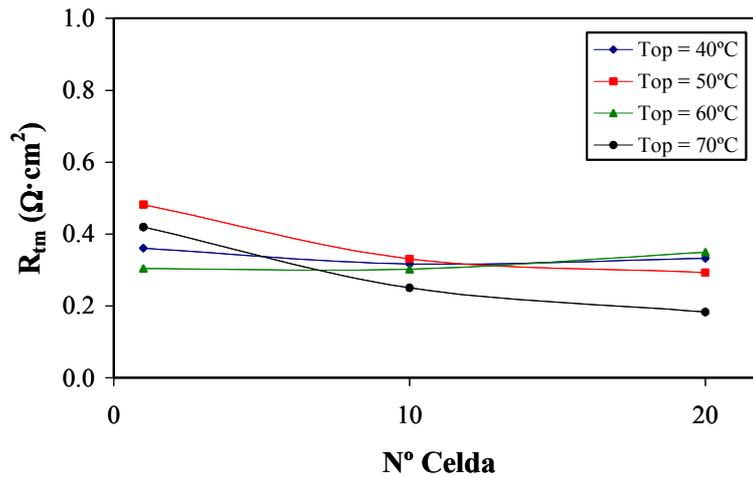
**Figura VI.60:** Valores de la resistencia de la membrana frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por transferencia de materia.

La resistencia a la transferencia de carga disminuye con la posición de las celdas para las temperaturas de operación de 40°C, 50°C y 60°C, tal como puede observarse en la Figura VI.61. La transferencia de carga mejora con la temperatura de operación, por tanto, la resistencia a la transferencia de carga disminuye con la posición de las celdas. Para la temperatura de operación de 70°C se observa el efecto contrario, la resistencia a la transferencia de carga aumenta con la posición de la celda, obteniendo un valor muy alto en la celda 20. Esto es debido a que la temperatura de operación de 70°C es muy alta para la temperatura de humidificación a la que opera la pila de combustible, 50°C, lo cual da lugar a una deshidratación de la membrana. Además, esta temperatura de operación es mayor en la celda 20 debido a la posición que ocupa dentro de la pila de combustible. Por tanto, es la que mayor resistencia a la transferencia de carga presenta.



**Figura VI.61:** Valores de la resistencia a la transferencia de carga frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por transferencia de materia.

Las resistencias a la transferencia de materia se mantienen prácticamente constantes con la posición para las temperaturas de operación de 40°C y 60°C, y disminuye con la posición de las celdas para las temperaturas de operación de 50°C y 70°C, sobretodo para la temperatura más alta, tal como se observa en la Figura VI.62. En esta zona de la curva de polarización la producción de agua es mayor, por tanto, una temperatura de operación alta favorece la eliminación del agua, lo cual también afecta a la resistencia a la transferencia de materia que disminuye cuando la temperatura de operación es muy alta. En la Figura VI.62 también se observa que los valores de las resistencias a la transferencia de materia son superiores a los obtenidos en otras zonas de operación de la curva de polarización, ya que esta zona se encuentra dominada por las pérdidas de potencial asociadas a la transferencia de materia.



**Figura VI.62:** Valores de la resistencia a la transferencia de materia frente a la posición de la celda a una temperatura de humidificación de 50°C y diferentes temperaturas de operación cuando la pila de combustible trabaja en la zona de control por transferencia de materia.

## 5. CONCLUSIONES.

- ❖ La técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas permite el estudio del funcionamiento de las pilas de combustible aplicando una perturbación de densidad de corriente, con una amplitud y frecuencia conocida y registrando una respuesta de potencial.
- ❖ Los diagramas de Nyquist obtenidos para la pila de combustible completa y para las celdas individuales presentan dos arcos, uno a altas frecuencias relacionado con la cinética de reacción y otro a bajas frecuencias relacionado con las limitaciones por transferencia de materia. El diagrama de Nyquist que se obtiene para la pila de combustible también presenta valores de impedancias que aparecen en el eje negativo de  $-Z''$  que son debidos al comportamiento inductor de todos los cables y equipos auxiliares que forman el montaje experimental.

