



ZSW Ulm & Universidad de Ulm — Ulm — Alemania

INGAR & FIQ UNL — Santa Fe — Argentina

**Modelado fenomenológico y diseño óptimo de celdas de combustible tipo PEM de baja temperatura**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del

Litoral, para la obtención del grado académico de DOCTOR en

**Energía y Materiales Avanzados**

Presentada por:

**Ignacio Schmidhalter**

Directores:

**Prof. Dr. Pio A. Aguirre, INGAR & FIQ UNL**

**Prof. Dr. Werner Tillmetz, ZSW Ulm & Ulm University**

Miembros del Jurado:

**Prof. Dr. Robert Güttel, Ulm University**

**Prof. Dr. Sergio R. De Miguel, FIQ UNL**

**Prof. Dra. Norma E. Amadeo, FI UBA**

— 2020 —



ulm university universität  
**uulm**

*Para Vera, Ana Luz y Ana Laura*



## **Agradecimientos**

Me gustaría agradecer especialmente a mi amada esposa Ana Laura y mis dos princesitas Ana Luz y Vera por el cariño que me brindan todos los días y por animarme y apoyarme durante todo este tiempo tan especial.

A mis padres por la vida y por darme la posibilidad del estudio.

Un agradecimiento especial a mi hermano Mauricio por estar siempre que lo necesito.

También me gustaría agradecer especialmente a mi director y mentor argentino, el profesor Dr. Pio Aguirre, por brindarme su valioso tiempo en discusiones infinitas y enriquecedoras y por compartir conmigo todos sus conocimientos.

A mi director alemán, el profesor Dr. Werner Tillmetz, por su valioso apoyo y por permitirme una experiencia laboral única durante mi estancia en el Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) en Ulm, Alemania.

Al Dr. Florian Wilhem y al Dr. Joachim Scholta por su valiosa ayuda, soporte técnico y orientación durante mi estadía en el Instituto ZSW en Ulm, Alemania.

También me gustaría agradecer especialmente a todos mis compañeros y amigos de INGAR por su apoyo personal y la amistad de cada día.

A Corina, por todas las discusiones técnicas y esfuerzos en el desarrollo del capítulo 6.

Me gustaría agradecer el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET, el Centro Universitario Argentino-Alemán (CUAA-DAHZ) y el Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) de Alemania.

A la Universidad Nacional del Litoral de Argentina y la Universidad de Ulm por este programa binacional especial.

Por último, también me gustaría agradecer a ambos institutos: INGAR en Santa Fe, Argentina y ZSW en Ulm, Alemania, por brindarme un excelente lugar de trabajo durante esta tesis.

## Resumen

El aumento de las emisiones de contaminantes atmosféricos y gases de efecto invernadero resultantes del uso de combustibles fósiles convencionales en los sistemas de generación y transporte de electricidad genera importantes problemas ambientales con la calidad del aire y el cambio climático en todo el mundo. Los sistemas convencionales de conversión de energía, en particular, son una de las principales fuentes de contaminación del planeta. Una tecnología de conversión de energía alternativa, como la tecnología de pila de combustible, proporciona un mecanismo más limpio para minimizar el uso de recursos energéticos tradicionales. Además, las pilas de combustible son un sistema de conversión de energía con mayor eficiencia y emisiones mucho más bajas que cualquier otro dispositivo de conversión de energía.

En particular, las pilas de combustible de membrana de electrolito de polímero de baja temperatura (PEMFC) son una tecnología prometedora que se puede utilizar para aplicaciones móviles y estacionarias. En tal sentido, es de gran interés una comprensión profunda de los fenómenos que tienen lugar dentro de un PEMFC a través del modelado fenomenológico con un enfoque de equilibrio integral.

Se encontraron soluciones analíticas simplificadas para el flujo de gas y líquido y la composición del gas en la capa de difusión de gas (GDL) en el lado del cátodo de PEMFC de baja temperatura. A lo largo de la longitud del GDL, el flujo molar colineal en fase gaseosa cambia la dirección que apunta al canal o la membrana y, por lo tanto, divide el GDL en dos regiones según este cambio. Justo en el límite de estas regiones, se encuentra agua líquida en la parte más cercana a la membrana que da lugar a la determinación de una región húmeda dentro de GDL. Se derivaron expresiones analíticas para el flujo molar colineal de gas y para la fracción molar de especies para cada región. Los flujos normalizados de fase gaseosa convectiva y difusiva, así como la condensación y la evaporación, se calculan analíticamente. Nuestros resultados muestran que tanto los flujos molares colineales como los difusivos juegan un papel importante en la eficiencia de la pila de combustible, siendo ambos del mismo orden de magnitud y, en consecuencia, las

soluciones que ignoran los flujos molares colineales no son apropiadas para comprender el transporte de masa en el GDL.

Se desarrolla e implementa un modelo fenomenológico discretizado 1-D para el transporte de masa dentro del lado del cátodo del GDL mediante el uso de ecuaciones integrales sobre volúmenes finitos. El sistema obtenido corresponde a un conjunto de Sistema de Ecuaciones Algebraicas en el dominio espacial a lo largo de la dirección del plano pasante del GDL que se implementa en el Sistema de Modelado Algebraico General (GAMS). En este modelo más riguroso, las regiones húmedas y secas aparecen como consecuencia de la solución del sistema. En caso de existencia de fase líquida, la fase gaseosa se supone saturada; mientras que, sin una fase líquida, la fase gaseosa podría estar saturada o insuficientemente saturada. Por lo tanto, para evaluar la capacidad de predicción del modelo analítico, se valida con los resultados de un modelo fenomenológico integral 1-D en un dominio discretizado desarrollado, diferenciándose ambos modelos en no más del 5% para la relación de longitudes de regiones húmedas a secas. Las relaciones electroquímica y cinética se tienen en cuenta en un módulo en serie sobre el mismo modelo. Los parámetros cinéticos junto con la resistencia eléctrica del PEMFC se determinan utilizando datos experimentales mediante un mecanismo de optimización. Como resultado, se obtiene la curva de polarización de un PEMFC. Además, el perfil de las fracciones molares de la especie y los perfiles de flujo de difusión de la especie dentro del GDL se obtienen en el lado del cátodo del PEMFC.

Se desarrolla e implementa un modelo de caracterización de medios porosos con el objetivo de representar la estructura GDL de una manera más sencilla. La estructura porosa del GDL se modela como una red de un conjunto de tubos cónicos circulares truncados interconectados. Cada componente de esta red de tubos cónicos (CTN) se caracteriza por el radio de tubo pequeño, el radio de tubo grande y la longitud y número de tubos. Todos los componentes del modelo de caracterización del GDL se estiman ajustando la distribución del volumen acumulativo de un experimento de Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP). Luego, el GDL se divide en dos regiones diferentes, dando lugar a la subregión MPL y la subregión Substrato dentro del GDL con una caracterización específica de ambas subregiones. El material GDL evaluado para este trabajo es el GDL 25BC de Sigracet. Se obtiene un conjunto simplificado de 14 radios

característicos de tubos recurriendo a la optimización para describir con precisión la distribución de volumen acumulado para el GDL completo, con un error relativo máximo inferior al 6,5% para el rango completo de radios de tubo.

Considerando el modelo de caracterización de los medios porosos desarrollado, se desarrolla e implementa un modelo simplificado de flujo de gas y líquido para la dinámica de fluidos dentro del CTN. Este modelo es útil para predecir caídas de presión y saturación de agua líquida (retención de líquido) cuando se dan flujos convectivos de gas y líquido. La caída de presión en las fases gaseosa y líquida se modela mediante ecuaciones de Poiseuille bajo el régimen laminar. La ecuación de Young-Laplace para los meniscos en la geometría CTN se aplica para calcular las diferencias de presión capilar que dan lugar al efecto de bombeo capilar. El movimiento del agua líquida dentro del GDL es generado por el CPE como se muestra en este trabajo. Como resultado, el agua líquida puede fluir en tubos convergentes cuando el ángulo de contacto es menor de 90 y, por el contrario, en tubos divergentes cuando el ángulo de contacto es mayor de 90, mientras que el gas puede fluir en cualquier tipo de tubo. La retención de líquido para el lado del cátodo de un PEM-FC se evalúa mostrando una influencia insignificante del flujo convectivo de la fase gaseosa sobre la retención de líquido. Por tanto, se determina una ley de correspondencia entre el flujo de agua líquida y la retención de líquido. Además, el modelo mostró una contribución insignificante del sustrato en la caída de presión total del GDL. Además, el proceso de llenado de agua en los tubos del CTN cuando la densidad de corriente aumenta comienza con los tubos donde la caída de presión por fricción del líquido ( $\Delta P_{j,j'}^f$ ) es mínimo, y la relación  $\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_{j'}}$  impone la ley del proceso de llenado de agua líquida.

Se desarrolla un modelo matemático de la pila de combustible PEM completa basado en un sistema de ecuaciones algebraicas, con un enfoque de técnica de discretización de balance integral para los fenómenos que ocurren, considerando todos los modelos del trabajo desarrollados previamente. Los flujos multicomponente molares colineales y difusivos se consideran para el transporte masivo en el GDL. La hidratación variable de la membrana y la posibilidad de condensación / evaporación del agua en los canales de alimentación y GDL también se consideran dependiendo de las condiciones termodinámicas locales. Por lo tanto, se desarrolla un modelo 1-D discretizado para el

agua líquida en la membrana, basado en el enfoque mencionado anteriormente. El modelo de membrana desarrollado considera dos fenómenos simultáneamente para el flujo de líquido: arrastre electro-osmótico y difusión. El modelo completo de pila de combustible PEM está validado satisfactoriamente con datos experimentales y resultados de simulación de la bibliografía, mostrando un bajo costo computacional y un modelo confiable, simple y robusto que se puede obtener a través de este enfoque de modelado.

# Contenidos

Agradecimientos	i
Resumen	v
Contenidos	ix
Capítulo 1: Introducción al modelado fenomenológico de celdas de combustible de membrana de electrolito de polimérico	
1.1 Introducción	1
1.2 Introducción a la tecnología de celda de combustible	4
1.3 Tipos de celdas de combustibles y aplicaciones	5
1.4 Conceptos básicos de las pilas de combustible PEM	10
1.5 Definición del problema en estudio	16
1.6 Principales objetivos de la tesis	16
1.7 Organización del trabajo de tesis	17
1.8 Bibliografía	21
Capítulo 2: Modelo analítico del transporte de materia en la GDL	
2.1 Introducción	23
2.2 Formulación del modelo	28
2.3 Resultados y discusiones del modelo analítico en las regiones secas y húmedas de la GDL	35
2.4 Conclusiones	42
2.5 Bibliografía	44
Capítulo 3: Modelo discretizado 1-D del transporte de materia en la GDL	
3.1 Introducción	46
3.2 Formulación del modelo	47
3.3 Resultados y discusión del modelo 1-D discretizado de la GDL	55
3.4 Conclusiones	59
3.5 Bibliografía	60
Capítulo 4: Modelo simplificado de red de tubos y caracterización de la capa de difusión gaseosa	
4.1 Introducción	61
4.2 Formulación del modelo de caracterización	62
4.3 Generación de la red de tubos cónicos (CTN)	63
4.4 Conclusiones	71
4.5 Bibliografía	72

Capítulo 5: Modelo simplificado de flujo de líquido y gas en medio poroso	
5.1	Introducción 73
5.2	Modelado de la retención de agua líquida en la GDL 74
5.3	Resultados y discusión 80
5.4	Conclusiones 87
5.5	Bibliografía 89
Capítulo 6: Modelo 1-D de una celda de combustible individual desde una perspectiva fenomenológica a través del balance integral	
6.1	Introducción 90
6.2	Aspectos generales del modelo 95
6.3	Modelo matemático 97
6.3.1	Fenómenos de transporte en los electrodos 97
6.3.2	Capa catalítica 102
6.3.3	Fenómenos de transporte en la membrana 104
6.3.4	Ecuaciones electroquímicas 108
6.4	Resultados 112
6.4.1	Validación del modelo 112
6.4.2	Optimización de variables operativas y de diseño 122
6.5	Conclusiones 131
6.6	Bibliografía 132
Capítulo 7: Conclusiones finales y trabajos futuros	
7.1	Conclusiones generales 135
7.2	Trabajos futuros 141
Listado de Figuras	144
Listado de Tablas	148
Publicaciones y congresos	150
Curriculum Vitae	151

## Capitulo 1

### **Introducción al modelado fenomenológico de celdas de combustible de membrana de electrolito de polimérico**

#### **1.1. Introducción**

Una de las principales fuentes de contaminación de nuestro planeta son los sistemas de conversión de energía. En particular, el sector de las centrales eléctricas de la mayoría de los países industrializados donde se convierte energía química en energía eléctrica son los principales generadores de emisiones de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Otro sector que contribuye en gran medida en la emisión contaminantes es sin lugar a dudas el sector del transporte, siendo este uno de lo principales emisores de NO<sub>x</sub> y CO. La distribución de los principales gases contaminantes por sector puede reflejarse en la Tabla 1.1 (1). La calidad del aire y el cambio climático, están interrelacionados en gran medida debido a la quema de combustibles fósiles. La emisión de contaminantes atmosféricos y gases de efecto invernadero ha aumentado considerablemente en las últimas cinco décadas como producto de la utilización de combustibles fósiles convencionales en la producción de electricidad y en los sistemas de transporte, generando importantes problemas ambientales con la calidad del aire y el cambio climático en todo planeta. Las futuras emisiones de contaminantes dependerán de las decisiones que se tomen sobre nuestro uso de energía y transporte (2).

	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM <sub>2.5</sub>	NM VOC
Energía (producción y distribución)	57.62%	18.89%	3.87%	7.15%
Energía (uso industrial)	20.54%	12.03%	8.15%	2.61%
Transporte por ruta	0.13%	36.48%	10.67%	7.77%
Transporte no-ruta	1.57%	8.73%	2.69%	0.97%
Comercios, instituciones y hogares	14.46%	14.05%	55.49%	16.11%
Procesos industriales	5.61%	2.51%	11.98%	44.39%
Otros usos	0.07%	7.31%	7.15%	21.00%

Tabla 1.1 Emisiones de los principales gases contaminantes segregados por sector para la Unión Europea. SO<sub>x</sub>: refiere a muchos tipos óxidos de azufre. (SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, S<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, etc.); . NO<sub>x</sub>: óxidos mononitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>); PM<sub>2.5</sub>: materia fina particular con diámetro ≤ 2,5 micrómetros; NMVOC: compuestos orgánicos volátiles distintos al metano (benceno, etanol, etc).

Por lo tanto, la investigación y desarrollo que involucren fuentes de energía renovables son el camino hacia el cambio que el planeta está necesitando con el objetivo de preservar la naturaleza. En tal sentido, una tecnología de conversión de energía alternativa, como la tecnología de pila de combustible, ofrece grandes ventajas para la reducción de la contaminación del aire y la minimización del uso desmedido de recursos energéticos no renovables. Las pilas de combustible convierten la energía química de un combustible, como el hidrógeno, directamente en energía eléctrica con un mejor rendimiento y niveles de emisión mucho más bajos que cualquier otro sistema de conversión de energía (3).

Lo anteriormente dicho deja en evidencia la necesidad de cambios fundamentales en el sistema energético a nivel global. En particular, será necesario contar con una mejora importante en la eficiencia energética de las centrales eléctricas y los vehículos de transporte que permitan que el mundo satisfaga su

## Capítulo 1

demanda energética usando menos energía y minimizando las emisiones contaminantes. Las celdas de combustible son intrínsecamente mucho más eficientes energéticamente y podrían alcanzar una eficiencia del sistema de hasta un 70-80% incluyendo la utilización de calor, en plantas de energía eléctrica utilizando celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), en comparación con la eficiencia actual del 30-37% a través de la combustión. Para el caso del transporte, utilizando celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) o celdas de combustible de óxido sólido se puede lograr una eficiencia de 40 a 50%, frente a la eficiencia actual de 20 a 35% con motores de combustión interna (4).

Al respecto, los principales países generadores de gases contaminantes del planeta están tomando real magnitud de problema al que nos enfrentamos si no se toman medidas que tiendan a revertir y mejorar de forma sustentable los sistemas de generación y conversión de energías. A modo, la estrategia de la Unión Europea (UE) sobre el hidrógeno dará un impulso a la producción de hidrógeno limpio en Europa. En la Tabla 1.2 se pueden ver las metas que la UE se propone para los próximos años. El hidrógeno se puede utilizar como materia prima, combustible o portador de energía y almacenamiento, y tiene muchas aplicaciones posibles que reducirían las emisiones de gases de efecto invernadero en los sectores de la industria, el transporte, la energía y la construcción (5).

Actualidad - 2024	2025 - 2030	2030 – en adelante
Instalación de al menos 6 GW de electrolizadores de hidrógeno renovable en la UE y producción de hasta 1 millón de toneladas de hidrógeno renovable.	Convertir el hidrógeno en una parte intrínseca del sistema energético integrado, con al menos 40 GW de electrolizadores de hidrógeno renovable y la producción de hasta 10 millones de toneladas de hidrógeno renovable en la UE.	Desplegar el hidrógeno renovable a gran escala en todos los sectores difíciles de descarbonizar

Tabla 1.2 Estrategias sobre el Hidrogeno para la Unión Europea.

## 1.2. Introducción a la tecnología de celda de combustible

Desde el punto de vista de que son dispositivos en donde la energía química se convierte en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas, las celdas de combustibles son comparables con las baterías. Pero mientras que en las baterías se utiliza la energía química de compuestos almacenados en su interior, en las celdas de combustible, el combustible es suministrado desde un reservorio externo y por lo tanto son dispositivos de conversión de la energía. En la Figura 1.1 se muestra una vista esquemática de una celda de combustible, donde se observan los electrodos donde se producen las reacciones electroquímicas a cada lado de la celda (ánodo y cátodo); un separador (o membrana) para evitar el contacto directo entre combustible y comburente (Aire) y que además cumple la importante función de impedir el paso de electrones pero permite el paso de iones; y el electrolito que genera el medio en el cual se transportan los iones. En este dispositivo, la energía química contenida en el combustible se convierte en energía eléctrica en los electrodos y es transporta mediante un circuito conductor que

comunica de forma externa los electrodos permitiendo así el flujo de electrones que genera la corriente eléctrica.

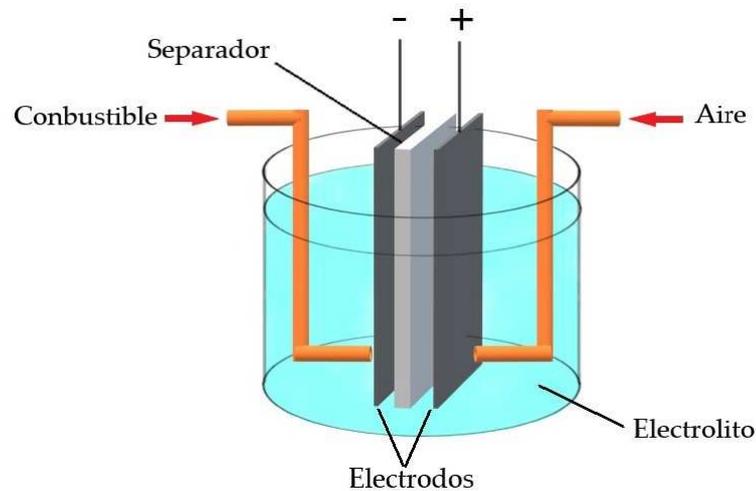


Figura 1.1 Vista esquemática de una celda de combustible.