- ❖ Los datos experimentales se han ajustado a dos circuitos eléctricos equivalentes: El primer circuito propuesto para este sistema está formado por la resistencia óhmica o de la membrana y dos circuitos en serie que a su vez están formados por una resistencia y una constante de fase cada uno. El segundo circuito está formado por la resistencia óhmica o de la membrana unida en serie a una constante de fase que a su vez se encuentra unida en paralelo a otra resistencia y a una impedancia de Warburg. En ambos casos, para el ajuste de los datos de la pila de combustible se ha añadido una inductancia en serie con la resistencia óhmica.
- ❖ Se ha comprobado que los resultados experimentales obtenidos para la pila de combustible y para una celda individual se ajustan correctamente a ambos circuitos equivalentes, sin embargo, se ha seleccionado el segundo modelo, ya que es el que menos errores de ajuste proporciona.
- ❖ A partir del ajuste de los resultados experimentales al modelo propuesto se han obtenido los valores de la resistencia óhmica o de la membrana,  $R_m$ , la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$  y la resistencia a la transferencia de materia,  $R_{tm}$ .

#### Efecto de la densidad de corriente aplicada.

- ❖ La densidad de corriente de operación influye en los espectros de impedancias. Conforme aumenta la densidad de corriente, el arco cinético obtenido a altas frecuencias disminuye, mientras que el arco obtenido a bajas frecuencias aumenta con la densidad de corriente debido a que al aumentar la densidad de corriente, aumenta el consumo de gases y, por tanto, aumentan las limitaciones por transferencia de materia. Además, al aumentar la densidad de corriente la cantidad de agua producida es mayor, esto hace que se puedan encharcar las celdas, y se perjudique la difusión del oxígeno hacia los centros activos del catalizador dificultando la transferencia de materia. El efecto de la densidad de corriente sobre los espectros de impedancia de las celdas individuales es el mismo que para la pila de combustible.
- ❖ La resistencia de la membrana disminuye con el aumento de la densidad de corriente. Al aumentar la densidad de corriente la producción de agua es mayor, lo cual implica

una mejor humidificación para la membrana, dando lugar a una mayor conductividad y, por tanto, a una disminución de la resistencia.

- ❖ La resistencia a la transferencia de carga disminuye con el aumento de la densidad de corriente ya que la cinética de la reacción deja de ser el proceso controlante.
- ❖ La resistencia a la transferencia de materia aumenta con la densidad de corriente. Las limitaciones por transferencia de materia son mayores conforme aumenta la densidad de corriente, ya que el consumo de gases y la acumulación de agua aumentan, perjudicando el acceso de los gases a los centros activos de catalizador.

#### Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación.

- ❖ En la zona de control por activación, el aumento de la temperatura de operación da lugar a espectros de impedancias con mayor diámetro, lo cual perjudica el funcionamiento de la pila de combustible. Sin embargo, para una temperatura de operación constante, el aumento de la temperatura de humidificación favorece el funcionamiento de la pila de combustible, ya que se obtienen espectros con menores valores de impedancias. La resistencia óhmica aumenta con la temperatura de operación y disminuye la temperatura de humidificación.
- ❖ En la zona de control por caída óhmica, la influencia de la temperatura sobre los espectros de impedancia es similar a la obtenida en la zona de control por activación. El aumento de la temperatura de operación da lugar a un aumento en el diámetro de los espectros de impedancia, sin embargo, el aumento de la temperatura de humidificación disminuye el diámetro de los espectros de impedancia, dando lugar a una mejora en el funcionamiento de la pila de combustible. La resistencia óhmica aumenta con la temperatura de operación y disminuye con la temperatura de humidificación. La resistencia a la transferencia de carga sigue el mismo compartimiento, aumenta con la temperatura de operación, debido a la deshidratación de las membranas si no se encuentran bien humidificadas. Finalmente, la resistencia a la transferencia de carga aumenta con la temperatura de operación, y disminuye cuando aumenta la temperatura de humidificación sobretodo a altas temperaturas de operación.

- ❖ En la zona de control por transferencia de materia el arco cinético que se observa a altas frecuencias no se ve influenciado por la temperatura de operación. Sin embargo, el arco de impedancias relacionado con la transferencia de materia, disminuye con la temperatura de operación, produciendo una mejora en el funcionamiento de pila de combustible. La resistencia óhmica en esta zona de la curva de polarización permanece constante con las temperaturas de operación y de humidificación. La resistencia a la transferencia de carga permanece prácticamente constante con la temperatura de operación, y disminuye con la temperatura de humidificación. La resistencia a la transferencia de materia disminuye con el aumento de la temperatura de operación hasta alcanzar la temperatura de operación de 70°C donde se produce un aumento de dicha resistencia. Cuando la temperatura de humidificación aumenta, también se observa un aumento de la resistencia a la transferencia de materia.
  
- ❖ Se ha estudiado el espectro de impedancias de tres celdas individuales, celdas 1, 10 y 20 en diferentes zonas de la curva de polarización. A bajas temperaturas de operación no se observan diferencias importantes en el funcionamiento de las celdas en la zona de control por activación. Conforme aumenta la densidad de corriente, en la zona de control por caída óhmica, la celda 1 presenta el peor funcionamiento y las celdas 10 y 20 presentan un comportamiento muy similar. En la zona de control por transferencia de materia, es la celda 20 la que mejor funcionamiento presenta seguida por la celda 10. A altas densidades de corriente, la producción de agua es mayor y por tanto el grado de humidificación de la membrana aumenta, favoreciendo a la celda 20 que opera a mayor temperatura.
  
- ❖ A altas temperaturas de operación, el comportamiento de las celdas es muy similar en las zonas de control por activación y control por caída óhmica, siendo la celda 20 la que mejor comportamiento presenta en estas zonas. Sin embargo en la zona de transferencia de materia, la celda 20 es la que presenta un peor funcionamiento. Todos estos resultados son coherentes con los que se han obtenido en el estudio estacionario de las tres celdas a las mismas condiciones de operación y humidificación.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Mérida, D. A. Harrington, J. M. Le Canut y G. McLean, Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 264-274.
- [2] Jinfeng Wu, Xiao Z. Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin y JiuJun Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1735-1746.
- [3] Mail.Hunsom, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for PEM fuel cells. En: *Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds. Techniques, materials and applications*. J.Yarwood, R. Douthwaite, S.B. Duckett (ed), The Royal Society Chemistry, Cambridge, (2012), pp. 196-247.
- [4] Michael A. Danzer y Eberhard P. Hofer, Analysis of the electrochemical behaviour of polymer electrolyte fuel cells using simple impedance models, *Journal of Power Sources*, 190 (2009) 25-33.
- [5] A Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application. En: *Modern Aspects of Electrochemistry*, B.E.Conway et al (ed) New York, (1999).
- [6] M Sluyters-Rehbach, Impedances of Electrochemical Systems: Terminology, Nomenclature and Representation. Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions, *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994) 1831-1891.
- [7] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2005).
- [8] Donald R. Franceschetti y J. R. Macdonald, Electrode kinetics, equivalent circuits, and system characterization: Small-signal conditions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 82 (1977) 271-301.
- [9] Daria Vladikova, The technique of the differential impedance analysis. Part I: Basics of the impedance spectroscopy, *Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing" 4-9 Sept.2004, Sofia, Bulgaria* (2004).
- [10] Xiaozhi Yuan, Jian C. Sun, Mauricio Blanco, Haijiang Wang, JiuJun Zhang y David P. Wilkinson, AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part I: Stack impedance, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 920-928.
- [11] Saeed Asghari, Ali Mokmeli y Mahrokh Samavati, Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9283-9290.
- [12] Xiqiang Yan, Ming Hou, Liyan Sun, Dong Liang, Qiang Shen, Hongfei Xu, Pingwen Ming y Baolian Yi, AC impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4358-4364.

- [13] S. D. Mikhailenko, M. D. Guiver y S. Kaliaguine, Measurements of PEM conductivity by impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 619-624.
- [14] M. Ciureanu y R. Roberge, Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 3531-3539.
- [15] J. Bockris y A. K. N. Reday, *Electroquímica moderna vol II*, Ed. Revertè, Valencia (1980).
- [16] James Larminie y Andrew Dicks, *Fuel Cell Systems Explained* (2nd Edition), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2003)
- [17] V. D. Jovic y B. M. Jovic EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541 (2003) 1-11.
- [18] V. D. Jovic y B. M. Jovic, EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part II: Cu(111) and Cu(100) in 0.1 M NaOH, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541 (2003) 13-21.
- [19] Helge Weydahl, Steffen Moller-Holst, Georg Hagen y B. Borresen, Transient response of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 321-330.
- [20] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy y B. Ould-Bouamama, Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 905-913.
- [21] Xiaozhi Yuan, Haijiang Wang, Jian Colin Sun y JiuJun Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis. A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4365-4380.
- [22] N. Wagner, Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 859-863.
- [23] N. Wagner, W. Schnumberger, B. Muller y M. Lang, Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3785-3793.
- [24] I. D. Raistrick, Impedance Studies of Porous-Electrodes, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1579-1586.
- [25] T. E. Springer y I. D. Raistrick, Electrical-Impedance of A Pore Wall for the Flooded-Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 1594-1603.
- [26] J. Perez, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez y E. A. Ticianelli, Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating-Disk Electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 431-436.