Existen distintas configuraciones para este dispositivo que serán detallados más adelante en este capítulo.

### 1.3. Tipos de celdas de combustibles y aplicaciones

Las celdas de combustible pueden ser diferenciadas mediante diferentes características, siendo las más comúnmente utilizadas el tipo de reactivo empleado, el electrolito que utiliza y su temperatura de trabajo (6).

En cuanto al reactivo utilizado como combustible las pilas de combustible pueden utilizar hidrógeno, metanol, metano, monóxido de carbono y algunas sustancias inorgánicas (sulfuro de hidrógeno  $H_2S$ , hidracina  $N_2H_4$ ). Existiendo también distintas alternativas para el agente oxidante, pudiendo utilizar oxígeno puro, aire, peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  y cloro. También se han propuesto versiones con otros reactivos exóticos.

El tipo de electrolito utilizado, aparte de los electrolitos líquidos habituales (soluciones acuosas de ácidos, álcalis y sales, sales fundidas), las celdas de combustible suelen utilizar electrolitos sólidos (polímeros orgánicos conductores

## Capítulo 1

de iones, compuestos de óxidos inorgánicos). Los electrolitos sólidos reducen el peligro de fuga de líquidos de la celda, evitando así provocar interacciones corrosivas con los materiales de construcción y también para evitar cortocircuitos eléctricos debido al contacto entre porciones de electrolito en diferentes celdas de una batería. Los electrolitos sólidos también sirven como separadores evitando que los reactivos lleguen al espacio de electrodo incorrecto.

En cuanto a la temperatura de trabajo, se distinguen las celdas de combustible de baja temperatura, con temperaturas de trabajo de no más de 120-150 ° C; las celdas de combustible de temperatura intermedia (105-250 ° C); y las celdas de combustible de alta temperatura (más de 600 ° C). Las celdas de combustible de baja temperatura incluyen a las celdas de combustible de tipo membrana, así como la mayoría de las celdas de combustible alcalinas. Las celdas de combustible de temperatura intermedia son aquellas con electrolito de ácido fosfórico, así como las celdas alcalinas del tipo Bacon. Las celdas de combustible de alta temperatura incluyen las pilas de combustible con carbonato fundido (temperatura de trabajo 600-700 ° C) y las celdas de combustible de óxido sólido (temperatura de trabajo superior a 900 ° C). En los últimos años, se introdujeron las celdas de combustible de temperatura intermedia con temperaturas de trabajo en el rango entre 200 a 650 ° C. Estos incluyen ciertas variedades de celdas de combustible de óxido sólido desarrolladas recientemente. Los rangos de temperatura se establecen condicionalmente.

En las tablas 1.3 y 1.4 se pueden observar materiales utilizados y las principales variables operativas de distintos tipos de celdas de combustible (7). En las tablas se describen las celdas de combustible alcalinas (AFC), las celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero (PEMFC), las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC), y las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Electrodo Ánodo/Cátodo	Interconector	Materiales constructivos
AFC	KOH concentrado en matriz porosa	NiAg (Pt/Pt) sobre Ni poroso	Niquel	Grafito, Inconel
PEMFC	Membrana de intercambio de protones	Pt sobre Grafíto	Lamina de graffito (Acero inoxidable)	Acero
PAFC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentrado en matriz porosa	Pt/Pt	Grafito	Inconel
MCFC	Carbonatos de K y Li fundidos en matriz porosa	Ni/NiO	Inconel	Inconel, Niquel, Ceramica
SOFC	Zirconia estabilizada con Ytria ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ni cermet, SrLaMnO <sub>3</sub> , Perovskites	Aleaciones/cerámicos a base de Cromo	Ceramica, Niquel y aleaciones de hierro

Tabla 1.3 Materiales utilizados por diferentes tipos de Celdas de Combustibles.

Capítulo 1

Características	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura	60 – 90°C	50 – 90°C	160 – 220°C	620 – 660°C	800 – 1000°C
Combustible	H <sub>2</sub> puro	H <sub>2</sub> puro, reformado	H <sub>2</sub> puro, reformado	Gas natural reformado o directo, biogás, Coal gas	Gas natural reformado o directo, biogás, Coal gas
Comburente	O <sub>2</sub> puro	O <sub>2</sub> puro, aire	Aire	Aire	Aire
Aplicación	Militar, espacial	Militar, espacial, automotor, estacionaria	Plantas de cogeneración	Plantas de cogeneración o de ciclo combinado, dep. del tamaño	
Sistemas de potencia		<100 kW	>100kW	>100kW	100 kW Planta de demostración
Eficiencia eléctrica					
Pilas	69 – 70 %	50 – 69 %	55 %	65 %	60 – 65 %
Sistemas de potencia	62 %	43 – 58 %	40 %	54 % (Cogeneración) 60 – 65 % (Ciclo combinado)	>50 % (Cogeneración) 65 – 70 % (Ciclo combinado)

Tabla 1.4 Parámetros de operación de diferentes tipos de Celdas de Combustibles.

El tipo de aplicación, combustible disponible y condiciones de operación que se deseen implementar definen el tipo de celda de combustible a seleccionar. En el sector del transporte (aplicaciones móviles), vehículos de demostración equipados con celdas de combustible ya fueron producidos en los Estados Unidos por Union Carbide y Allis Chalmers en la década de 1960, y en Europa por Siemens y Varta. Las celdas de combustible utilizadas en estos vehículos eran celdas de combustible alcalinas. Desde principios de la década de 1990, los coches de celda de combustible han vuelto a ser muy atractivos porque ofrecen la posibilidad de reducir las emisiones del motor. El primer proyecto más relevante sobre automóviles de “cero emisiones” fue realizado por una alianza entre Ballard (Canadá), Ford (Estados Unidos) y Daimler (Alemania), utilizando la tecnología PEMFC de Ballard. Daimler comenzó desarrollando su primera prototipo de Van en 1994. Luego realizaron una flota de Mercedes Clase A a hidrógeno que se probó para uso real en las calles, esto derivó en el desarrollo del Clase B F-Cell que fue producido en una pequeña serie de 200 unidades (7). Uno de los primeros vehículos propulsados por celda de combustible en ser vendido comercialmente fue el Toyota Mirai en Japón en el año 2014 (Propulsado por motor eléctrico con celda de combustible tipo PEM de baja temperatura. Densidad de potencia volumétrica 3,1 kW/L (Potencia máxima: 114 kW/volumen; 37L, 370 celdas individuales. Peso: 56 kg. Banco de baterías: 1,6 kWh de níquel-hidruro de metal, 247 V. Autonomía: 650 km. Tanque almacenamiento de H<sub>2</sub>: Presión de trabajo nominal 700 bar. Densidad de almacenamiento del tanque: 5,7% en peso. Volumen del tanque 122,4 L. Masa de almacenamiento de hidrógeno aprox. 5,0 kg). La Figura 1.2 muestra una vista esquemática de un vehículo propulsado con celda de combustible con los principales elementos constitutivos del mismo.

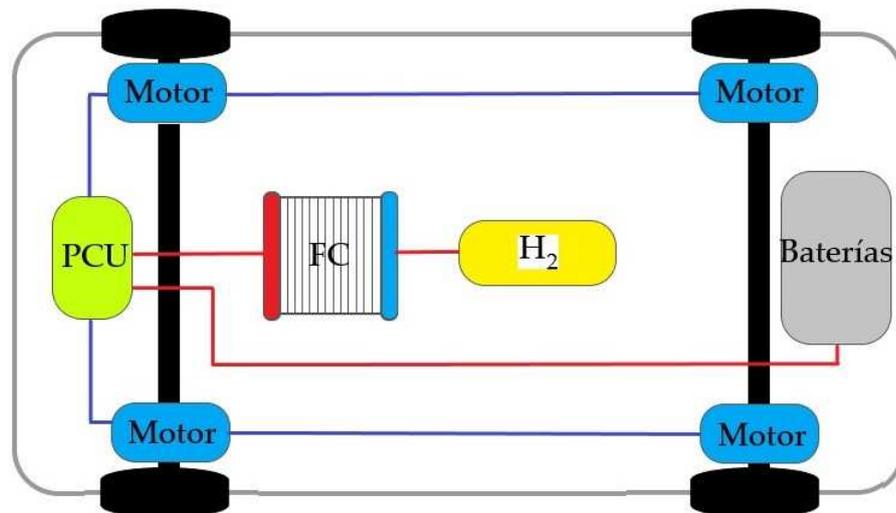


Figura 1.2 Vista esquemática de un vehículo eléctrico propulsado por celda de combustible.

Otro importante campo de aplicación de las celdas de combustible es generación simultánea de electricidad y calor en forma de vapor o agua caliente o cogeneración. Las celdas de combustible son adecuadas para su uso en tales sistemas, particularmente con gas natural como combustible. La ventaja del gas natural es la baja emisión y el alto contenido energético. Se han probado numerosos sistemas de celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) en todo el mundo, la mayoría de ellos han demostrado un funcionamiento fiable durante 40000 hs ó más. Además de celdas tipo PAFC, existen desarrollos de instalaciones estacionarias para distintas aplicaciones utilizando celdas del tipo MCFC, PEMFC y SOFC.

El presente trabajo, se focalizará en el modelado de celdas de combustible de electrolito polimérico, y en particular centraremos nuestra atención en las celdas de baja temperatura.

#### 1.4. Conceptos básicos de las pilas de combustible PEM

En la Figura 1.3 se puede observar una vista esquemática de una celda de combustible de tipo PEM. Cada celda individual es separada de la otra dentro de

una pila de combustible mediante un plato bipolar que es eléctricamente conductor. Este plato está en contacto, por un lado, con el electrodo positivo de una celda y por otro su otro lado, con el electrodo negativo de una celda individual vecina. Por lo tanto funciona como un inter-conector en serie dentro de una pila de combustible. Este plato bipolar tiene cortado a sus lados los canales de alimentación para el ingreso de los gases reactivos, funcionando así como un distribuidor de los gases reactivos ( $H_2$  y  $O_2$  en la Figura 1.6). Existen muchos arreglos distintos para los canales insertos a ambos lados del plato bipolar generando distinta uniformidad en el suministro de los gases reactivos, pudiendo ser estos canales con forma de espiral o serpentina entre otras formas. Entre dos placas bipolares que proporcionan acceso a los reactivos, se configura un conjunto de electrodos de membrana (MEA) multicapa que consta de un electrodo positivo y un electrodo negativo presionados a ambos lados de una membrana conductora de protones.

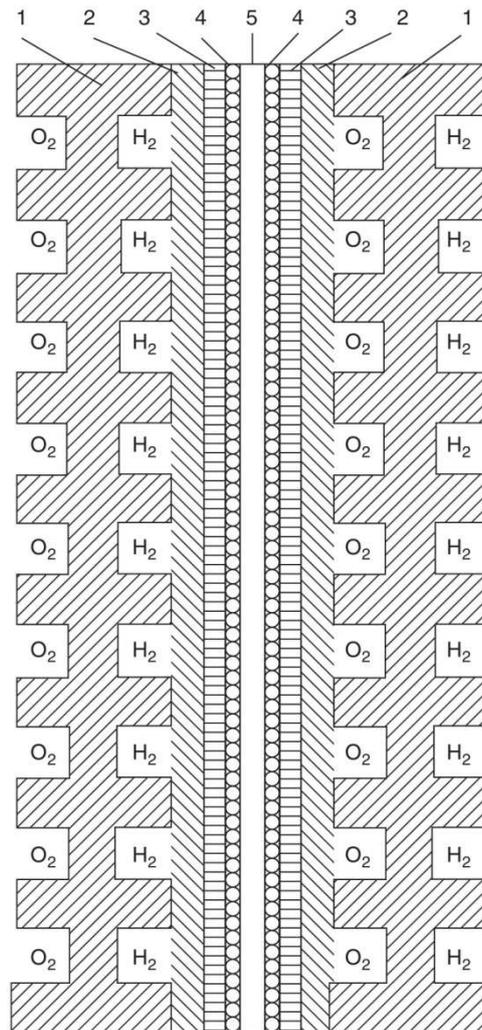


Figura 1.3 Vista esquemática de una celda simple del tipo PEMFC. 1) Platos bipolares; 2) colectores de corriente; 3) Capa de difusión gaseosa; 4) Capa catalítica; 5) Membrana.

El catalizador para el electrodo de hidrógeno en las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico es un catalizador mixto de platino y rutenio soportado sobre carbón, en lugar de platino puro. El grosor total de la MEA es de aproximadamente 0,5 a 0,6 mm (de los cuales ~0,1 mm para la membrana, para cada uno de los dos GDL y para cada una de las dos capas activas). Las placas bipolares tienen un espesor de aproximadamente 1,5 mm, los canales en ambos lados tienen una profundidad de aproximadamente 0,5 mm.

En la Figura 1.4 se observa una vista esquemática de la operación de una celda tipo PEM y en la Tabla 1.5 las reacciones de electrodo que se llevan a cabo en el

ánodo y cátodo de una PEMFC. Esta celda de combustible cuenta con un electrolito conductor de protones, hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante. Se suministra hidrógeno y oxígeno a electrodos porosos. Los gases alcanzan la interfaz electrodo-electrolito y reaccionan para producir agua y una corriente eléctrica.

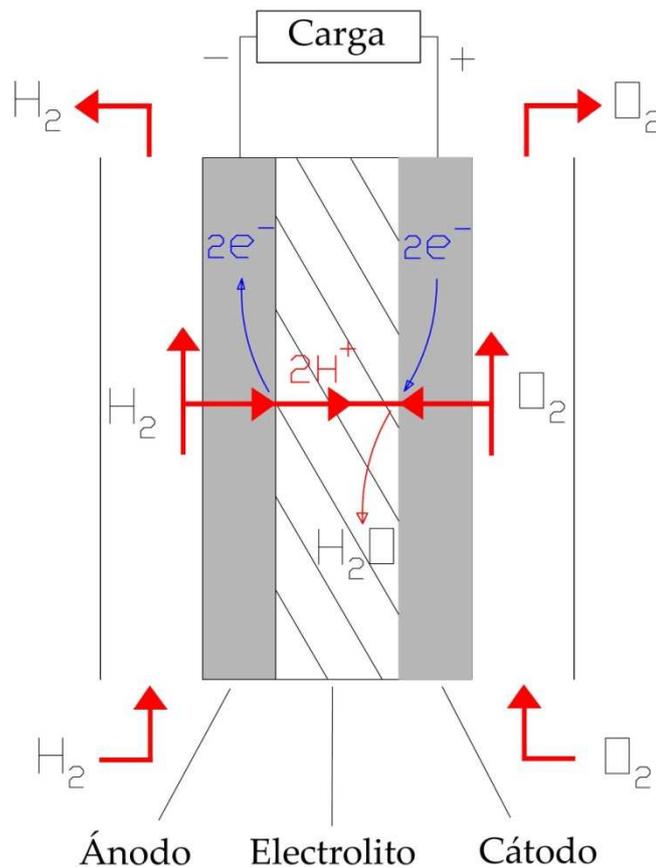


Figura 1.4 Vista esquemática de una celda en operación.

Ánodo:	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Cátodo:	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Reacción global:	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

Tabla 1.5 Reacciones electroquímicas en ambos electrodos y reacción global para una PEMFC.

Desde un punto de vista termodinámico, la producción máxima de trabajo obtenida de la reacción global de la Tabla 1.5, está relacionada con el cambio de energía libre de la reacción. La reacción anterior es espontánea y termodinámicamente favorecida porque la energía libre de los productos es menor que la de los reactivos. El cambio de energía libre estándar de la reacción de la pila de combustible se indica mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (\text{Ec 1.1})$$

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

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (\text{Ec 1.2})$$

El valor de  $\Delta G^0$  correspondiente a la reacción global de la Tabla 1.5 es -229 (kJ/mol),  $n$  es 2 y  $F$  es 96485.33 (C/mol de electrón), y por lo tanto el valor calculado de  $E^0$  es 1.229 (V).

Apartado del estado estándar, el potencial teórico para una reacción electroquímica se expresa mediante la ecuación de Nernst:

$$E_{Nernst} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (\text{Ec 1.3})$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>);  $a_i$  es la actividad de la especie  $i$ , y  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  en la reacción electroquímica. De esta manera la ecuación de Nernst corregida por temperatura para la reacción global de la Tabla 1.5 se define como:

$$E_{Nernst} = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{\Delta S^0}{nF} (T - T^0) + \frac{RT}{nF} \ln (P_{H_2} (P_{O_2})^{0.5}) \quad (\text{Ec 1.4})$$

Donde  $P_{H_2}$  y  $P_{O_2}$  son las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno (atm) respectivamente. La variable  $T$  denota la temperatura de operación de la celda (K) y  $T^0$  la temperatura estándar de referencia.

En la situación real, una parte del potencial reversible de celda se pierde para llevar a cabo la reacción de transferencia de electrones, generándose el

denominado sobre-potencial de activación. Este sobre-potencial se origina en la cinética de la reacción de transferencia de carga de un lado al otro de la interface electrodo-electrólito. El sobre-potencial de activación se relaciona directamente con la naturaleza electroquímica de las reacciones y representa la magnitud de la energía de activación, cuando la reacción se propaga a la velocidad demandada por la corriente.

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

$$J = j_{O_2}^0 \left( e^{n_{\alpha O} \alpha_O \frac{F\eta_c}{RT}} - e^{-n_{\alpha O} (1-\alpha_O) \frac{F\eta_c}{RT}} \right) \quad (\text{Ec 1.5})$$

$$J = j_{H_2}^0 \left( e^{n_{\alpha H} \alpha_H \frac{F\eta_a}{RT}} - e^{-n_{\alpha H} (1-\alpha_H) \frac{F\eta_a}{RT}} \right) \quad (\text{Ec 1.6})$$

Donde  $\eta_c$  y  $\eta_a$  son los sobre-potenciales de cátodo y ánodo respectivamente;  $j_{O_2}^0$  y  $j_{H_2}^0$  son las densidades de corriente de intercambio aparentes para la reacción de reducción catódica de oxígeno y para la reacción de oxidación anódica de hidrogeno respectivamente;  $n_{\alpha O}$  y  $n_{\alpha H}$  son los números de transferencia de electrones para la etapa limitantes de la reacción de reducción catódica de oxígeno y para la reacción de oxidación anódica de hidrogeno respectivamente;  $\alpha_O$  y  $\alpha_H$  son los coeficientes de transferencia de electrones para la reducción del oxígeno y para la oxidación del hidrogeno respectivamente.

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

$$j_{O_2}^0 = j_{O_2}^0 \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} \right)^{\alpha_O} \quad (\text{Ec 1.7})$$

$$j_{H_2}^0 = j_{H_2}^0 \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \right)^{\alpha_H} \quad (\text{Ec 1.8})$$

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

Como puede observarse la cinética de las reacciones de electrodos y los voltajes a obtener son dependientes de parámetros físicos y variables de operación de la celda de combustible pero además, dependen de las concentraciones de gases reactivos ( $H_2$  y  $O_2$ ) en las zonas donde se llevan a cabo las reacciones de electrodo. Por lo tanto un modelado fenomenológico de celdas de combustible que permita acceder y optimizar variables internas del proceso de funcionamiento de una celda de combustible representa una herramienta fundamental para el diseño y desarrollo celdas y también para la determinación de la performance de las mismas.

### **1.5. Definición del problema en estudio**

En esta tesis se trabajará en el desarrollo de modelos fenomenológicos que permitan determinar el comportamiento de una celda de combustible tipo PEM de baja temperatura y profundizar en el conocimiento de los fenómenos que tienen lugar en el interior de la misma durante la operación. Se realizarán modelos para el transporte de masas de los gases y líquido en las regiones internas de una PEMFC que permitan gestionar el manejo del agua con una descripción integral del proceso y la determinación de la performance de la celda con acceso pleno a todas las variables y parámetros internos. El enfoque será en todos los casos desde el punto de vista de la ingeniería química y se hará usos de balances integrales en todos los casos en que estos sean posibles con el objetivo de lograr un análisis riguroso y simplificador.

### **1.6. Principales objetivos de la tesis**

Una de las metas principales de esta tesis es profundizar en la comprensión de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en los distintos sectores de una celda PEM de baja temperatura. La correcta interpretación conceptual es de vital

importancia en el desarrollo tanto de modelos rigurosos, como de modelos simplificados para los distintos elementos intervinientes de una celda de combustible.

Los modelos para los distintos sectores de la celda PEM serán desarrollados de forma modular con el objetivo de obtener modelos que puedan ser interconectados entre ellos. Por ejemplo, un modelo 1-D discretizado podría interconectarse convenientemente para crear un modelo de pseudo-2-D de una PEMFC. En este esquema, el módulo 1-D posterior de un set de modelos de interconectados tomará el flujo de gases salientes del canal predecesor 1-D como fuente de alimentación. Esto se puede replicar las veces que sea necesario para generar la red de interconexión necesaria.

Además, se considerará la existencia de agua líquida siempre que las condiciones termodinámicas locales así lo permitan, con el objetivo de lograr modelos que permitan la gestión eficiente del agua, siendo esto último de particular relevancia en celdas PEM de baja temperatura.

### 1.7. Organización del trabajo de tesis

El desarrollo de la temática propuesta se abordará de la siguiente manera:

En el capítulo 2 mediante una serie de consideraciones y definiciones especiales del problema se desarrollará un modelo analítico para la transferencia de masa por difusión y flujo molar colineal en fase gas (8) y considerando la posible existencia de flujo líquido dentro de la GDL. Más adelante en este capítulo se aclaran las diferencias entre flujos convectivos molares y flujos molar colineales. Además, considerando flujos molares colineales y mediante el uso de coeficientes de difusión de los componentes en la mezcla apropiados, se obtienen perfiles de concentración que se corresponden con los calculados en base a las ecuaciones de Stefan-Maxwell. Así se pudo obtener una expresión analítica para el flujo molar colineal de gas que puede utilizarse para predicciones *a priori*. Mediante el análisis de los resultados obtenidos y la definición de una hipótesis simplificadora sobre la

## Capítulo 1

expresión obtenida para el flujo molar colineal se desarrollará una expresión analítica de la fracción molar por especie para la fase gaseosa dentro de GDL. Luego, se estudia analíticamente la formación de agua líquida para diferentes condiciones operativas del PEMFC. Además, se analizan el flujo molar colineal normalizado en fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado en fase gaseosa para diferentes condiciones operativas (densidades de corriente y humedad relativa). Además, se establece un análisis de sensibilidad de las variables operativas y los parámetros físicos de los materiales involucrados.

En el capítulo 3 se llevará a cabo el desarrollo e implementación de un modelo fenomenológico 1-D discretizado riguroso para el transporte de masas dentro de la GDL del lado del cátodo. Este modelo discretizado nos permite apreciar la validez del modelo analítico desarrollado en el capítulo anterior. El modelo considera la existencia de flujos molares colineales y difusivos dentro de la GDL y la condensación y evaporación del agua líquida. De esta forma, en este modelo las regiones húmedas y secas aparecen como consecuencia de la solución del sistema. Producto del balance integral en elementos finitos desarrollado se obtiene un conjunto de sistema de ecuaciones algebraicas que permiten modelar el transporte de masas en el dominio espacial a lo largo de la dirección del plano pasante dentro la GDL. Se incluyen además en dicho modelo las ecuaciones electroquímicas y cinéticas para las reacciones de electrodo. Los parámetros cinéticos junto con la resistencia eléctrica de la PEMFC se determinan utilizando datos experimentales por intermedio de optimización. Como resultado se obtiene la curva de polarización de una PEMFC. Además, las predicciones de agua líquida del modelo analítico, desarrollado en el capítulo 2, se comparan con el modelo 1-D discretizado a través de un análisis de errores. Finalmente, se muestran resultados del perfil de las fracciones molares de especie y los perfiles de flujo difusivo de especie dentro de la GDL para el lado del cátodo de la PEMFC.

En el capítulo 4 se desarrolla e implementa un modelo de caracterización de medios porosos con el objetivo de representar la estructura de una GDL de forma

simplificada para su posterior tratamiento. La estructura porosa de la GDL se modela como una red de un conjunto de tubos cónicos circulares truncados interconectados. Cada componente de esta red de tubos cónicos (CTN, del inglés “Conical Tube Network”) se caracteriza por el radio de tubo pequeño, el radio de tubo grande, la longitud y el número de tubos. Todos los componentes del modelo de caracterización del GDL se estiman ajustando la distribución del volumen acumulativo de un experimento de porosimetría de intrusión de mercurio (MIP, del inglés “Mercury Intrusion Porosimetry”). La GDL se divide en dos regiones diferentes, dando lugar a la subregión de la capa micro porosa (MPL, del inglés “Micro Porous Layer”) y la subregión del Substrato dentro de la GDL, con una caracterización específica de ambas subregiones. El material de la GDL evaluado para este trabajo es el de una GDL 25BC de Sigracet.

En el capítulo 5, se desarrollará un modelo fluidodinámico para gas y líquido dentro de la GDL. Dicho modelo utilizará como base la caracterización del material de la GDL como una CTN obtenida en el capítulo 4, simplificando en gran medida la modelización matemática del medio poroso. El modelo desarrollado en este capítulo nos permite abordar los fenómenos fluido-mecánicos del flujo de gases y líquidos en la GDL, aspecto que no fue contemplado en los capítulos 2 y 3. En particular nos permitirá incorporar el efecto de acumulación de agua líquida, saturación o hold up, con el consecuente impacto en la inundación y en la disminución del área efectiva para el flujo de gases. Este modelo simplificado de flujo para las dos fases tiene en cuenta la interacción de la fuerza capilar, la caída de presión por fricción de la fase líquida y la caída de presión por fricción en la fase gaseosa. Mediante la implementación de este modelo en la CTN, se predice la saturación de agua líquida (retención de líquido o Holdup de líquido) para una amplia gama de condiciones operativas. Asimismo se predice el mapa de presiones a través de la GDL para distintas condiciones de operación. Se observa que la saturación es muy poco sensible al flujo de gases y por lo tanto se puede determinar una ley simplificada de correspondencia para la retención de líquido

## Capítulo 1

en función únicamente del flujo de agua líquida dentro de la GDL en presencia de flujo convectivo de la fase gaseosa. También se utilizará el modelo generado para la determinación de la caída de presión de la fase gaseosa en la GDL para una amplia gama de flujo de agua líquida y flujo convectivo de la fase gaseosa. Además, se analizará el comportamiento bidireccional del flujo de agua líquida como resultado del modelo simplificado desarrollado. El cálculo de la retención de líquido en la GDL en presencia de flujos de líquido y gas es relevante para el modelado fenomenológico de una PEMFC con el fin de evaluar la reducción del coeficiente de difusión efectiva de oxígeno (hidrógeno) y, en consecuencia, la caída de presión parcial de oxígeno (hidrógeno) en la interface membrana-GDL.

En el capítulo 6 se centrará en la obtención de un modelo general fenomenológico simplificado para una celda simple PEM completa. Este modelo toma como base lo desarrollado en todos los capítulos anteriores y tiene como objetivo principal considerar los principales fenómenos que se dan en el interior de la celda con un número mínimo de parámetros de ajuste, mediante la definición rigurosa de las relaciones entre las principales variables operativas y de diseño. Se consideran los flujos multicomponentes molares colineales y difusivos como mecanismos del transporte de los gases en los electrodos. Además, en este capítulo se desarrollará un modelo fenomenológico discretizado 1-D para la membrana. Como consecuencia el modelo para la celda completa permite considerar una hidratación de la membrana variable y la posibilidad de condensación y evaporación del agua en los electrodos y canales de alimentación. El modelo presenta un acuerdo equilibrado entre complejidad de cálculo y precisión en cuanto a los fenómenos internos de la celda, lo que lo hace aplicable también para ser incorporado directamente para el modelado y optimización de sistemas de energía híbridos, interactuando con otros componentes, como por ejemplo baterías, paneles solares, aerogeneradores, para satisfacer un determinado perfil de potencia.

Por último, en el capítulo 7 se resumen las principales conclusiones logradas como fruto del trabajo desarrollado y se presentan las líneas de trabajo que se pretenden desarrollar a futuro dentro del grupo de investigación para continuar avanzando con el desarrollo de la temática.

Cabe destacar que en este trabajo los modelos matemáticos fenomenológicos se desarrollan mediante un enfoque de balances integrales mediante el uso de las ecuaciones algebraicas apropiadas para cada caso, y se implementan en el entorno de GAMS (General Algebraic Modeling System). Uno de los principales beneficios del desarrollo de modelos computacionales de celdas de combustible y sus componentes en forma modular es que pueden contribuir al estudio y optimización diseños de celdas de combustible o de sus partes componentes de manera rápida y económica previo a la fabricación de prototipos.

### 1.8. Bibliografía

- (1) Emissions of main air pollutants provided by European Environment Agency (EEA). [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/share-of-eea-33-emissions-5#tab-chart\\_1\\_filters=%7B%22rowFilters%22%3A%7B%7D%3B%22columnFilters%22%3A%7B%7D%3B%22sortFilter%22%3A%5B%22emissions\\_Energy\\_use\\_in\\_industry%22%5D%7D](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/share-of-eea-33-emissions-5#tab-chart_1_filters=%7B%22rowFilters%22%3A%7B%7D%3B%22columnFilters%22%3A%7B%7D%3B%22sortFilter%22%3A%5B%22emissions_Energy_use_in_industry%22%5D%7D)
- (2) Wuebbles, D.J., Sanyal, S. "Air Quality in a Cleaner Energy World", Curr Pollution Rep 1, 117–129 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0009-x>.
- (3) Kordesch, K., Simader, G. "Fuel Cells and Their Applications", (1996) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- (4) Song, C., "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century", Catalysis Today, Volume 77, Issues 1–2, 2002, Pages 17-49, ISSN 0920-5861, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00231-6).
- (5) European Commission, EU hydrogen strategy. 8 July 2020, Brussels. [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/fs\\_20\\_1296](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/fs_20_1296)

## Capítulo 1

- (6) V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, Y. M. Volkovich, "ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors", ECS, THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY SERIES, Wiley, ISBN 978-1-118-46023-8.
- (7) A. Heinzl, M. Cappadonia, U. Stimming, K. V. Kordesch, J. C. Tambasco Oliveira, "Fuel Cells", (2018) Wiley, [https://doi.org/10.1002/14356007.a12\\_055.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a12_055.pub3)
- (8) R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, D. J. Klingenberg. Introductory Transport Phenomena 1st Edición. Wiley (2014). Page 679.

## Capítulo 2

### Modelo analítico del transporte de materia en la GDL

#### 2.1. Introducción

La tecnología de celdas de combustible es un prometedor mecanismo de conversión de energía que aún cuenta con mucho desarrollo por delante. En particular, la celda de combustible de membrana de electrolito de polímero de baja temperatura (LT-PEMFC, del inglés “Low Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”) puede desempeñar un papel importante para aplicaciones móviles y estacionarias de pequeña capacidad. El rendimiento global de una LT-PEMFC depende de las contribuciones de los diferentes componentes presentes en el dispositivo, es decir: membrana de intercambio de protones, capa de difusión de gas (GDL, del inglés “Gas Diffusion Layer”), capa catalítica (CL, del inglés “Catalyst Layer”), placa bipolar (BP, del inglés “Bipolar Plate”), dimensionamiento y condiciones de funcionamiento. En consecuencia, muchos esfuerzos de investigación se centraron en las PEMFCs y sus componentes en las últimas décadas. A pesar de esto, un modelado adecuado de los fenómenos básicos que tienen lugar en LT-PEMFC sigue siendo de interés [1] [2]. Algunos trabajos se ocupan de los balances hídricos globales con el fin de evaluar la llamada gestión del agua, uno de los principales objetivos en los trabajos sobre LT-PEMFC [3]. Bernardi y col. [4] [5] se ocupó de la gestión del agua en LT-PEMFC a través del modelado matemático de los fenómenos despreciando la contribución del flujo convectivo en la fase gaseosa. Enz y col. [6] modeló el sistema basado en simulaciones de dinámica de fluidos computacional (CFD, del inglés “Computational fluid dynamics”) en combinación con radiografía de neutrones para estimar la formación de agua líquida en GDL y canales. Gößling y col. [7] desarrolló un modelo para predecir la formación de agua líquida en el lado del cátodo de una PEMFC considerando el flujo difusivo de especies dentro de la GDL

y suponiendo que no ocurre evaporación del agua líquida, se informa la validación del modelo con las imágenes de radiografía de neutrones. Liso y col. [8] desarrollaron un modelo de dimensión cero para tratar la gestión del agua en una PEMFC, sin considerar los flujos convectivos de las especies y sin computar el flujo de agua líquida. En particular, este problema afecta principalmente el lado del cátodo de una PEMFC, ya que existe generación de agua por reacción electroquímica, condensación / evaporación de agua y transporte de agua a través de la membrana. El bajo contenido de agua provoca en una pérdida de conductividades en la membrana y, en consecuencia, la pérdida del área efectiva de la membrana, mientras que el alto contenido de agua promueve la condensación de agua líquida, lo que resulta en inundaciones de GDL y, en consecuencia, la reducción del área de flujo de gas y el bloqueo de los sitios activos en la CL. Pasaogullari y col. [9] analizaron el efecto de inundación y desarrollaron una determinación analítica de la corriente para la formación de agua líquida en el lado del cátodo de un PEMFC, suponiendo un coeficiente de transferencia de masa convectiva para el transporte de agua en la interface GDL-Canal y solo transporte de masa difusivo en la GDL. Costamagna [10] trabajó con un modelo 3-D que se ha integrado numéricamente a través de un método de relajación acoplado a diferencias finitas, sin considerar la dinámica de fluidos para la fase líquida de agua. Rho y col. [11] se ocuparon de las limitaciones de transporte de materia en el lado del cátodo debido a la presencia de gotas de agua o películas, también sin tener en cuenta los flujos de convectivos en el análisis. Benziger y col. [12] se han centrado en las limitaciones de transporte de masa de oxígeno en el lado del cátodo, e introducen flujos convectivos en el modelo, suponiendo que el gas esté saturado de agua en todas partes. En todos los trabajos mencionados anteriormente, se han considerado varias hipótesis para evitar tratar todos los fenómenos que tiene lugar en el PEMFC en simultáneo.

El transporte de materia del lado del cátodo tiene un fuerte efecto en el rendimiento de una LT-PEMFC y los siguientes fenómenos pueden tener lugar

simultáneamente: flujos convectivos y difusivos en la fase gaseosa, formación de agua líquida en la CL, condensación y evaporación del agua, transferencia de agua a través de la interface membrana-GDL, flujo de agua líquida en la GDL y, en consecuencia, flujo de líquido en canales. En esta etapa del trabajo y sin pérdida de generalidad, se supondrá cero el flujo de agua a través de la interface membrana-GDL. De hecho, este flujo es una condición de borde para los balances en la GDL del lado del cátodo y su valor es constante dada una condición de estado estacionario. Los fenómenos restantes se contabilizarán simultáneamente en este trabajo.

La influencia de las costillas de distribución de los gases en los canales de alimentación en los fenómenos de transporte dentro del GDL de un LT-PEMFC es también un tema importante de investigación. Kulikovsky y col. [13] determinaron las zonas muertas y activas para las limitaciones conductivas y las limitaciones difusivas causadas por las costillas, a través de un modelo de transporte de masa difusivo, pero sin considerar la evaporación y la condensación del agua. West y col. [14] analizaron la influencia del espacio entre costillas en el rendimiento de una PEMFC, trabajando con un modelo difusivo 2-D que considera las costillas, pero sin considerar los flujos de convección ni el flujo de agua líquida. En el trabajo de West, se incluyó el concepto de volumen de control en su análisis, algo que usamos en parte en este trabajo. Bradean y col. [15] resolvieron numéricamente un conjunto de ecuaciones en derivadas parciales (PDE, del inglés "Partial Differential Equation") para modelar los fenómenos de transporte de materia en el cátodo poroso, utilizando un método de diferencia finita, considerando la convección pero suponiendo que no hay fase condensada. Qin [16] modeló el GDL como una red de poros considerando los flujos difusivos y convectivos y el cambio de fase para el agua, pero suponiendo una condensación total del agua en la interface GDL-MPL y sin contemplar la posibilidad de agua líquida en el canal.

Se han considerado dos alternativas diferentes para tratar las influencias de las costillas en el modelado PEMFC: A) una posibilidad es mediante la adición de la dirección en el plano en el análisis. Las geometrías de las costillas y canales deben incorporarse y todos los volúmenes finitos deben vincularse entre sí y ambas direcciones (en el plano y a través del plano) deben tenerse en cuenta en el modelo; B) una alternativa diferente y más simple es emular las costillas usando un área de membrana efectiva, considerando solo la dirección a través del plano. La idea es considerar una reducción en el área efectiva de la membrana con respecto al área geométrica. La reducción del área explica todos los efectos negativos de las costillas en el transporte de materia. Consecuentemente, la opción B permite modelos más simples en comparación con la opción A. En este capítulo, tratamos solo una parte de la GDL donde las costillas no están involucradas y solo se considera la dirección a través del plano (perpendicular al área de la GDL). La opción A se tendrá en cuenta en un próximo trabajo.