- [27] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburgzev, O. A. Velez y S. Srinivasan, An evaluation of the macro-homogeneous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3767-3772.
- [28] E. A. Ticianelli, A Modeling Approach to the Characterization of the Limiting Polarization Behavior of Gas-Diffusion Electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 387 (1995) 1-10.
- [29] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson y S. Gottesfeld, Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 587-599.
- [30] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer y E. R. Gonzalez, Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3761-3766.
- [31] M. A. Rubio, A. Urquia y S. Dormido, Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2586-2590.
- [32] M. Ciureanu, S. D. Mikhailenko y S. Kaliaguine, PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy, *Catalysis Today*, 82 (2003) 195-206.
- [33] Tatiana J. P. Freire y Ernesto R. Gonzalez, Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503 (2001) 57-68.
- [34] J. Perez, E. R. Gonzalez y E. A. Ticianelli, Impedance studies of the oxygen reduction on thin porous coating rotating platinum electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 2307-2313.
- [35] J. Perez, E. R. Gonzalez y E. A. Ticianelli, Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 1329-1339.
- [36] Hui Xu, H. R. Kunz y James M. Fenton, Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120°C and reduced relative humidity, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3525-3533.
- [37] Xiaozi Yuan, Jian C. Sun, Haijiang Wang y JiuJun Zhang, AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part II: Individual cell impedance, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 929-937.
- [38] F. N. Buchi y S. Srinivasan, Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases - Fundamental aspects, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 2767-2772.
- [39] M. Ciureanu, Effects of Nafion<sup>®</sup> Dehydration in PEM Fuel Cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 705-714.



## **CAPÍTULO VII: Conclusiones finales**

---



## CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES FINALES

### 1. CONCLUSIONES FINALES

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado el comportamiento estacionario y dinámico de una pila de combustible de 300 W de potencia trabajando en dos modos de operación, ánodo cerrado o *dead-end* y ánodo abierto mediante las curvas de polarización y mediante Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas. A continuación se presentan las conclusiones más relevantes:

#### Comportamiento estacionario.

##### 1. Influencia del coeficiente estequiométrico del aire y del hidrógeno.

- ❖ El estudio del efecto del coeficiente estequiométrico del aire se ha realizado en el modo de operación ánodo cerrado o *dead-end*. El efecto del coeficiente estequiométrico del aire se ve influenciado por las temperaturas de operación y de humidificación y por la zona de la curva de polarización en la que opera la pila de combustible. Para altas temperaturas de operación y bajas temperaturas de humidificación, un coeficiente estequiométrico del aire alto perjudica el funcionamiento de la pila de combustible ya que un caudal elevado de aire favorece la deshidratación de la membrana. Sin embargo, cuando la pila de combustible opera a bajas temperaturas de operación y altas temperaturas de humidificación, un coeficiente estequiométrico del aire alto favorece la eliminación del agua que se acumula en las celdas evitando de este modo el encharcamiento de las mismas.
- ❖ El valor del coeficiente estequiométrico del aire también influye en el funcionamiento de las celdas individuales y en la distribución del potencial a lo largo de la pila de combustible. El potencial de las celdas individuales aumenta con el coeficiente estequiométrico del aire, siendo la celda 20 la que presenta el mayor potencial en el estado estacionario.