Además, los flujos convectivos y difusivos de cada componente: oxígeno, nitrógeno y agua se consideran para la fase gaseosa. Como resultado de esta consideración, se conocen velocidades específicas de cada componente en cualquier punto de la GDL. Además, el perfil de presión en el GDL podría obtenerse como resultado del modelo.

Sobre la base de suposiciones simplificadoras, la complejidad de los fenómenos acoplados se puede reducir descomponiendo el GDL en dos regiones diferentes determinadas por la presencia de agua líquida: una región húmeda que incluye la interface membrana-GDL y una región seca que incluye la interface canal-GDL. La extensión de cada región depende de la humedad relativa en el flujo de gas en el canal y la densidad de corriente. Una humedad relativa más baja y una densidad de corriente más baja favorecen una región seca grande, y por el contrario, la humedad relativa más alta y una densidad de corriente más alta favorecen una región húmeda grande. Para algunas condiciones, las regiones húmedas o secas pueden no existir. Sobre la base de estas consideraciones, se

desarrolla un nuevo modelo en este trabajo. Se derivan y resuelven analíticamente un conjunto de ecuaciones diferenciales que rigen estas condiciones, dando lugar a un conjunto de ecuaciones algebraicas útiles para predecir: flujos de gas convectivos y difusos; perfiles de concentración para la fase gaseosa; longitud de las regiones secas y húmedas; y el flujo de agua líquida.

El abordaje de esta temática se puede separar en dos partes, la primera parte se centra en el desarrollo de un modelo analítico y será tratada en el presente capítulo y en la segunda, se desarrolla un modelo 1-D discretizado y será tratada en el capítulo 3 del presente trabajo. El modelo 1-D discretizado a desarrollar se trata de un modelo fenomenológico riguroso y permitirá evaluar las soluciones obtenidas con el modelo analítico. Para el modelo analítico, se introducen inicialmente consideraciones y definiciones especiales del problema. Luego se desarrolla una expresión analítica para el flujo convectivo de gas que puede utilizarse para predicciones *a priori*. A través del análisis del comportamiento del flujo convectivo de gas, se puede tomar una hipótesis significativa sobre este flujo para encontrar una expresión analítica de la fracción molar de la especie para la fase gaseosa dentro de GDL. Luego, se estudia la formación de agua líquida para diferentes condiciones operativas del PEMFC. Además, se analizan el flujo convectivo normalizado en fase gaseosa y el flujo difusor de oxígeno normalizado en fase gaseosa para diferentes condiciones operativas (densidades de corriente y humedad relativa). Además, se establece un análisis de sensibilidad de las variables operativas y los parámetros físicos de los materiales involucrados. Al final de esta primera sección, se establece un análisis de impacto de las variables y parámetros más sensibles sobre la densidad de corriente.

## 2.2. Formulación del modelo

Con el objetivo de simplificar el problema y avanzar hacia una solución analítica de la transferencia de materia en la GDL del lado del cátodo de una LT-PEMFC, se introducen las siguientes consideraciones:

1. El sistema es isotérmico.
2. Solo se considera la porción de la GDL en contacto directo con el canal. El espacio de coordenadas y el volumen de control esquemático se representan en la figura 2.1. Las dimensiones son:  $\delta_H$ ,  $\delta_W$ ,  $L_{ch}$ ,  $L_{gdl}$ . La membrana no es incluida dentro del volumen de control.
3. La capa catalítica (CL) se supone como una zona infinitesimal, donde el oxígeno se consume del lado del cátodo a través de una reacción electroquímica, y se genera agua líquida. La CL es considerada como condición de borde.
4. Existen dos regiones en la GDL: región seca y región húmeda. El análisis considera una condición específica de fase gaseosa para cada región. La región seca está cerca del lado del canal, mientras que la región húmeda está cerca de la membrana. El límite entre ambas regiones es a priori desconocido. La condensación y la evaporación tienen lugar solo en este límite.
5. Las difusiones en las direcciones "y" y "z" son insignificantes en comparación con la difusión en la dirección "x" para la fase gaseosa.

$$\frac{\partial C_y}{\partial y} \leq \frac{\partial C_x}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C_z}{\partial z} \leq \frac{\partial C_x}{\partial x}$$

(Ec 2.1)

$$\delta_H \delta_W \frac{\partial C_x}{\partial x} \gg \delta_H L_{gdl} \frac{\partial C_z}{\partial z}$$

$$\delta_H \delta_W \frac{\partial C_x}{\partial x} \gg \delta_W L_{gdl} \frac{\partial C_y}{\partial y}$$

6. La velocidad del gas en GDL es cero en las direcciones "y" y "z", y la velocidad del gas en la dirección "x" puede depender solo de la dirección "x".
7. Se supone que la transferencia de agua a través de la interface membrana-GDL es igual a cero.

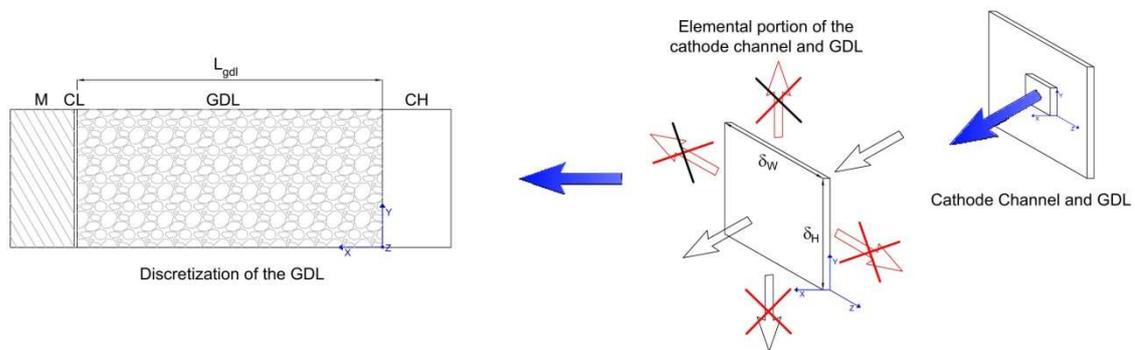


Figura 2.1. Esquematación del volumen de control. Vista en corte del lado del cátodo

La condición 1 se relajará en futuros trabajos. La condición 4 se discutirá para sistemas no isobáricos y no es válida en el caso de considerarse las regiones bajo las costillas, que por el momento no es el caso.

Los mecanismos de transporte de especies gaseosas dentro de la GDL son flujos convectivos y flujos difusivos. Los flujos convectivos se generan en parte por la extracción de oxígeno en las reacciones electroquímicas en la capa catalítica

(CL). Se supone que los flujos debidos a la difusión son Fickianos. La GDL se considera un medio poroso con propiedades totalmente isotrópicas. Se consideran coeficientes de difusión efectivos en lugar de coeficientes de difusión puros. Se supone porosidad y tortuosidad a través de relaciones de tipo Bruggeman.

Los perfiles de concentración a través de GDL se esquematizan en la figura 2.2. Se observan dos comportamientos diferentes para las fracciones molares de las especies. Esta diferencia se basa en la existencia de agua líquida en GDL. El aumento de la humedad relativa en la alimentación del cátodo es una condición favorable para la existencia de agua líquida en la región cercana a la membrana, dando lugar a la región húmeda. Además, el flujo convectivo en fase gaseosa cambia su dirección cuando el agua líquida desaparece en el GDL dando lugar a la región seca. Las flechas en la figura 2.2 representan la dirección del flujo convectivo en fase gaseosa.

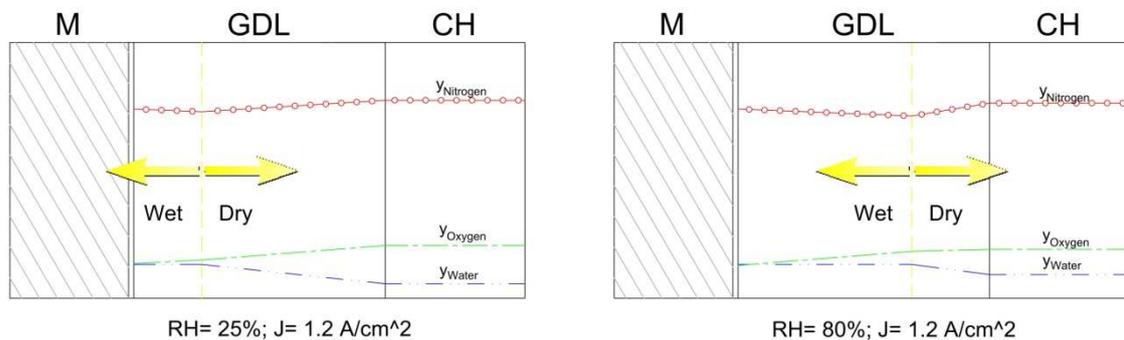


Figura 2.2. Perfiles de concentración y direcciones de flujo convectivo a través de GDL para 15% y 70% de humedad relativa en el caudal de alimentación.

Un modelo de transferencia de masa para el flujo de agua a través de la membrana es un trabajo futuro para desarrollar, con el fin de agregar esta condición límite al sistema.

La llamada ecuación de convección-reacción-difusión se puede resolver analíticamente bajo ciertos supuestos.

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + \nabla(vy)_i = D_i^{eff} \Delta y_i - R + g \quad (\text{Ec 2.2})$$

Ec. 2.2 representa un balance de masa genérico en medios porosos para la fase gaseosa.  $y_i$  es la fracción molar del componente (i),  $v$  es la velocidad de la fase gaseosa  $\left(\frac{m}{s}\right)$ ,  $D_i^{eff}$  es el coeficiente de difusión efectivo del componente (i), y los dos últimos términos en el lado derecho de la ecuación 2.2 son el término de reacción y el término fuente respectivamente.  $D_i^{eff}$  considera la porosidad ( $\varepsilon$ ) y la tortuosidad ( $\tau$ ) a través de una correlación de tipo Bruggeman, donde  $\tau = \varepsilon^\alpha$ . Por lo tanto, la difusión efectiva toma la forma:  $D_i^{eff} = \varepsilon^\beta D_i$  donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión intrínseco para el componente (i) y  $\beta = 1 - \alpha$ .

Los componentes (i) son: oxígeno, agua y nitrógeno. Bajo las hipótesis mencionadas anteriormente, se obtiene la llamada ecuación de convección-difusión para la fase compresible:

$$\nabla(vy)_i = D_i^{eff} \Delta y_i \quad (\text{Ec 2.3})$$

Es importante tener en cuenta que estas ecuaciones solo son válidas en regiones GDL donde no se observan sumideros o fuentes. No se considera evaporación o condensación en tales regiones. Además, no se produce ninguna reacción en el dominio considerado; La reacción electroquímica se considerará como una condición límite. La evaporación / condensación tiene lugar en el límite entre las regiones seca y húmeda. Por lo tanto, la ecuación 2.3 no puede aplicarse en este límite, que en principio su ubicación es desconocida. Como consecuencia, la ecuación 2.3 se aplicará en el interior de la región seca o en el interior de la región húmeda teniendo en cuenta las diferentes condiciones de contorno.

$D_i^{eff}$  se considera una constante para las regiones secas y húmedas, pero esta suposición se puede relajar fácilmente. Además, se supone un valor medio para la presión en el GDL. A través de la primera integración de la ecuación 2.3, se obtiene la siguiente ecuación diferencial de primer orden que involucra flujo convectivo de fase gaseosa para la región seca:

$$G_{dry}^{ct} * y_i - \frac{A P D_i^{eff}}{R T} \frac{dy_i}{dx} = N_i \quad (\text{Ec 2.4})$$

Donde  $N_i$  es el flujo neto molar del componente (i) en la mezcla que se retira a través del límite de la región seca (límite del lado izquierdo en la figura 2.2), que además es el mismo flujo neto molar que se retira a través de la interface membrana-GDL, y  $G_{dry}^{ct}$  es el flujo convectivo en fase gaseosa para la región seca. Además, la presión de la fase gaseosa se tomó constante en valor promedio en la GDL para alcanzar la solución analítica. Esta aproximación es válida ya que los flujos convectivos y las caídas de presión relacionadas son lo suficientemente bajas. Los flujos netos molares están relacionados con la densidad de corriente y los parámetros de una PEMFC a través de las siguientes expresiones:

$$N_{N_2} = 0; \quad N_{O_2} = 0.5 \frac{J A}{n F}; \quad N_{H_2O} = -2(N_{O_2}) \quad (\text{Ec 2.5})$$

Sumando para todos los componentes ambos lados de la ecuación 2.4, considerando propiedades básicas de las fracciones molares, se obtiene una expresión analítica para el flujo convectivo de la fase gaseosa en la región seca de la GDL:

$$G_{dry}^{ct} = \frac{\sum_i \left( \frac{N_i}{D_i^{eff}} \right)}{\sum_i \left( \frac{y_i}{D_i^{eff}} \right)} \quad (\text{Ec 2.6})$$

Donde  $y_i$  es la fracción molar de la especie (i) en la región seca de la GDL. La Ec. 2.6 da un valor del caudal convectivo que corresponde a un valor de velocidad de la fase gaseosa distinta a la real, sin embargo cuando los coeficientes

difusivos son iguales la Ec. 2.6 permite calcular el verdadero valor de la velocidad de la fase gaseosa y dicha ecuación se reduce a  $G_{dry}^{ct} = \sum_i N_i$ . Los coeficientes difusivos que se implementan son del componente respecto a la mezcla. Además, si los coeficientes difusivos de los componentes en la mezcla son distintos entre si, estos coeficientes difusivos deberán cumplir con la ecuación 24.6.9 de Bird et al. [17] para que el perfil de concentración corresponda con el de Stefan-Maxwell. En este caso el valor de  $G_{dry}^{ct}$  reportado corresponde al denominado flujo molar colineal según Bird et al. [17] y no necesariamente corresponde al flujo convectivo. Por lo tanto en este trabajo haremos referencia al flujo molar colineal y los valores de los coeficientes difusivos empleados refieren a los coeficientes de difusión de la especie en la mezcla gaseosa. Este enfoque permite prescindir de los coeficientes de difusión de la ecuación de Stefan-Maxwell que son difíciles de obtener con precisión y no es el tema central de nuestro desarrollo. Además, a pesar de las diferencias que puedan existir entre los valores del flujo convectivo y del flujo molar colineal, ambos están relacionados a través de la ecuación antes mencionada de Bird et al. y por lo tanto este enfoque simplificador permite arribar a las mismas conclusiones generales.

La ecuación 2.6 permite calcular el flujo molar colineal de gas en regiones GDL donde el agua permanece en la fase gaseosa. Mostraremos la utilidad de esta relación predictiva entre flujo molar colineal, composición, difusividad efectiva y densidad de corriente. La densidad de corriente está vinculada a esta ecuación directamente con  $N_i$  a través de la ecuación 2.5. Con la ecuación 2.6 se analiza la dependencia de  $G_{dry}^{ct}$  con  $y_i$ . Esta dependencia se explora mediante el análisis del gráfico ternario (Figura 3.a y 3.b), para encontrar la influencia de la fracción molar de la especie (i) en el flujo molar colineal de la fase gaseosa.

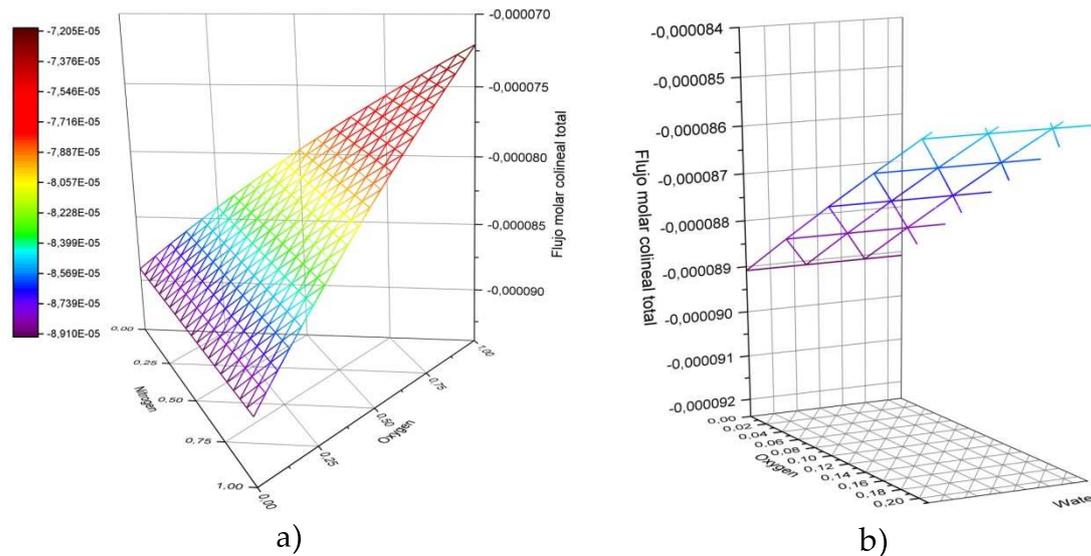


Figura 2.3. Flujo molar colineal de la fase gaseosa en función de la fracción molar de los componentes. 2.3.a) para el rango completo de las fracciones molares, y en 2.3.b) para la ventana de valores operacionales de las fracciones molares.

El flujo molar colineal en fase gaseosa cambia ampliamente en todo el rango de composición de componentes, como se muestra en la figura 2.3.a. Sin embargo, para el caso de una ventana de fracciones molares operativas para una PEMFC ( $0 \leq y_{O_2} \leq 0.21$ ;  $0 \leq y_{H_2O} \leq 0.132$ ;  $0.658 \leq y_{N_2} \leq 1$ ), la diferencia máxima entre los valores de flujo de gas molar colineal es de 3.5%. Siendo el límite superior para  $y_{H_2O}$  la fracción molar de saturación ( $y_{sat}$ ) en las condiciones de trabajo. Por lo tanto, para encontrar una solución analítica de la ecuación 2.3, se desprecia la dependencia entre la fracción molar de la especie y el flujo molar colineal de la fase gaseosa. Además, como se conoce  $y_i^{ch}$ , el valor de  $G_{dry}^{ct}$  se puede calcular utilizando la ecuación 2.6 con  $y_i = y_i^{ch}$  en el límite del canal.

Por lo tanto, la siguiente expresión para la fracción molar del componente (i) dentro de la región seca de la GDL puede obtenerse a través de la integración de la ecuación 2.4:

$$y_i = y_i^{ch} + \left( y_i^{ch} - \frac{N_i}{G_{dry}^{ct}} \right) \left[ e^{\left( \frac{G_{dry}^{ct} R T}{A P D_i^{eff}(x)} \right)} - 1 \right] \quad (\text{Ec 2.7})$$

La ecuación 2.7 incorpora sus propios límites de validez. De hecho, cuando se calcula la fracción molar del agua en fase gas, se debe imponer como límite el valor de saturación. En este punto, aparece agua líquida y la ecuación 2.7 como tal, ya no es válida. Además, el valor de  $x$  aumenta de cero hasta infinito; sin embargo, se deben imponer límites superiores para incluir los límites físicos de la GDL.

### 2.3. Resultados y discusiones del modelo analítico en las regiones secas y húmedas de la GDL

La fracción molar de la especie (i) a lo largo de GDL se calcula usando la ecuación 2.7 sujeto a las condiciones de saturación en el canal. Dado un valor para  $y_{H_2O}^{ch} < y_{sat}$ , el modelo analítico para la región seca se resuelve como un primer paso y, si es necesario, un modelo analítico para la región húmeda se resuelve como un segundo paso. De hecho, resolviendo el sistema de ecuaciones 2.7 primero se calculan los perfiles de  $y_i$  y la longitud de la región seca ( $L_{dry}$ ) para la región seca.  $L_{dry}$ , es la distancia desde el límite del canal hacia la membrana hasta que se alcanza  $y_{H_2O} = y_{sat}$ . Desde este punto hasta la interface con la membrana, se resuelve el sistema de ecuaciones 2.7 para la región húmeda y se calculan las fracciones molares para los componentes en la mezcla gaseosa y la longitud de la región húmeda ( $L_{wet}$ ).  $L_{wet}$ , es la distancia a lo largo del espesor de la GDL donde se verifica  $y_{H_2O} = y_{sat}$ . Por lo tanto, el flujo neto de agua está en la fase líquida y se considera nulo el flujo neto de agua en fase gas ( $N_{H_2O} = 0$ ). Por lo tanto, el flujo molar colineal de la fase gaseosa en la región húmeda  $G_{wet}^{ct}$  se calcula a través de la ecuación 6. La ecuación 2.7 bajo condición húmeda se resuelve considerando  $N_{H_2O} = 0$  y  $G_{wet}^{ct}$ , y de esta forma el perfil de la fracción molar del componente en la mezcla de gases se calcula para la región húmeda. Además, la siguiente

## Capítulo 2

expresión debe validarse cuando ambas regiones están presentes:  $L_{gdl} = L_{wet} + L_{dry}$ . Cuando no se alcanza la condición de saturación dentro del espesor de la GDL, la región seca se aplica en toda la GDL. Mientras que si se satisface  $y_{H_2O}^{ch} = y_{sat}$  la región húmeda se aplica en toda la GDL.

Usando los procedimientos mencionados anteriormente, las regiones secas y húmedas se calculan para diferentes valores de densidad de corriente ( $J$ ) y humedades relativas (% HR). Conociendo el espesor de GDL ( $L_{gdl}$ ) para un diseño particular y para una determinada condición operativa de la PEMFC, el porcentaje de GDL con agua líquida se calcula analíticamente como  $L_{wet}/(L_{wet} + L_{dry})$  y se muestra en la figura 2.4.

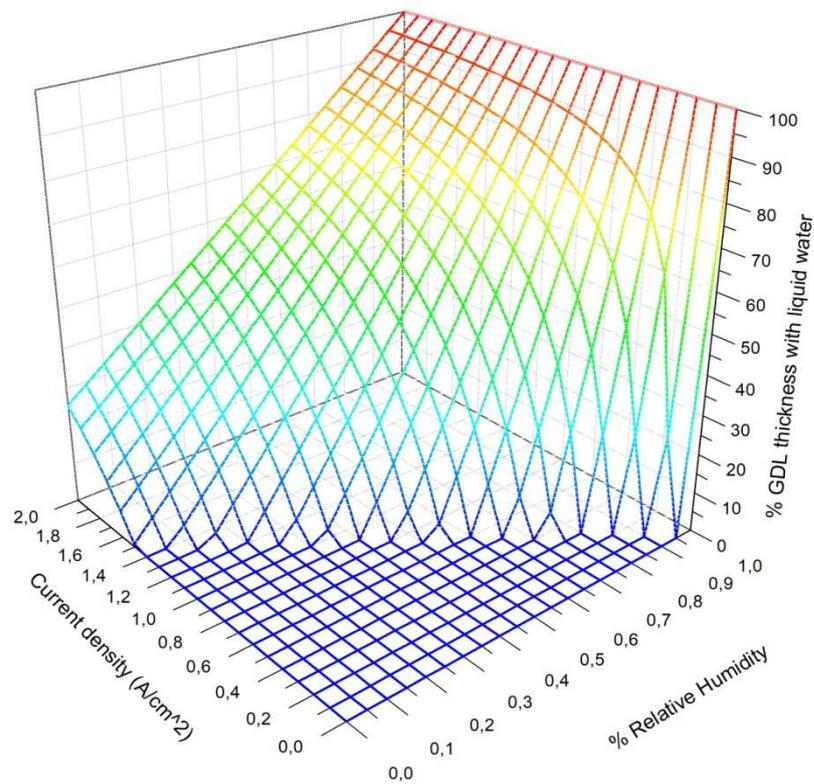


Figura 2.4. Porcentaje del espesor de la GDL con agua líquida en función de  $J$  y %RH.

En este cálculo, se considera un alto flujo de alimentación de gas al canal del cátodo. Bajo esta consideración, la composición de entrada y salida del canal del cátodo se considera uniforme. En la figura 2.4, la región seca cubriendo la

totalidad de la GDL se logra para valores bajos de  $J$  y de %HR. Mientras que de valores medios a altos de  $J$  y %RH se alcanza la región húmeda a un cierto punto dentro del espesor de la GDL. En condiciones de alimentación saturadas (100% HR), se logra una GDL completa con agua líquida, la totalidad de la GDL bajo condición húmeda, independientemente de los valores de  $J$ .

Como información adicional de la ecuación 2.7, se predice la densidad de corriente máxima sujeta a las propiedades físicas del material involucrado y las limitaciones de transporte de masa. A la densidad de corriente máxima, se observa el espesor completo de la GDL en condiciones de saturación (región húmeda completa). Por lo tanto, la fracción molar de agua en la GDL permanece en el valor de saturación y el agua líquida generada por la reacción electroquímica fluye desde la interface de la CL hacia el canal sin evaporación. La densidad de corriente máxima resultante ( $J_{max}$ ), para el conjunto de parámetros que se muestran en la tabla 2.1, es 3.965 (A/cm<sup>2</sup>). El flujo molar neto máximo asociado de oxígeno por superficie de área activa de la PEMFC a la densidad de corriente máxima es  $3.7 \cdot 10^{-2}$  (mol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>). Este flujo neto máximo de oxígeno se implementa para normalizar los valores de flujo.

Parámetros y variables fijas	Valores
$D_{O_2}$ (m <sup>2</sup> /s)	1.78 10 <sup>-5</sup>
$D_{H_2O}$ (m <sup>2</sup> /s)	2.2 10 <sup>-5</sup>
$D_{N_2}$ (m <sup>2</sup> /s)	2.2 10 <sup>-5</sup>
$\beta$	2.51294
$\varepsilon$	0.4
$L_{gdl}$ (m)	2.16 10 <sup>-4</sup>
n	2
F (A s mol <sup>-1</sup> )	96485.34
P (Atm)	1.53
T (° K)	333.0
R (L Atm K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.082

Tabla 2.1 Parametros y variables fijas utilizadas en el modelo analítico.

La Figura 2.5 muestra el valor calculado del flujo molar colineal normalizado en fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado en regiones húmedas y secas y la fracción de la región seca para tales condiciones ( $L_{dry}/L_{gdl}$ ) para diferentes valores de densidad de corriente y %HR. En el caso de flujos difusivos, solo se muestra el componente de oxígeno por simplicidad. En las figuras 2.5.a y 2.5.c el flujo molar colineal normalizado en fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado para ambas regiones se muestran para una densidad de corriente constante ( $J = 1.2$  (A / cm<sup>2</sup>)), en función del valor de %RH en el canal y la fracción de región seca para tales condiciones ( $L_{dry}/L_{gdl}$ ). Para las figuras 2.5.b y 2.5.d, el flujo molar colineal normalizado en fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado para ambas regiones se muestran para un valor de %RH constante en el canal (% RH = 80%), en función del valor de la densidad de corriente y la fracción de región seca para tales condiciones ( $L_{dry}/L_{gdl}$ ).

## Capítulo 2

Estas figuras se leen de la siguiente forma, por ejemplo: a una corriente de 1.2 (A/cm<sup>2</sup>) y una humedad relativa del 45% en el canal, de la figura 2.5.a (ver flecha azul en la figura) se observa que el flujo molar colineal normalizado de fase gaseosa para los resultados de la región húmeda es 0.4092, y para la región seca resulta -0.2191 y la fracción de la región seca para tales condiciones  $L_{dry}/L_{gd}$  (ver flecha roja en la figura) resultante es 0.643; mientras que el flujo difusivo de oxígeno normalizado de la figura 2.5.c (ver flecha azul en la figura) para la región húmeda resulta 0.2397, para la región seca resulta 0.3370 y la fracción de región seca para tales condiciones  $L_{dry}/L_{gd}$  (ver flecha roja en la figura ) da como resultado 0.643.

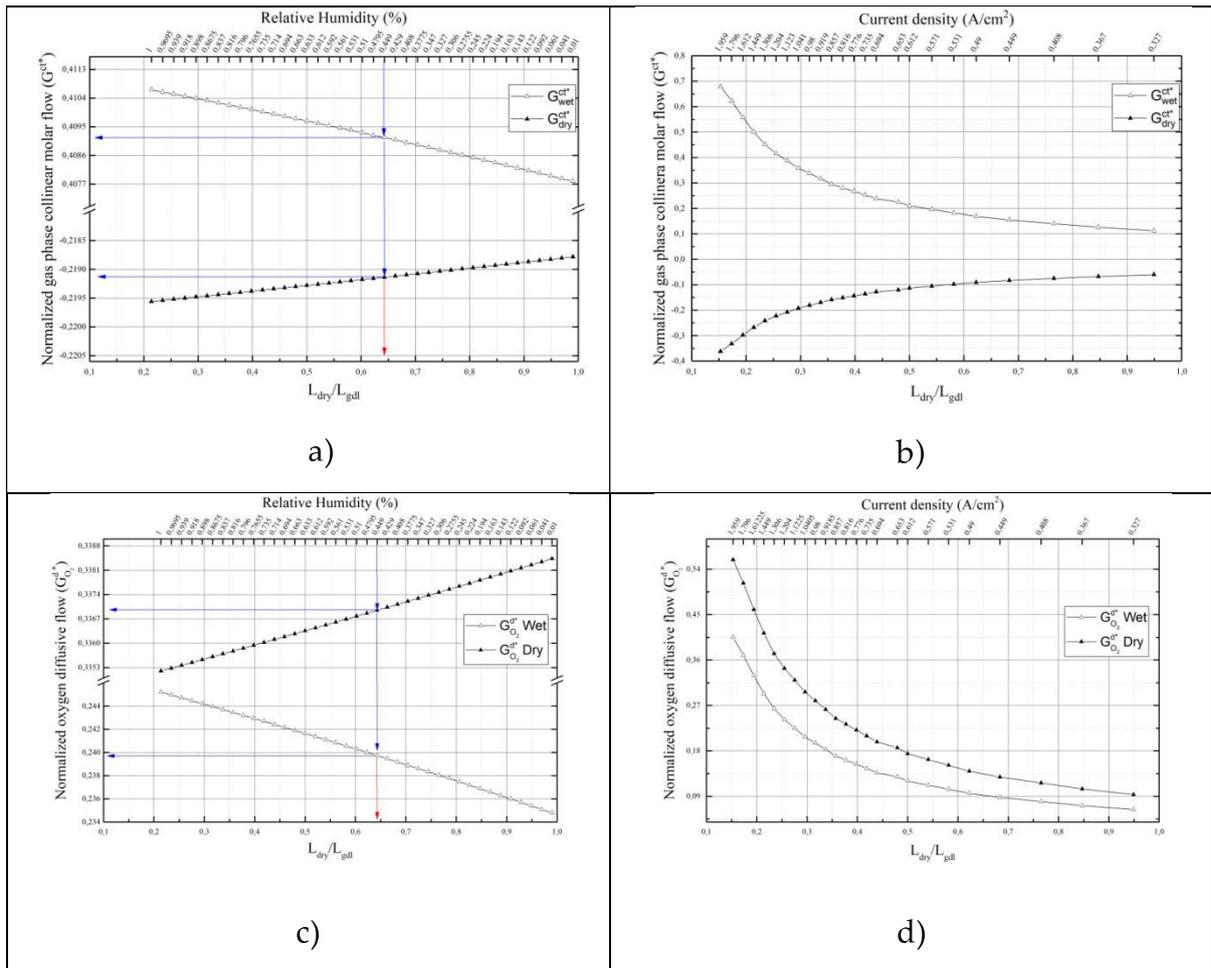


Figura 2.5: En las figuras 2.5.a) y 2.5.c), el flujo molar colineal normalizado en fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado para ambas regiones se muestran para una densidad de corriente constante ( $J = 1.2 \text{ (A / cm}^2\text{)}$ ), en función de %RH en el canal y la fracción de región seca para tales condiciones ( $L_{dry}/L_{gdl}$ ). En las figuras 2.5.b) y 2.5.d) se muestra el flujo molar colineal normalizado en fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado para ambas regiones para un %HR constante en el canal ( $\% \text{ HR} = 80\%$ ), en función de la densidad de corriente y la fracción de región seco para tales condiciones( $L_{dry}/L_{gdl}$ ).

Las variables de operación y los parámetros físicos de los materiales involucrados en PEMFC podrían afectar la densidad de corriente máxima permitida para un PEMFC con diferente impacto relativo. Por lo tanto, es relevante analizar todas estas contribuciones a través del análisis de sensibilidad basado en multiplicadores de Lagrange relativos. El impacto relativo de cada

Capítulo 2

parámetro y variables sobre la maximización de la densidad de corriente se muestra en la tabla 2.2.

Contribuciones independientes	Multiplicadores Relativos de Lagrange
$\varepsilon$	9,9628
$Y_{O_2}^{ch}$	3,9646
P	3,9642
$Y_{O_2}^{gdl}$	-1,957E-8
$Y_{H_2O}^{gdl}$	-0,3654
$Y_{N_2}^{ch}$	-2,4024
$L_{gdl}$	-3,9636
T	-3,9960
$\beta$	-9,1297

Tabla 2.2 Multiplicadores de Lagrange relativos de variables y parámetros físicos para la maximización de la densidad de corriente

Se consideraron todas las variables y parámetros presentes en el modelo, sin embargo, la tabla 2.2 muestra solo variables y parámetros físicos que pueden modificarse para maximizar la densidad de corriente. En relación con el signo de los multiplicadores de Lagrange relativos, los valores negativos en la tabla 2.2 significan que cuanto menor es la variable o parámetro, mayor es la densidad de corriente. Por el contrario, los valores positivos significan, cuanto mayor es la variable o parámetro, mayor es la densidad de corriente. Además, cuanto mayor es la magnitud de los multiplicadores de Lagrange relativos, mayor es el impacto en la maximización de la densidad de corriente. Los parámetros  $\beta$  y  $\varepsilon$  tienen el mayor impacto relativo en  $J_{max}$  y en ambos casos, el efecto es a través de modificaciones en el coeficiente de difusión efectivo. De las variables y parámetros

que pueden ser modificados, el par  $Y_{O_2}^{ch}$  y  $L_{gdl}$  ofrecen un impacto relativamente alto en la maximización de la densidad de corriente para este sistema y se eligen para un análisis más detallado.  $Y_{O_2}^{ch}$  y  $L_{gdl}$  tienen diferentes formas de interacción en la maximización de la densidad de corriente, siendo  $Y_{O_2}^{ch}$  una variable operativa y  $L_{gdl}$  un parámetro de diseño. Dado que la tabla 2.2 representa una condición local para un conjunto específico de variables y parámetros operativos y de diseño, es interesante saber cuánto cambia la densidad de corriente de esta solución local debido a una modificación en cualquiera de ellos. Se estudian las influencias de  $Y_{O_2}^{ch}$  y  $L_{gdl}$  en  $J_{max}$  respectivamente, a través de una variación del 80% al 120% del valor preestablecido. Se observó un comportamiento ligeramente lineal de  $J_{max}$  vs.  $Y_{O_2}^{ch}$ , con una tendencia creciente de  $J_{max}$  con el enriquecimiento de oxígeno en la mezcla de gases de alimentación. Se observa un incremento teórico total en  $J_{max}$  del 60% para el incremento completo de  $Y_{O_2}^{ch}$ . Por otro lado, se observó que  $J_{max}$  vs.  $L_{gdl}$  sigue una evolución cuadrática decreciente. Cuanto más delgado sea la GDL, mayor será el valor de  $J_{max}$ . Se obtuvo una disminución teórica total en  $J_{max}$  de 49.7% para el rango completo evaluado de  $L_{gdl}$ .

La solución analítica desarrollada podría ser útil como herramienta para estimar la presencia de agua líquida y la densidad de corriente máxima a alcanzar en una PEMFC para un conjunto característico de variables y parámetros. Además, hace posible conocer la composición de la mezcla de gases a lo largo de la GDL, los flujos molares colineales de las especies y los flujos difusivos de las especies. También es interesante como herramienta de gestión del agua, para tener una visión rápida de las variables y parámetros fenomenológicos para el lado del cátodo de una PEMFC.

### 2.4. Conclusiones

En resumen, se desarrolló un modelo analítico y un modelo 1-D discretizado. El modelo analítico para el transporte de materia en la GDL del lado del cátodo se

## Capítulo 2

desarrolla considerando el flujo molar colineal y la difusión de las especies involucradas. Se encontraron dos regímenes diferentes para el transporte de masas dentro de la GDL: la región seca en la que  $y_{H_2O} < y_{sat}$  y la región húmeda donde  $y_{H_2O} = y_{sat}$ . Obteniéndose una ecuación analítica para el flujo molar colineal de fase gaseosa para cada región. En estas ecuaciones, el flujo molar colineal de la fase gaseosa depende de las fracciones molares de las especies, pero considerando los valores para las fracciones molares dentro de una ventana operativa, los flujos molares colineales cambian menos del 3% y pueden suponerse constantes. Con este supuesto, se obtiene una expresión analítica para la fracción molar de la especie en el GDL para un flujo molar colineal de fase gaseosa constante en cada región.

La inversión en la dirección del flujo molar colineal de la fase gaseosa en la GDL es un hallazgo importante en la comprensión del transporte de materia de una PEMFC. Además, las predicciones *a priori* del flujo molar colineal de la fase gaseosa pueden conocerse considerando  $y_i = y_i^{ch}$ .