- ❖ Al estudiar el efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno sobre el comportamiento de la pila de combustible en modo ánodo abierto, se ha comprobado que un coeficiente estequiométrico de hidrógeno bajo, da lugar a una caída de potencial brusca. Cuando se aumenta dicho coeficiente estequiométrico, el funcionamiento de la pila de combustible mejora notablemente alcanzando mayores potenciales y densidades de corriente límite. Sin embargo, existe un coeficiente estequiométrico a partir del cual el funcionamiento de la pila de combustible no mejora.
- ❖ El coeficiente estequiométrico del hidrógeno influye en las curvas de polarización de las celdas individuales del mismo modo que lo hace para la pila de combustible de forma que el potencial aumenta con el aumento del coeficiente estequiométrico del hidrógeno.
- ❖ El efecto del coeficiente estequiométrico del aire sobre el comportamiento de la pila de combustible es mayor que el efecto del coeficiente estequiométrico del hidrógeno.

## 2. Efecto de las temperaturas de operación y de humidificación.

- ❖ Las conclusiones obtenidas acerca del efecto de las temperaturas de operación y de humidificación son similares independientemente del modo de operación utilizado, ánodo cerrado o *dead-end* y ánodo abierto. El aumento de la temperatura de operación en ausencia de humidificación externa de los gases mejora el funcionamiento de la pila de combustible. Si se aumenta la temperatura de operación se favorece la cinética de reacción de reducción del oxígeno y aumenta la conductividad de la membrana. Sin embargo, a partir de cierta temperatura se perjudica el funcionamiento de la pila de combustible, debido a que una temperatura de operación muy alta favorece la deshidratación de la membrana. Por tanto, humidificar los gases a la entrada de la pila de combustible mejora notablemente el funcionamiento de la pila de combustible.
- ❖ El efecto de la temperatura de operación depende de la temperatura de humidificación y viceversa. Si la temperatura de operación es alta, bajas temperaturas de humidificación favorecen la deshidratación de la membrana lo cual produce un mal funcionamiento de la pila de combustible. Si la temperatura de operación es baja, una temperatura de humidificación alta favorece la acumulación de agua en las celdas individuales produciendo su encharcamiento y por tanto una caída de potencial. En consecuencia, si la

pila de combustible opera con altas temperaturas de operación se precisan temperaturas de humidificación altas, y si por el contrario, si opera a bajas temperaturas de operación, la temperatura de humidificación debe ser baja.

- ❖ La temperatura de operación varía con la densidad de corriente y varía con la posición de las celdas en la pila de combustible, presentando una temperatura más elevada las celdas más próximas a la salida del circuito de refrigeración. Esta diferencia de temperatura hace que las celdas funcionen de modo diferente. Así, en el modo de operación ánodo cerrado o *dead-end*, a bajas temperaturas de operación, la celda 20 es la que mejor funcionamiento presenta. Sin embargo, en modo ánodo abierto es la celda 20 la que presenta un peor funcionamiento, ya que al no contralar la presión y a que la pila de combustible opera a escape libre, la celda 20 es la que menor presión tiene debido a su posición en la pila de combustible.

### 3. Influencia de la presión.

- ❖ El estudio de la influencia de la presión en el funcionamiento de la pila de combustible se ha realizado en el modo de operación ánodo abierto, manteniendo constantes los caudales del aire y del hidrógeno. La presión favorece el funcionamiento de la pila de combustible, disminuyendo la caída de potencial y aumentando la densidad de corriente límite. Sin embargo, se ha observado que en esta pila de combustible el efecto del caudal de los gases es más importante que el efecto de la presión.

### Comportamiento dinámico de la pila de combustible.

- ❖ Cambios positivos en la densidad de corriente dan lugar a una caída de potencial brusca alcanzando un valor mínimo denominado subimpulso. Posteriormente el potencial vuelve a aumentar hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. Este mínimo de potencial se debe al defecto puntual de los gases. Por otro lado, cuando se producen cambios negativos en la densidad de corriente, se produce un aumento de potencial hasta alcanzar un valor máximo denominado sobreimpulso. Posteriormente, el potencial disminuye hasta alcanzar el nuevo estado estacionario. Este máximo de potencial se produce debido al exceso de los gases que tiene lugar durante un breve periodo de tiempo.

- ❖ Las variaciones de potencial que se producen al aplicar un cambio en la densidad de corriente dependen de la zona de la curva de polarización en la que opera la pila de combustible. Las variaciones de potencial son mayores en la zona de control por activación. En la zona de control por caída óhmica estas variaciones son menores y vuelven a aumentar en la zona de control por transferencia de materia debido a las dificultades para acceder a los centros activos del catalizador.