El porcentaje del espesor de la GDL con agua líquida se determina a través de la posición del límite entre ambas regiones (secas y húmedas) dentro de la GDL. Además, la fracción molar de las especies, el flujo molar colineal de las especies y el flujo difusivo de las especies también se pueden determinar fácilmente a través del modelo analítico desarrollado en este trabajo para todo el rango operativo de densidades de corriente y humedad relativa. Los flujos molares colineales y difusivos en la GDL no son independientes entre sí. Además, a partir de la figura 2.5, se pueden observar valores de los flujos molares colineales en la fase gaseosa en el mismo orden de magnitud que los flujos difusivos de oxígeno para todo el rango en estudio. Por lo tanto, los flujos molares colineales en la fase gaseosa juegan un papel importante en el transporte de masas de la GDL. Además, el flujo neto molar de oxígeno es una combinación resultante tanto del flujo de oxígeno molar colineal como del flujo de oxígeno difusivo. Por lo tanto, los flujos molares

colineales en la fase gaseosa no son despreciables para el transporte másico dentro de la GDL.

A partir del análisis de sensibilidad, se han identificado variables y parámetros con impacto en la densidad de corriente y se ha establecido un orden de relevancia para ellos.

## 2.5. Bibliografía

- [1] Y. Wang, D.F. Ruiz Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher, *Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review*, *Mater. Today*. xxx (2019). doi:10.1016/j.mattod.2019.06.005.
- [2] A.Z. Weber, R.L. Borup, R.M. Darling, P.K. Das, T.J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M.M. Mench, R. Mukundan, J.P. Owejan, J.G. Pharoah, M. Secanell, I. V Zenyuk, *A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F1254–F1299. doi:10.1149/2.0751412jes.
- [3] W. Dai, H. Wang, X.Z. Yuan, J.J. Martin, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, *A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells*, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 9461–9478. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.017.
- [4] D.M. Bernardi, *Water-Balance Calculations for Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3344. doi:10.1149/1.2086220.
- [5] D.M. Bernardi, *A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell*, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2477. doi:10.1149/1.2221251.
- [6] S. Enz, M. Klages, C. Bergbreiter, M. Messerschmidt, H. Markötter, N. Kardjilov, I. Manke, J. Scholta, *Investigation on dynamic water transport of pefcs combining neutron radiography and CFD simulation*, *ECS Trans.* 51 (2013) 215–226. doi:10.1149/05101.0215ecst.
- [7] S. Gößling, M. Klages, J. Haußmann, P. Beckhaus, M. Messerschmidt, T. Arlt, N. Kardjilov, I. Manke, J. Scholta, A. Heinzl, *Analysis of liquid water formation in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell flow fields with a dry cathode supply*, *J. Power Sources*. 306 (2016) 658–665. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.060.

## Capítulo 2

- [8] V. Liso, S. Simon Araya, A.C. Olesen, M.P. Nielsen, S.K. Kær, Modeling and experimental validation of water mass balance in a PEM fuel cell stack, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 3079–3092. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.095.
- [9] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A399. doi:10.1149/1.1646148.
- [10] P. Costamagna, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 323–332. doi:10.1016/S0009-2509(00)00232-3.
- [11] Y.W. Rho, S. Srinivasan, Mass Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using O<sub>2</sub>@He, O<sub>2</sub>@Ar, and O<sub>2</sub>@N<sub>2</sub> Mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2089. doi:10.1149/1.2055065.
- [12] J. Benziger, E. Kimball, R. Mejia-Ariza, I. Kevrekidis, Oxygen mass transport limitations at the cathode of polymer electrolyte membrane fuel cells, *AIChE J.* 57 (2011) 2505–2517. doi:10.1002/aic.12455.
- [13] A.A. Kulikovskiy, J. Divisek, A.A. Kornyshev, Modeling the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cells: Dead and active reaction zones, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3981–3991. doi:10.1149/1.1392580.
- [14] A.C. West, T.F. Fuller, Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 557–565. doi:10.1007/BF00253453.
- [15] R. Bradean, K. Promislow, B. Wetton, TRANSPORT PHENOMENA IN THE POROUS CATHODE OF A PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL, *Numer. Heat Transf. Part A Appl.* 42 (2002) 121–138. doi:10.1080/10407780290059468.
- [16] C. Qin, Water Transport in the Gas Diffusion Layer of a Polymer Electrolyte Fuel Cell: Dynamic Pore-Network Modeling, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1036–F1046. doi:10.1149/2.0861509jes.
- [17] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, D. J. Klingenberg. *Introductory Transport Phenomena* 1st Edición. Wiley (2014). Page 679.

## Capítulo 3

### Modelo discretizado 1-D del transporte de materia en la GDL

#### 3.1. Introducción

Como continuación del desarrollo de modelos de transporte de materia iniciado en el capítulo 2, en el presente capítulo se llevará a cabo el desarrollo e implementación de un modelo fenomenológico 1-D discretizado para el transporte dentro de la GDL del lado del cátodo. Para evaluar las soluciones obtenidas con el modelo analítico desarrollado en el capítulo anterior, la respuesta a las regiones húmedas y secas se relaja y se desarrolla un modelo más riguroso. Esto se hace mediante el uso de ecuaciones integrales sobre volúmenes finitos, en contraste con trabajos anteriores de otros autores [1]. La correspondencia entre los resultados de ambos modelos es excelente, es decir: las regiones húmedas y secas se predicen casi exactamente.

En este modelo más riguroso, las regiones húmedas y secas aparecen como consecuencia de la solución del sistema. En caso de existencia de fase líquida, se supone que la fase gaseosa está saturada; mientras que, sin una fase líquida, la fase gaseosa podría estar saturada o sub-saturada.

El sistema obtenido corresponde a un conjunto de ecuaciones algebraicas en el dominio espacial a lo largo de la dirección del plano pasante de la GDL.

El presente capítulo comienza describiendo el problema matemático, las consideraciones básicas y las limitaciones con el objetivo de desarrollar el modelo 1-D discreto de transporte de masas. Las ecuaciones electroquímica y cinéticas se tienen en cuenta en un módulo en el mismo modelo. Además, los parámetros cinéticos junto con la resistencia eléctrica de la PEMFC se determinan utilizando datos experimentales por intermedio de optimización. Una vez que se implementa el modelo, se obtiene la curva de polarización de una PEMFC. Además, las

predicciones de agua líquida del modelo analítico se comparan con el modelo 1-D discretizado a través de un análisis de errores. Finalmente, el perfil de las fracciones molares de especie y los perfiles de flujo difusivo de especie dentro de la GDL se obtienen en el lado del cátodo de la PEMFC.

### 3.2. Formulación del modelo

Para el desarrollo del modelo 1-D discretizado, se deben agregar las siguientes consideraciones a las ya mencionadas 1 a 7 en el capítulo anterior:

1. Se asume el modelo de tanque agitado de flujo continuo (CST) para la fase gaseosa en la sección del canal (CH) y en cada elemento de la GDL.
2. La GDL se divide en  $K$  elementos finitos y se desarrollan balances de masa integrales para cada elemento de la GDL.
3. Las ecuaciones de difusión entre elementos adyacentes se calculan en los balances de masa en cada elemento de la GDL.
4. Las corrientes de gas que salen de un elemento de volumen finito deben estar saturadas cuando una corriente de agua líquida abandona la misma sección. En los casos en que no sale corriente líquida, los gases que salen pueden estar saturados o sub-saturados.

En la figura 3.1 se muestra una vista esquemática de la discretización para el lado del cátodo de una PEMFC. Las variables para los balances de masas en el  $k$ -ésimo elemento de la GDL discretizada son representadas en esta figura.

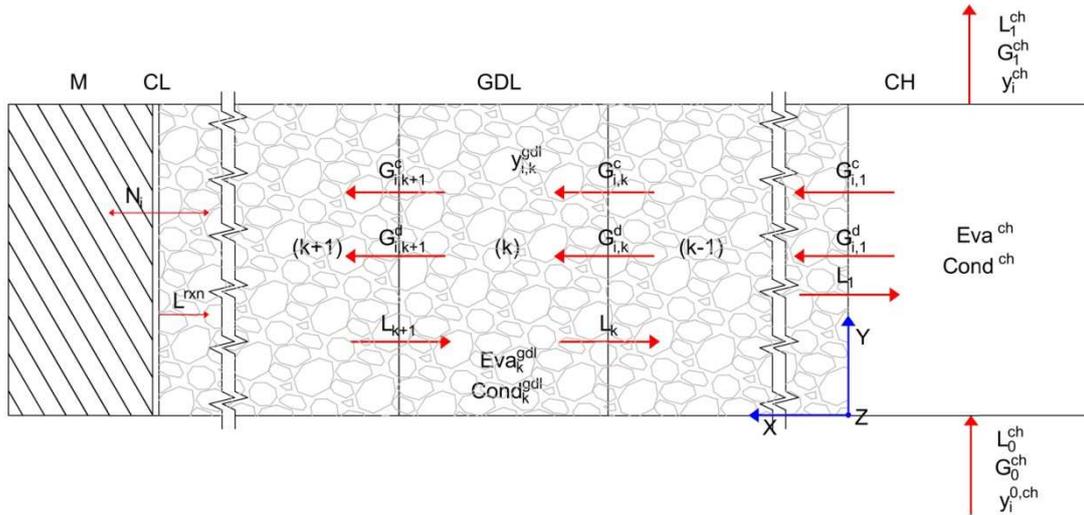


Figura 3.1 Vista esquemática de la discretización para el lado del cátodo de un PEMFC

La GDL está dividida en " $k$ " elementos idénticos, numerados desde el canal (ch) hacia la membrana de la PEMFC en la dirección  $x$ . El oxígeno, el agua y los gases inertes en la GDL están representados por el índice ( $i$ ). El canal no está discretizado para el volumen de control considerado.

Dado que el objetivo de este modelo corresponde a su uso para la optimización del diseño y la operación, el modelo está escrito en un marco de optimización. El marco de optimización define variables, parámetros y restricciones. Las restricciones son ecuaciones de igualdad y desigualdad:  $=$ ,  $\geq$  y  $\leq$ . Todas las ecuaciones se resuelven simultáneamente [2]. En nuestro caso, el modelo se implementa en el software General Algebraic Modelling System (GAMS).

Los flujos molares colineales y los flujos difusivos de la especie ( $i$ ) para el  $k$ -ésimo elemento se definen de la siguiente manera:

$$G_{i,k}^c = y_{i,k}^{av} G_k^{ct} \quad (\text{Ec 3.1})$$

$$y_{i,k}^{av} = \frac{(y_i^{ch} + y_{i,k}^{gdl})}{2}, \quad k = 1. \quad (\text{Ec 3.2})$$

$$y_{i,k}^{av} = \frac{(y_{i,k-1}^{gdl} + y_{i,k}^{gdl})}{2}, \quad k > 1. \quad (\text{Ec 3.3})$$

Donde  $G_{i,k}^c$  y  $G_k^{ct}$  son variables reales sin restricciones de signos, que representan el flujo de gas molar colineal en la dirección  $x$  para la especie  $i$  en el elemento  $k$  y el flujo total de gas molar colineal en la dirección  $x$  en el  $k$ -ésimo elemento respectivamente.  $y_{i,k}^j$  es una variable continua (con  $y_{i,k}^j \in [0,1]$ ), que representa la fracción molar de la especie  $i$  en el elemento  $k$ -ésimo para  $j = ch; gdl; av$  ( $ch$ : región del canal;  $gdl$ : región de la GDL, y  $av$  denota el valor promedio de la variable). Tener en cuenta que el signo de la variable  $G_k^{ct}$  es a priori desconocido. De este modo, el flujo de gas molar colineal total puede transportar componentes desde el canal a la membrana o en la dirección opuesta dependiendo de las condiciones operativas. Además, para determinadas condiciones operativas, se pueden observar cambios en el signo del valor de  $G_k^{ct}$  a lo largo de la GDL.

En este trabajo, se impone el uso de la fracción molar promedio como una forma de discretización que permite escribir las ecuaciones de balance de masa sin conocer las direcciones de flujo molar colineal. Otra formulación alternativa para modelar el flujo de gas molar colineal es a través de la definición de dos variables de flujo en cada límite entre elementos adyacentes. Ambas variables no son negativas, y cada variable apunta a lados opuestos en la dirección  $x$ . De esta manera, el transporte de masa se puede modelar utilizando siempre la fracción molar de gas aguas arriba, en lugar de utilizar la fracción molar promedio. Como se dijo antes, la dirección del flujo neto es desconocida *a priori*. Con el fin de comparar ambas alternativas de modelo discretizado, esta alternativa se ha implementado, mostrando una alta concordancia en los resultados numéricos con el modelo anterior basado en la fracción molar promedio. Sin embargo, este modelo alternativo necesita más variables y necesita ecuaciones de restricción especiales adicionales, lo que conlleva un mayor costo computacional sin una

mejora sustancial en los resultados numéricos. Las ecuaciones de restricción especiales son de formas bi-lineales y hacen que al menos una de las dos variables de flujo en cada límite se convierta en cero.

El flujo de gas difusivo  $G_{i,k}^d$  en la dirección  $x$  para la especie  $i$  en el  $k$ -ésimo elemento se modela mediante la Ec. 3.4 y Ec. 3.5.  $G_{i,k}^d$  no tiene restricciones de signo y depende de la diferencia entre las fracciones molares entre elementos adyacentes. Esta forma del término de difusión es una discretización del gradiente de potencial químico. Se supone un valor medio para la presión.

$$G_{i,k}^d = (\varepsilon_k)^\beta D_i A \frac{P}{RT \left( \frac{l_k^{gdl}}{2} \right)} (y_i^{ch} - y_{i,k}^{gdl}), \quad k = 1. \quad (\text{Ec 3.4})$$

$$G_{i,k}^d = (\varepsilon_k)^\beta D_i A \frac{P}{RT l_k^{gdl}} (y_{i,k-1}^{gdl} - y_{i,k}^{gdl}), \quad k > 1. \quad (\text{Ec 3.5})$$

$$l_k^{gdl} = \frac{L_{GDL}}{K} \quad (\text{Ec 3.6})$$

Donde  $K$  es el máximo valor del conjunto " $k$ " en todos los casos antes mencionados, y  $\varepsilon_k$  es la porosidad del material en el  $k$ -ésimo elemento. La porosidad del material dentro de la GDL podría diferenciarse por regiones, pero para simplificar se considera constante en este trabajo y  $\varepsilon_k = \varepsilon$ . La tortuosidad ( $\tau$ ) se representa como una correlación de tipo Bruggeman, donde  $\tau = \varepsilon^\alpha$ , con  $\alpha = -1,51294$ . Por lo tanto, el coeficiente de porosidad  $\beta = 1 - \alpha$  en la ecuaciones 3.4 y 3.5. Como se muestra en la Ec. 3.4, teniendo en cuenta la consideración 1, la distancia de difusión en el primer elemento de la discretización es la mitad de la longitud de discretización (Ec. 3.6).

Los flujos molares colineales de gas para la especie  $i$  ( $G_{i,k}^c$ ), el flujo molar colineal total de gas ( $G_k^{ct}$ ) y los flujos difusivos de gas para la especie  $i$  ( $G_{i,k}^d$ ) se definen como positivos cuando la dirección de flujo va desde el elemento  $k-1$  hacia el elemento  $k$ . Pero pueden tomar valores positivos, negativos o cero. La evaporación y la condensación de agua en el  $k$ -ésimo elemento dentro de la GDL se definen como  $Eva_k^{gdl}$  y  $Cond_k^{gdl}$  respectivamente y ambas son variables no negativas. Por lo tanto, el balance de masas por especies en la fase gaseosa en el  $k$ -ésimo elemento del lado del cátodo resulta:

$$G_{i,k}^c + G_{i,k}^d + Eva_k^{gdl} = G_{i,k+1|k \neq K}^c + G_{i,k+1|k \neq K}^d + N_{i|k=K} + Cond_k^{gdl} \quad (\text{Ec 3.7})$$

Donde  $Eva_k^{gdl}$  y  $Cond_k^{gdl}$  solo participan para el componente de agua,  $N_i$  tiene lugar en  $k = K$ , y  $G_{i,k+1}^c, G_{i,k+1}^d$  desaparece en  $k = K$ . Asimismo, el balance de masas por especies para la fase líquida en el lado del cátodo GDL se puede escribir de la siguiente manera:

$$Cond_k^{gdl} + L_{k+1} + L^{rxn}_{k=K} = Eva_k^{gdl} + L_k \quad (\text{Ec 3.8})$$

Aquí  $L^{rxn}$  es el flujo de agua líquida generado por reacción en la CL que entra a la GDL.  $L^{rxn}$  participa solo para  $k = K$ .  $L_k$  fluye en  $k$ -ésimo elemento desde el elemento  $k$  hacia el elemento  $k-1$ , y es una variable no negativa.

La condensación y la evaporación del agua se consideran en equilibrio fisicoquímico en cada elemento del volumen de control y están sujetas a las siguientes restricciones:

$$L_k (y_{i,k}^{gdl} - y_{sat}) \geq 0 \quad (\text{Ec 3.9})$$

$$Cond_k^{gdl} (y_{i,k}^{gdl} - y_{sat}) \geq 0 \quad (\text{Ec 3.10})$$

$$y_{i,k}^{gal} \leq y_{sat} \quad (\text{Ec 3.11})$$

Estos tipos de restricciones son frecuentes en el marco de programación matemática para especificar relaciones lógicas. Desde un punto de vista teórico, la primera y la segunda restricciones (ecuaciones 3.9 y 3.10) podrían escribirse como igualdad, pero desde un punto de vista de optimización, una restricción de desigualdad es una forma relajada que en este caso mejora la eficiencia de la solución algorítmica. Las ecuaciones 3.9, 3.10 y 3.11 son válidos solo para el componente agua ( $i = agua$ ). La ecuación 3.9 significa que el flujo de agua líquida no puede existir cuando  $y_{i,k}^{gal} < y_{sat}$ .

Los balances de masas por especies para la fase gaseosa en la región del canal se escriben de la siguiente manera:

$$G_0^{ch} y_i^{0,ch} + Eva^{ch} = G_1^{ch} y_i^{ch} + G_{i,k}^c + G_{i,k}^d + Cond^{ch} \quad (\text{Ec 3.12})$$

Donde  $G_0^{ch}$  es el flujo total de fase gaseosa que alimenta el canal,  $y_i^{0,ch}$  es la fracción molar de la especie  $i$  en la corriente de alimentación,  $Eva^{ch}$  y  $Cond^{ch}$  son los flujos de evaporación y condensación en la región del canal, respectivamente, y tiene lugar solo para  $i = agua$ . Tener en cuenta que la ecuación 3.12 solo es válida para  $k = 1$ .

Para el caso del agua en la fase líquida, es necesario un balance de masas adicional en el canal:

$$L_0^{ch} + Cond^{ch} + L_k = Eva^{ch} + L_1^{ch} \quad (\text{Ec 3.13})$$

### Capítulo 3

Tener en cuenta que tanto  $Eva^{ch}$  como  $Cond^{ch}$ , tienen lugar solo para  $i = agua$ , como en la región de la GDL. La ecuación 3.13 solo es válida para  $k = 1$ . La región del canal está sujeta a las mismas restricciones que en la región de la GDL para los fenómenos de condensación:

$$L_1^{ch}(y_i^{ch} - y_{sat}) \geq 0 \quad (\text{Ec 3.14})$$

$$Cond^{ch}(y_i^{ch} - y_{sat}) \geq 0 \quad (\text{Ec 3.15})$$

$$y_i^{ch} \leq y_{sat} \quad (\text{Ec 3.16})$$

Para las ecuaciones 3.14 a 3.16 se aplican las mismas observaciones antes mencionadas en el caso de las ecuaciones 3.9 a 3.11. Las restricciones de signo sobre las variables homólogas en la región del canal se mantienen de acuerdo con los mismos criterios que en la región de la GDL.