#### Estudio mediante espectroscopía de impedancias electroquímicas.

- ❖ Los espectros de impedancias obtenidos para la pila de combustible y para las celdas individuales están formados por dos arcos. El primero, a altas frecuencias, está relacionado con la cinética de reacción de reducción del oxígeno, y el segundo que aparece a bajas frecuencias está relacionado con fenómenos de transporte de materia.
- ❖ Los datos experimentales se han ajustado a un circuito equivalente formado por la resistencia óhmica o de la membrana unida en serie a una constante de fase que a su vez se encuentra unida en paralelo a otra resistencia y a una impedancia de Warburg. A partir de este modelo se han obtenido los diferentes parámetros que forman el modelo, entre los que se encuentran la resistencia de la membrana,  $R_m$ , la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$  y la resistencia a la transferencia de materia,  $R_{tm}$ .
- ❖ La densidad de corriente influye en el espectro de impedancias de la pila de combustible. Al aumentar la densidad de corriente, el arco cinético disminuye mientras que el arco relacionado con la transferencia de materia aumenta. Eso es debido a que a bajas densidades de corriente la cinética de la reacción de reducción del oxígeno controla el proceso mientras que a altas densidades de corriente es la transferencia de materia la que limita el proceso. Este mismo comportamiento se observa en los espectros de impedancia de las celdas individuales.
- ❖ La temperatura de operación no se mantiene constante a lo largo de la pila de combustible lo que provoca que la influencia de la temperatura sobre los espectros de impedancia de la pila de combustible no sea claro. En las zonas de control por activación y control por caída óhmica, un aumento de la temperatura de operación hace que aumente el diámetro de los espectros de impedancias, sin embargo, el aumento de la temperatura

de humidificación hace que disminuya el diámetro de dichos espectros, produciendo una mejora en el funcionamiento de la pila de combustible. En la zona de control por transferencia de materia, el aumento de la temperatura de operación no influye sobre el arco cinético de los espectros de impedancia, sin embargo el arco relacionado con la transferencia de materia disminuye con la temperatura de operación, mejorando el funcionamiento de la pila de combustible.

- ❖ A bajas temperaturas de operación, las celdas individuales presentan el mismo comportamiento en la zona de control por activación. Conforme aumenta la densidad de corriente, en las zonas de control por caída óhmica y por transferencia de materia es la celda 1 la que presenta un espectro de impedancias de mayor amplitud y por tanto el peor funcionamiento. Las celdas 10 y 20 presentan un comportamiento similar en la zona de control por caída óhmica, sin embargo, en la zona de control por transferencia de materia es la celda 20 la que menor espectro de impedancias presenta y por tanto mejor funcionamiento.
  
- ❖ A altas temperaturas de operación la celda 20 es la que mejor comportamiento presenta en las zonas de control por activación y por caída óhmica. Sin embargo, en la zona de control por transferencia de materia esta celda es la que presenta un mayor arco de impedancias y por tanto un peor funcionamiento.



## RESÚMENES

---



## RESUMEN

La economía del hidrógeno hace referencia a un modelo económico alternativo al uso de combustibles fósiles, donde este gas generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad. La revolución energética que supone la economía del hidrógeno se basa en el uso de este gas para generar electricidad por medio de pilas de combustible, más que en su uso directo como combustible.

En este contexto, en la presente Tesis Doctoral titulada “*Estudio del comportamiento estacionario y dinámico de una pila de combustible de 300 W de potencia operando en modos ánodo cerrado y ánodo abierto*” se estudia el efecto de las variables de operación de la pila de combustible como son los caudales de hidrógeno y de aire, la temperatura de operación, la temperatura de humidificación de los gases, los coeficientes estequiométricos de los gases y la presión de alimentación de los mismos sobre el comportamiento de una pila de combustible de 300W y de las celdas individuales que la componen, mediante las curvas potencial-densidad de corriente o curvas de polarización y mediante espectroscopía de impedancias electroquímicas. Para llevar a cabo el trabajo se ha desarrollado un sistema de monitorización y control de las variables mencionadas previamente.