La reacción electroquímica, para este modelo simple, ocurre en la zona infinitesimal de la CL. La CL se encuentra en la interface GDL-membrana. Por lo tanto, la reacción electroquímica se toma como una condición de borde para el modelo. De esta forma, los flujos netos de las especies reactivas que atraviesan esta interface se consideran una fuente o sumidero en ese borde del volumen de control. Los flujos netos molares se definen como  $N_i$  (se muestra una vista esquemática en la figura 3.1).

La ecuación de Nernst para la reacción completa (reacción anódica + reacción catódica) sobre una superficie catalítica de Pt y considerando la formación de agua en la fase gaseosa, se expresa:

$$V_{Nernst} = V_{Nernst}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} (P_{O_2})^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (\text{Ec 3.17})$$

Donde  $V_{Nernst}^0$  (1.184 V) es el potencial reversible de la celda de combustible en la condición estándar para el caso del agua en estado gaseoso. Dependiendo del %RH,  $P_{H_2O}$  toma valores desde 0 a valores de presión de saturación a temperatura y presión de las condiciones operativas.

La cinética del cátodo y del ánodo se considera a través de la ecuación de Butler-Volmer para ambas reacciones de electrodo de la FC, teniendo en cuenta un factor de simetría  $\alpha = 0.5$ , por lo tanto:

$$\eta_c = \frac{nRT}{F} \ln \left( \left( \frac{RT}{2K_{HO_{ad}} P_{O_2}} \right) \left[ \frac{J}{FK_c^0} + \sqrt{\left( \frac{J}{FK_c^0} \right)^2 + 4 \left( \frac{K_{HO_{ad}} P_{O_2}}{RT} \right) \left( \frac{P_{H_2O}}{RT} \right)} \right] \right) \quad (\text{Ec 3.18})$$

$$\eta_a = \frac{nRT}{F} \ln \left( \left( \frac{RT}{2K_{H_{ad}} P_{H_2}} \right) \left[ \frac{J}{FK_a^0} + \sqrt{\left( \frac{J}{FK_a^0} \right)^2 + 4 \left( \frac{K_{H_{ad}} P_{H_2}}{RT} \right) \left( \frac{P_{H_2}}{RT} \right)} \right] \right) \quad (\text{Ec 3.19})$$

Las ecuaciones 3.18 y 3.19 representan la cinética de reacción implementada en el modelo. Donde  $\eta_c$  y  $\eta_a$  son los sobrepotenciales del cátodo y del ánodo respectivamente.  $K_c^0$  y  $K_a^0$  son las constantes estándares de velocidades de reacción para las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) y de oxidación de hidrógeno (HOR) respectivamente.  $K_{HO_{ad}}$  es la constante de equilibrio para la especie adsorbida  $OH_{ad}$  ( $C_{HO_{ad}} = K_{HO_{ad}} C_{O_2}$ ) en etapa limitante de la ORR [3]. De manera similar,  $K_{H_{ad}}$  es la constante de equilibrio para la especie adsorbida  $H_{ad}$  ( $C_{H_{ad}} = K_{H_{ad}} C_{H_2}$ ) en la HOR. Por simplicidad, se supone que  $K_{HO_{ad}} = K_{H_{ad}}$ . Todas las concentraciones de las especies en las ecuaciones 3.18 y 3.19 están en la región de la CL.

Una expresión básica para el voltaje de la celda que considera las pérdidas óhmicas y los sobrepotenciales de los electrodos se expresa de la siguiente forma:

$$V = V_{Nernst} - \eta_c - \eta_a - \eta_{ohmic} \quad (\text{Ec 3.20})$$

Donde  $\eta_{ohmic}$  es la perdida de potencial por efecto óhmico de la PEMFC, y se calcula como  $\eta_{ohmic} = J R_{ohmic}$ .  $R_{ohmic}$  es la resistencia óhmica por unidad de área de electrodo.

### 3.3. Resultados y discusión del modelo 1-D discretizado de la GDL

Los parámetros cinéticos ( $K_c^0$ ,  $K_a^0$ , y  $K_{HO_{ad}}$ ) y la resistencia óhmica se estiman mediante optimización utilizando datos experimentales. Los datos experimentales se toman de los resultados del banco de pruebas realizados en el laboratorio de mediciones del Zentrum für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung (ZSW) en Ulm Alemania. La PEMFC ensayada era una celda simple de 100 cm<sup>2</sup> con membrana de 25BC GDL y Nafion. Mediante la minimización del error entre el modelo 1-D y los resultados experimentales de la curva de polarización provista por el ZSW, se determinan los parámetros cinéticos y  $R_{ohmic}$  y se muestran en la tabla 3.1. Los efectos de las costillas en la celda simple real se consideraron asumiendo una reducción del 30% en el área efectiva de la membrana.

Parámetros	Valores
$K_c^0$ (cm seg <sup>-1</sup> )	0.017
$K_a^0$ (cm seg <sup>-1</sup> )	10.000
$K_{HO_{ad}}$	0.150
$R_{ohmic}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	0.024

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos y  $R_{ohmic}$  determinados mediante minimización de errores entre el modelo 1D y los datos experimentales de la curva de polarización.

Este tipo de problemas tiene una fuerte dependencia de los valores iniciales aplicados de las variables optimizadas. Podría haber muchas soluciones óptimas a nivel local y no es sencillo garantizar la solución global óptima. Este es un tema para trabajos futuros con el fin de mejorar la cinética del modelo.

A pesar de que el modelo considera solo el lado del cátodo del PEMFC, se incluye la cinética completa para las reacciones electroquímicas en ambos lados (ánodo y cátodo). Como primera aproximación en este trabajo, para el lado del ánodo de la PEMFC se considera un comportamiento ideal para el transporte de masa. La composición del gas en la corriente de alimentación en la entrada del ánodo es 75% de hidrógeno y 25% de nitrógeno, con una humedad relativa del 90%.

El modelo se implementó en GAMS, utilizando CONOPT como resolovedor. El modelo tiene 1193 ecuaciones y 1205 variables y los tiempos de CPU fueron inferiores a 1 (seg) en una CPU Intel Core i7-3770, 3.4 GHz, 12.0 Gb de RAM.

La figura 3.2 muestra los datos experimentales (puntos) para la curva de polarización contra los resultados del modelo 1-D (línea continua) para la misma configuración de celda única y las mismas condiciones operativas. En esta figura, se pudo observar una gran concordancia del modelo 1-D frente a los datos experimentales. Dado que los parámetros ajustados del modelo se determinaron

para reducir los errores entre ambos, se puede observar una distribución del punto experimental por encima y por debajo de la curva del modelo.

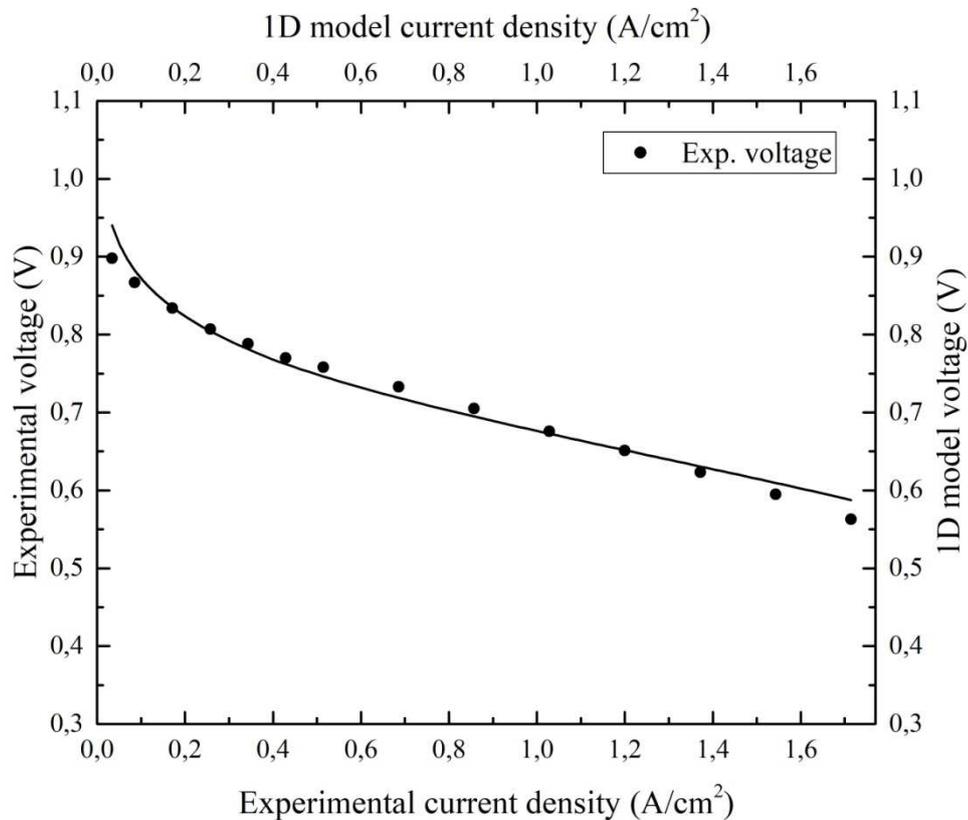


Figura 3.2. Curva de polarización para una celda simple. Resultados del modelo y datos experimentales.

Para comparar los resultados del modelo analítico con el modelo 1-D discretizado, se estudian los errores relativos entre ambos modelos para la determinación del porcentaje de espesor de GDL con agua líquida en función de la densidad de corriente y la humedad relativa. Los errores relativos fuera del límite entre la región seca y la región húmeda son inferiores al 3%. La naturaleza discreta del modelo 1-D vuelve inestable el análisis de los errores en el límite entre la región seca y la región húmeda.

La solución analítica desarrollada en el capítulo anterior, tiene consideraciones ingenieriles para obtener una expresión final para la fracción

molar en la GDL. Uno de los principales supuestos fue tomar un valor constante para el flujo molar colineal total tanto en las regiones húmedas como secas. Creemos que este supuesto introdujo las discrepancias entre ambos modelos. A pesar de esto, el modelo analítico alcanza resultados suficientemente buenos y puede considerarse como un modelo muy simple.

Los flujos molares colineales de especies, los flujos difusivos de especies, las fracciones molares de especies y todas las variables constitutivas del modelo se pueden mostrar y analizar en cualquier punto dentro de la GDL. Como ejemplo, la fracción molar de especies y los flujos difusivos de especies se muestran en la figura 3.3.

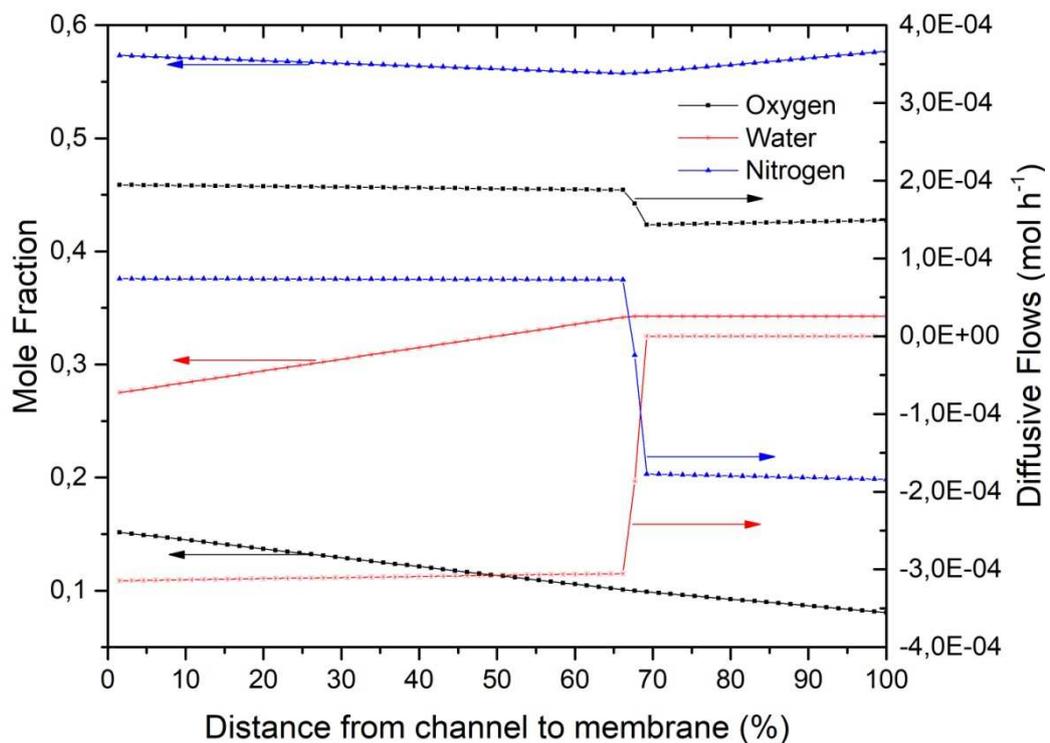


Figura 3.3. Fracciones molar de especies y flujos difusivos de especies Vs. Distancia desde el canal a la membrana para 1.2 (A cm<sup>-2</sup>) y 80 %RH.

### 3.4. Conclusiones

Se desarrolló un modelo 1-D discretizado simple para el lado del cátodo de una PEMFC. El modelo explica el transporte de materia del sistema y la cinética de las reacciones electroquímicas involucradas.

Los parámetros cinéticos y la resistencia óhmica de la PEMFC se ajustaron mediante optimización utilizando datos experimentales de la curva de polarización de una sola celda del ZSW. La forma de la curva de polarización para el régimen de baja densidad de corriente tiene una fuerte dependencia con los parámetros cinéticos determinados. Este resultado proporciona la base para futuros trabajos con el fin de mejorar un modelo cinético para las reacciones electroquímicas involucradas.

Los efectos de las costillas en la celda de combustible real de la cual fueron obtenidos los datos experimentales se consideraron suponiendo una reducción del área efectiva. Creemos que este es un supuesto de ingeniería válido como el primer paso para tratar este efecto en un modelo 1-D y de esta manera el trabajo tiene la ventaja de conseguir un menor costo computacional para el modelo.

Los resultados del modelo analítico se compararon con los obtenidos con el modelo 1-D discretizado con alta concordancia. Se obtuvieron errores relativos inferiores al 5% para la predicción del porcentaje de la GDL con agua líquida para todo el rango operativo de densidades de corriente y humedades relativas.

En cuanto a la simplicidad y robustez del modelo, el resultado es completamente satisfactorio. En todos los casos, los tiempos de CPU para ejecutar el experimento fueron menos de 1 segundo en una computadora de escritorio estándar. Este resultado permite que el modelo se utilice de forma combinada para replicar una pila de celdas de combustible. Este es también un tema de interés para trabajos futuros del grupo de investigación.

La retención local de agua introduce una resistencia al transporte de materia que debe tenerse en cuenta en un modelo más riguroso. Este será un tema que se desarrollará más adelante en este trabajo.

El modelo 1-D discretizado podría interconectarse convenientemente para crear un modelo de pseudo-2-D de una PEMFC. Un módulo 1-D posterior de un set de modelos de interconectados tomará el flujo de gases salientes del canal predecesor 1-D como fuente de alimentación. Esto se puede replicar las veces que sea necesario para generar la red de interconexión necesaria.

### 3.5. Bibliografía

- [1] E.R. Henquín, P.A. Aguirre, Phenomenological model-based analysis of lithium batteries: Discharge, charge, relaxation times studies, and cycles analysis, *AIChE J.* 61 (2015) 90–102. doi:10.1002/aic.14618.
- [2] D.G. Oliva, J.A. Francesconi, M.C. Mussati, P.A. Aguirre, CO-PrOx reactor design by model-based optimization, *J. Power Sources.* 182 (2008) 307–316. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.043.
- [3] A.A. Kulikovsky, Fuel cell basics, in: *Anal. Model. Fuel Cells*, Elsevier, 2010: pp. 1–38. doi:10.1016/B978-0-444-53560-3.00006-X.

## Capítulo 4

### Modelo simplificado de red de tubos y caracterización de la capa de difusión gaseosa

#### 4.1. Introducción

La distribución de agua líquida dentro de la capa de difusión de gas (GDL) de una celda de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM-FC) tienen un impacto significativo en los modelos fluidodinámicos tanto para celdas simples como para pilas de combustible (1) y aún no se cuenta con un modelo simplificado para tratarlo. Aker y col. (2) simularon el flujo bifásico en un medio poroso como una red cuadrada de tubos conectados entre sí en los nodos. Pournemat y col. (3) trataron la distribución de agua líquida en el GDL de una PEM-FC a través de un estudio basado en simulación de Monte Carlo en escala nanométrica. Gostick y col. (4) modelaron una GDL como una red cúbica regular de cuerpos de poros y gargantas de poros teniendo en cuenta las distribuciones de tamaño. A pesar de los buenos aportes al respecto, todos los modelos encontrados en la literatura tienen un carácter complejo y en la mayoría de los casos no es posible caracterizar un material poroso a través de ellos. En este trabajo, se considerará el mismo problema desde un enfoque clásico de los fenómenos de transporte.

En este capítulo, se desarrolla e implementa un modelo de caracterización de medios porosos con el objetivo de representar la estructura de una GDL. La estructura porosa de la GDL se modela como una red de un conjunto de tubos cónicos circulares truncados interconectados. Cada componente de esta red de tubos cónicos (CTN, del inglés “Conical Tube Network”) se caracteriza por el radio de tubo pequeño, el radio de tubo grande, la longitud y el número de tubos.

Todos los componentes del modelo de caracterización del GDL se estiman ajustando la distribución del volumen acumulativo de un experimento de porosimetría de intrusión de mercurio (MIP, del inglés “Mercury Intrusion Porosimetry”). El modelo de caracterización de una GDL como CTN crea un conjunto óptimo de radios de tubos dentro del rango de radio de poros de los datos experimentales MIP. Luego, la GDL se divide en dos regiones diferentes, dando lugar a la subregión de la capa micro porosa (MPL, del inglés “Micro Porous Layer”) y la subregión del Substrato dentro de la GDL, con una caracterización específica de ambas subregiones. El material de la GDL evaluado para este trabajo es el de una GDL 25BC de Sigracet.

En el capítulo 5, se desarrollará un modelo fluidodinámico para gas y líquido dentro de la GDL. Dicho modelo utilizará como base la caracterización del material de la GDL como una CTN, simplificando en gran medida la modelización matemática del medio poroso. Completándose de esa manera la modelización rigurosa simplificada del flujo líquido y gaseoso dentro de la GDL de una PEM-FC.