Con respecto a las curvas de polarización, son características de cada pila de combustible, y permiten estudiar su comportamiento estacionario en diferentes condiciones de operación. En modo ánodo cerrado el potencial aumenta con el coeficiente estequiométrico del aire. En modo ánodo abierto, el potencial aumenta con los coeficientes estequiométricos del hidrógeno y del aire, con los caudales de ambos gases y con la presión. Con respecto a la temperatura, en ambos modos de operación, los mejores resultados se obtienen cuando la temperatura de operación y de humidificación tienen valores similares.

Se ha desarrollado un modelo matemático que permite determinar los parámetros cinéticos de las celdas individuales mediante el ajuste de las curvas de polarización experimentales al modelo propuesto. El comportamiento de las celdas individuales varía con su posición dentro de la pila de combustible debido a las variaciones de temperaturas que se producen dentro de la pila.

Al estudiar el comportamiento dinámico se ha observado que cuando se produce un aumento de la densidad de corriente el potencial disminuye bruscamente, alcanza un valor mínimo o subimpulso y luego aumenta hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. Por otro lado, cuando se produce un cambio negativo en la densidad de corriente el potencial aumenta hasta un valor máximo o sobreimpulso de potencial y luego disminuye hasta alcanzar de nuevo el estado estacionario. El subimpulso y el sobreimpulso alcanzados están relacionados con el déficit o exceso puntual de gases, o cambios puntuales en el contenido de humedad de la membrana que se producen cuando cambia la densidad de corriente. Además los valores del subimpulso y del sobreimpulso de potencial son mayores cuando el funcionamiento de la pila de combustible está controlado por la transferencia de carga y para elevadas densidades de corriente, cuando el funcionamiento está controlado por la transferencia de materia.

La caracterización de la pila de combustible mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas se ha realizado a tres densidades de corriente, cuando el funcionamiento de la pila de combustible está controlado por la transferencia de carga, por la caída óhmica y por la transferencia de materia. Los resultados obtenidos se han ajustado a un circuito eléctrico equivalente y se han determinado las resistencias óhmicas, a la transferencia de carga y a la transferencia de materia. De forma general, las resistencias óhmicas y a la transferencia de carga disminuyen con el aumento de la densidad de corriente, y la resistencia a la transferencia de materia aumenta con el aumento de la densidad de corriente.

## ABSTRACT

The hydrogen economy is an alternative economy model to the use of fossil fuels, where this clean and economical generated gas, would be used to feed the majority of the energetic needs of the society. The energetic revolution which the hydrogen economy supposes is based on the use of this gas to generate electricity by means of fuel cells, rather than in its direct use as a fuel.

In this context, in the present Doctoral Thesis entitled *“Study of the stationary and dynamic behaviour of a 300 W-power fuel cell operating in dead-end and open anode modes”* it has been studied the effect of the operating variables of the fuel cell as the hydrogen and the air flows, the operating temperatures of the fuel cell, the temperature of gases humidification, the stoichiometric coefficients of the gases and the gases feed pressure on the 300 W-power fuel cell behaviour and on the individual cells which compose the fuel cell, by means of potential-current density curves and electrochemical impedance spectroscopy. In order to carry out this work a monitoring and control system of the previously mentioned variables was developed.

Regarding the polarization curves, they are characteristic of each fuel cell, and they make possible to study the stationary behaviour of the fuel cell in different operating conditions. In dead-end mode the potential increases with the air stoichiometric coefficient. In open anode mode, the potential increases with the hydrogen and air stoichiometric coefficients, with hydrogen and air flows and with the pressure. In relation to the temperature, the better results are obtained when the operating and humidification temperature have similar values.

It has been developed a mathematical model which permits the determination of the kinetic parameters of the individual cells by means of the fitting of the experimental polarization curves to the proposed model. The individual cells behaviour varies with their position inside the fuel cell, due to the temperature variations taking place inside the fuel cell.

Studying the dynamic behaviour, it has been observed that when an increase in the current density is produced the voltage sharply diminishes, reaching a minimum value or undershoot and later, it increases until a new steady state is reached. On the other hand, when a negative change in the current density occurs, the potential increases to a maximum value or

overshoot of the potential and later, it diminishes until a new stationary state is reached related with the precise shortfall or excess of the gases, or precise changes in the membrane humidity content which take place when the current density changes. Additionally, the undershoot and overshoot values are higher when the fuel cell behaviour is charge transfer controlled and for high current densities, when the fuel cell behaviour is mass transfer controlled.

The fuel cell characterization by means of the electrochemical impedance spectroscopy technique has been conducted at three current densities, when the fuel cell behaviour is charger transfer controlled, ohmic drop controlled and mass transfer controlled. The obtained results have been fitted to a electrical equivalent circuit and the ohmic, the charge transfer and the mass transfer resistances have been determined. In general, the ohmic and the charge transfer resistances diminish with the increase in the current density, and the mass transfer resistance increase with the increase in the current density.

## RESUM

L'economia de l'hidrogen fa referència a un model econòmic alternatiu a l'ús dels combustibles fòsils, en el que aquest gas generat de una manera neta i econòmica, serviria per a satisfer les necessitats energètiques de la societat. La revolució energètica que suposa l'economia de l'hidrogen es basa en utilitzar aquest gas per a generar electricitat mitjançant piles de combustible, més que en el seu ús directe com a combustible.

En aquest context, en la present Tesi Doctoral titulada *“Estudi del comportament estacionari i dinàmic de una pila de combustible de 300 W de potència operant en modes ànode tancat i ànode obert”* s'estudia l'efecte de les variables d'operació de la pila de combustible com són els cabals d'hidrogen i d'aire, la temperatura d'operació, la temperatura d'humidificació dels gasos, els coeficients estequiòmètrics dels gasos i la pressió d'alimentació d'aquests sobre el comportament de una pila de 300W i de les cel·les individuals que la componen, mitjançant curves potencial-densitat de corrent o curves de polarització i mitjançant espectroscòpia d'impedància electroquímica. Per a portar a terme aquest treball s'ha desenvolupat un sistema de monitorització i control de les variables citades prèviament.

Respecte a les curves de polarització, aquestes són característiques de cada pila de combustible, y permeten estudiar el seu comportament estacionari en diferents condicions d'operació. En mode ànode tancat el potencial augmenta amb el coeficient estequiomètric de l'aire. En mode ànode obert, el potencial augmenta amb els coeficients estequiòmètrics de l'hidrogen i de l'aire, amb els cabals d'ambdós gasos i amb la pressió. Respecte a la temperatura amb els dos modes de funcionament, els millors resultats s'han oberts quan la temperatura d'operació i d'humidificació tenien valors semblants.

S'ha desenvolupat un model matemàtic que permeteix determinar els paràmeters cinètics de les cel·les individuals mitjançant l'ajust de les curves de polarització experimentals al model proposat. El comportament de les cel·les individuals varia amb la seva posició dins de la pila de combustible, com a conseqüència de les variacions de temperatura que es produeixen dins de la pila.

Amb l'estudi del comportament dinàmic s'ha observat que quan es produeix un augment de la densitat de corrent, el voltatge disminueix bruscament, arriba a un valor mínim o subimpuls  $i$ , després augmenta fins arribar a un nou estat estacionari. D'altra banda, quan es produeix un canvi negatiu en la densitat de corrent, el potencial augmenta fins un valor màxim o sobreimpuls de potencial  $i$ , després disminueix fins arribar de nou a l'estat estacionari. El subimpuls o sobreimpuls aconseguits están relacionats amb el dèficit o excés puntual de gasos, o canvis puntuals en el contingut d'humitat de la membrana que es produeix quan es modifica la densitat de corrent. A més a més, els valors del subimpuls  $i$  del sobreimpuls de potencial són més grans quan el funcionament de la pila de combustible està controlat per la transferència de càrrega i per a elevades densitats de corrent, quan el funcionament està controlat per la transferència de matèria.

La caracterització de la pila de combustible mitjançant la tècnica d'espectroscòpia d'impedància electroquímica s'ha realitzat a tres densitats de corrent, quan el funcionament de la pila de combustible està controlat per la transferència de càrrega, per la caiguda òhmica i per la transferència de matèria. Els resultats obtinguts s'han ajustat a un circuit elèctric equivalent i s'han determinat les resistències òhmiques, a la transferència de càrrega i a la transferència de matèria. En general, les resistències òhmiques i a la transferència de càrrega disminueixen amb l'augment de la densitat de corrent, i la resistència a la transferència de matèria augmenta amb l'augment de la densitat de corrent.