### **4.2. Formulación del modelo de caracterización**

El fundamento más importante de este capítulo es proporcionar un modelo simplificado que permita obtener la retención de agua líquida (Holdup) en función del flujo de agua líquida y del flujo convectivo de gases dentro de la GDL para una amplia gama de condiciones de operación de una PEM-FC.

Para simplificar el modelo, se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- A- El medio poroso de la GDL es modelado como una CTN.
- B- Se divide la GDL en dos sub-regiones: MPL + Sustrato.
- C- La longitud total de los tubos en la CTN es considerada constante.
- D- Se desprecian los efectos gravitatorios.

- E- Solo una fase está presente en un tubo individual.
- F- Se considera el flujo de líquido y gas unidimensional (dirección a través del plano) y bidireccional.
- G- Se considera flujo laminar ( $Re < 2100$ ) para las fases líquidas y gaseosas (Flujo Poiseuille).
- H- Se desprecian las diferencias entre ángulos de contacto dinámico y estático.
- I- Se considera sólido isotrópico.
- J- Se considera sistema isotérmico.

Para una GDL dada, se determina un conjunto simplificado y característico de radios del tubo y se calcula una combinación específica de ellos mediante optimización. En esta tesis se trabaja con una GDL 25BC de Sigracet. Esta GDL tiene un sustrato con un 5% en peso de carga de PTFE que le confieren propiedades hidrofóbicas, junto con una capa microporosa estándar del lado opuesto (en el lado de la membrana). En cada sub-región (MPL o sustrato) se consideran diferentes propiedades geométricas y físicas. Se considera la influencia del tratamiento con PTFE en el ángulo de contacto, creando un patrón diferente del flujo de agua líquida dentro del GDL.

### 4.3. Generación de la red de tubos cónicos (CTN)

El modelo de caracterización se desarrolla recurriendo a la optimización matemática mediante las ecuaciones definidas a continuación. La CTN está representada por nodos y arcos. Cada nodo corresponde a un tipo de tubo cónico truncado y se caracteriza completamente por cuatro valores:  $(r_j^t, r_{j'}^t, e_{j,j'}, N_{j,j'})$ . Donde  $e_{j,j'}$  y  $N_{j,j'}$  corresponden a la longitud y el número de tubos con radios extremos  $(r_j^t, r_{j'}^t)$ . Los arcos (líneas rojas) que conectan los nodos (círculos azules) representan las interconexiones de los tubos como se muestra en la figura 4.1.

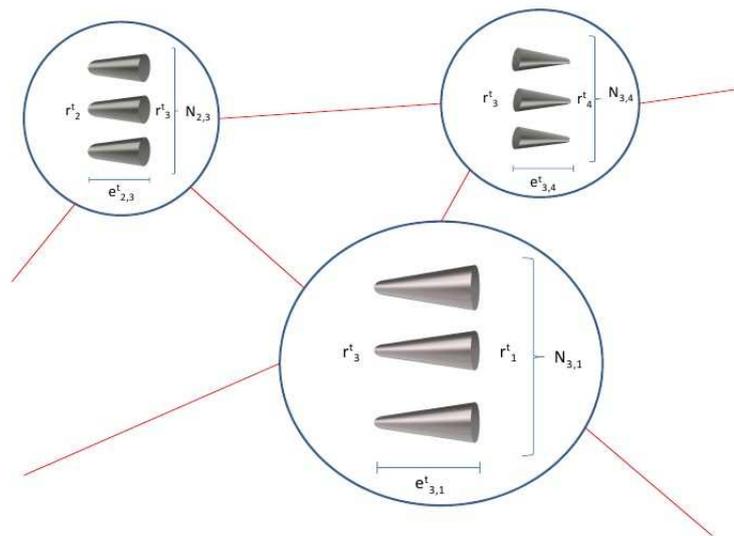


Figura 4.1 Representación de interconexiones de tubos con arcos (líneas rojas) y nodos (círculos azules).

La idea principal detrás del modelo es la suposición de que los tubos cónicos circulares rectos truncados se llenan durante los experimentos de MIP a partir del radio de tubo grande. Al llenar tubos cónicos, el volumen acumulado de mercurio que se introduce en la muestra cambia en función del radio del tubo. La geometría de este proceso de llenado se modela de acuerdo con las siguientes ecuaciones. Los resultados experimentales de MIP se representan como volumen acumulado de mercurio en función del radio de los poros que se acaban de llenar. Para un valor dado de este radio de poro experimental  $r_i^p$ , los tubos que muestran radios mayores a este radio de poro están completamente llenos, los tubos con radios menores que este radio de poro están totalmente libres, mientras que los tubos que muestran un radio mayor que el radio de poro experimental  $r_j^t \geq r_i^p$  y el otro inferior al radio de poro experimental  $r_j^t \leq r_i^p$  están parcialmente llenos en una fracción que se puede calcular de la siguiente manera. Tenga en cuenta que  $j$  y  $j'$  se refieren a índices para los radios que definen un tubo, e  $i$  es la lectura  $i$ -ésima de los datos experimentales del MIP, de un número total " $T$ " que en nuestro trabajo

es 2200. Además, tenga en cuenta que el conjunto  $j'$  del radio del tubo es un alias del conjunto  $j$  del radio del tubo.

$$\begin{aligned}
 V_{i,j,j'}^t &= \frac{r_{j'}^t - r_i^p}{r_{j'}^t - r_j^t} \left( \frac{\pi}{3} \right) (r_i^{p2} + r_j^{t2} + r_i^p r_j^t) e_{j,j'} N_{j,j'}; \text{ con } r_j^t \leq r_i^p; r_i^p \leq r_{j'}^t; r_j^t < r_{j'}^t \\
 V_{i,j,j'}^t &= 0 \quad \text{con } r_{j'}^t < r_i^p; r_j^t < r_i^p \quad (\text{Ec 4.1}) \\
 V_{i,j,j'}^t &= \left( \frac{\pi}{3} \right) (r_j^{t2} + r_{j'}^{t2} + r_j^t r_{j'}^t) e_{j,j'} N_{j,j'} \quad \text{con } r_i^p < r_j^t; r_i^p < r_{j'}^t
 \end{aligned}$$

La distribución del volumen acumulado experimental para una muestra de GDL se ajustará mediante optimización minimizando la diferencia entre el volumen acumulado experimental y los volúmenes de tubos obtenidos sumando la ecuación 4.1 para todas las combinaciones de la red de tubos propuesta. Tenga en cuenta que las variables para esta optimización son la longitud y el número de tubos, mientras que los valores para el radio de los tubos se seleccionan de la siguiente manera. Proponemos un conjunto grande con posibles radios de tubos que cubren el rango de radio de poro experimental. Sin embargo, recurriendo a la optimización discreta, el conjunto de nodos para la red se selecciona de manera óptima. La solución del modelo de caracterización nos proporciona los nodos seleccionados y el valor del producto entre  $e_{j,j'}$  y  $N_{j,j'}$ . Tenga en cuenta que los valores individuales de estas variables no se pueden calcular hasta este punto y el producto se trata como una variable única.

El número de nodos propuestos inicialmente resulta de la combinación del conjunto de radios de tubo que seleccionamos para cubrir el rango de radio de poros obtenido del MIP. Si seleccionamos  $J$  radios de tubos, la matriz  $J \times J$  puede representar la cantidad total de nodos posibles. Si excluimos los tubos cilíndricos de la matriz diagonal, el número total de posibles nodos disminuye en  $J$ . Finalmente, si asumimos simetría, solo quedará la mitad de ellos. De este gran número de nodos de red propuestos inicialmente podemos seleccionar un número reducido de tubos recurriendo a la optimización. Esto se hace introduciendo

restricciones de tipo bigM y variables binarias que representan la existencia de un nodo en la red.

Si existe un nodo  $(r_j^t, r_{j'}^t, e_{j,j'}, N_{j,j'})$ , entonces las variables binarias  $Y_j = 1$  e  $Y_{j'} = 1$ . Las siguientes restricciones eliminan los tubos cuando estas variables son cero (observe que  $M_{j,j'}$  es una constante).

$$\begin{aligned}
 N_{j,j'} &\leq M_{j,j'} Y_j; & Y_j &\in \{0,1\} \\
 N_{j,j'} &\leq M_{j,j'} Y_{j'}; & Y_{j'} &\in \{0,1\} \\
 M_{j,j'} &= \frac{V_I^{exp}}{r_j^{teo2} + r_{j'}^{teo2} + r_j^{teo} r_{j'}^{teo}}
 \end{aligned} \tag{Ec 4.2}$$

El número de radios de tubo que queremos trabajar es  $N_{tr}$ , esto se puede agregar al modelo con la siguiente restricción:

$$\sum_j Y_j \leq N_{tr} \tag{Ec 4.3}$$

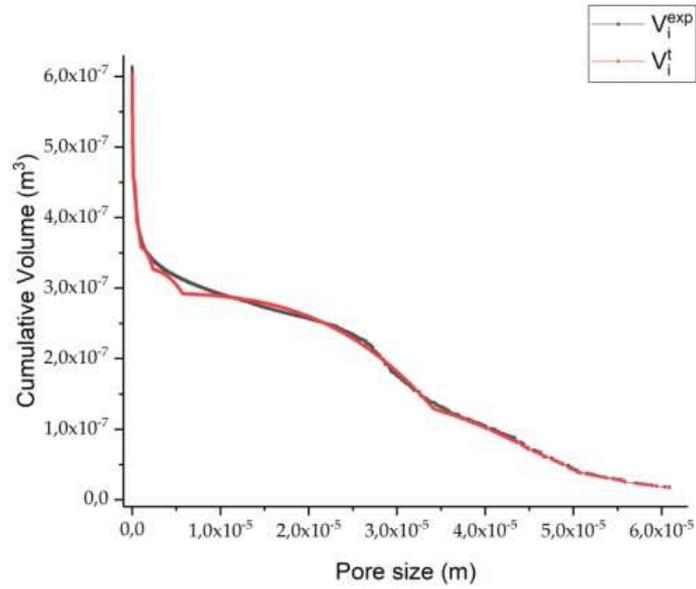
De esta forma, reducimos el número de radios del tubo de forma óptima y mantenemos una representación razonable con un número bajo de nodos en la red.

Finalmente, la función objetivo a minimizar corresponde al error lineal (Z) entre los volúmenes acumulados de tubos calculados como  $V_i^t = \sum_{j,j'} V_{i,j,j'}^t$  y el volumen acumulado experimental obtenidos de los datos del MIP a través de las siguientes definiciones (tenga en cuenta que la misma variable Z se utiliza para controlar el error para cada punto de los datos experimentales del MIP):

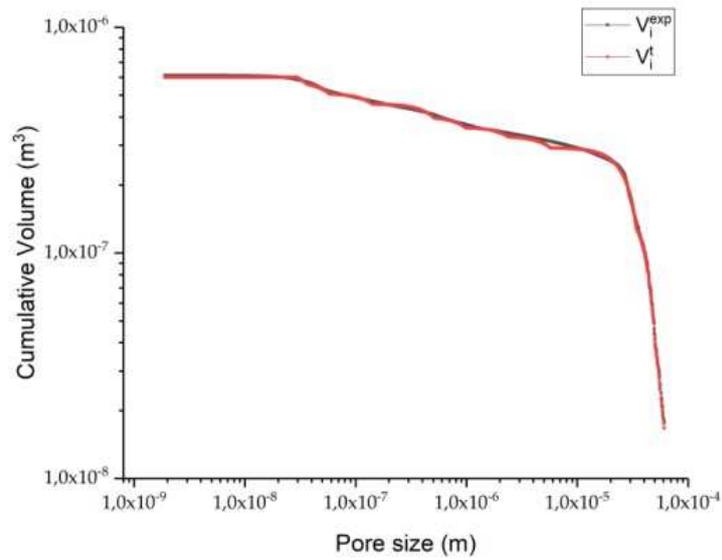
$$\begin{aligned}
 & \textit{Minimize } Z \\
 Z &\geq V_i^t - V_i^{exp} \\
 Z &\geq V_i^{exp} - V_i^t
 \end{aligned} \tag{Ec 4.4}$$

Las ecuaciones 4.1 a 4.4 definen el modelo de Programación Lineal Entera Mixta (MILP) que nombramos a partir de aquí como modelo de caracterización. El modelo de caracterización se aplica a una GDL 25BC de Sigracet recurriendo a los datos experimentales MIP de una muestra de este material. Este modelo de caracterización se implementa en el Sistema de Modelado Algebraico General (GAMS) y se resuelve con el resolvidor Gurobi para minimizar el error lineal ( $Z$ ) en el volumen acumulado para el rango completo de radio de poro del experimento MIP.

Partiendo de un conjunto inicial de 400 radios de tubos para cubrir el rango de radio de poro del experimento MIP, con una cantidad inicial de 79800 nodos, el conjunto de radios de tubos se minimiza de manera óptima a 14 radios de tubos, impuesto por la ecuación 4.3. Tener en cuenta que no todos los nodos posibles de la red, 91 en este caso, permanecen en la solución optimizada. En el caso de que un nodo se descarte en la solución final,  $N_{j,j'}$  será cero para este nodo. El resultado de la implementación del modelo de caracterización se muestra en las figuras 4.2.a y 4.2.b en comparación con los datos experimentales del MIP para la GDL completa:



(a)



(b)

Figura 4.2 Distribución de volumen acumulativo experimental (negro) y modelo de caracterización (rojo) en función del tamaño de poro, escala lineal en (a) y escala logarítmica en (b)

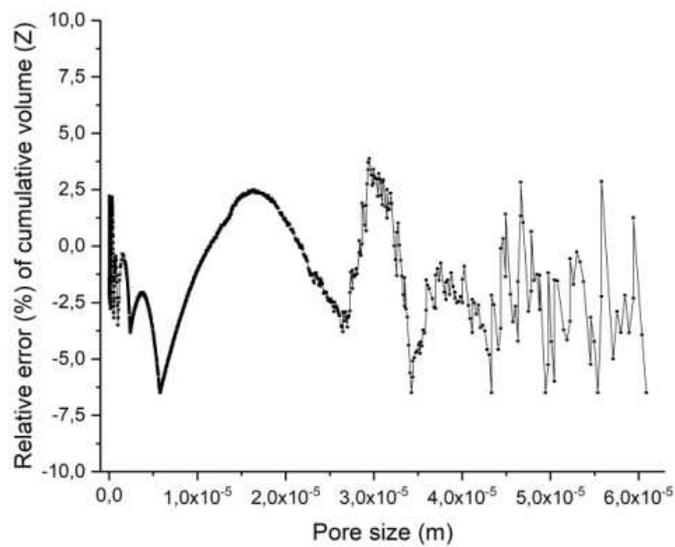


Figura 4.3 Error relativo de la distribución de volumen acumulado para el rango completo de radio del tubo

La caracterización del material de la GDL como una CTN ajusta la distribución del volumen acumulado para cada punto en los datos experimentales del MIP con un error relativo máximo inferior al 6.5% para el rango completo de radios del tubos, como se muestra en la figura 4.3. El conjunto óptimo de radios característicos de tubos se muestra en la tabla 4.1.

j	1	2	3	4	5	6	7
$r_j^t$	66.965	63.314	56.597	50.593	45.226	34.169	5.749
j	8	9	10	11	12	13	14
$r_j^t$	2.392	0.983	0.511	0.142	0.058	0.037	0.029

Tabla 4.1:  $r_j^t$  ( $\mu\text{m}$ ) para la GDL completa.

Se considera una porosidad constante ( $\epsilon = 0,781$ ) para las subregiones MPL y Sustrato de la GDL. Teniendo esto en cuenta, la CTN para la GDL completa se divide en dos CTN separadas para las subregiones de la MPL y el Sustrato. Suponiendo que el espesor de la subregión del sustrato es el 60% del espesor total de la GDL, los volúmenes de huecos parciales para el sustrato y la MPL se calculan como una fracción del volumen total de huecos de la GDL. Los radios de poros más grandes están en la subregión del sustrato. Por lo tanto, el volumen de los tubos cónicos en la subregión del Sustrato se calcula sumando los volúmenes parciales de los tubos cónicos en la CTN de la GDL desde el radio de tubo más grande hacia los más pequeños. Esta adición se detiene cuando se alcanza el volumen vacío para el Sustrato, determinando así la CTN para el Sustrato y, por diferencia, la CTN para la MPL. Las propiedades físicas del material de la GDL se muestran en la tabla 4.2; donde  $M_s$  es la masa de la muestra de la GDL,  $\rho_s$  es la densidad aparente de la muestra y  $thk_{gdl}$  es el espesor de la GDL.

Además, considerando la longitud total de tubo en cada subregión igual al espesor de esta subregión, se obtiene el número de tubos cónicos en cada CTN para ambas subregiones ( $N_{j,j'}^{mpl}$ ,  $N_{j,j'}^{sub}$ ). Los resultados del modelo de caracterización y la división implementada se muestran en la tabla 4.3 y la tabla 4.4 para las subregiones del Sustrato y la MPL respectivamente:

Properties	Value
$M_s$ (g)	0.3031
$\rho_s$ (g/ cm <sup>3</sup> )	0.3940
$thk_{gdl}$ (m)	$2.16 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.2 Propiedades físicas del material GDL considerado para el CTN

$j \setminus j'$	1	3	4	5	6	8	9
2	0.003						
6		0.022					
8					0.734		
9	0.073					23.973	
10							159.676
11			0.217	0.082			

Tabla 4.3:  $N_{j,j'}^{sub}$  en millones, para cada combinación  $(j, j')$ .

$j \setminus j'$	7	10	11	12	13
11	11.905	1879.853			
12			17125.800		
13				83945.500	
14					142557.000

Tabla 4.4:  $N_{j,j'}^{mpt}$  en millones, para cada combinación  $(j, j')$ .

Para  $j' = 11$  y  $j$  entre 7 y 9, la GDL se divide en las subregiones del sustrato y la MPL, como se observa en las tablas 4.3 y 4.4. Además, el radio de tubo más grande en la MPL es mayor que el radio de tubo más pequeño del Substrato. Por lo tanto, las subregiones no se pueden dividir por un umbral en el radio de tubos.

#### 4.4. Conclusiones

En este capítulo se desarrolló el modelo de caracterización para representar la GDL de una PEM-FC como una CTN interconectada. Se obtiene un conjunto simplificado de 14 radios de tubos característicos recurriendo a la optimización para describir con precisión la distribución de volumen acumulado para la GDL completa. La distribución del volumen acumulado de los datos experimentales del

MIP se reproduce por medio de la CTN con un error relativo máximo inferior al 6,5% para el rango completo de radios de tubo.

Considerando la porosidad constante en el material de la GDL, se desarrolla e implementa un criterio para dividir la GDL en las subregiones de la MPL y el Sustrato tomando el espesor de la subregión de Sustrato como el 60% del espesor de la GDL. Siendo el espesor de cada subregión un parámetro fácil de evaluar experimentalmente, se calculan el volumen hueco parcial para el Sustrato y la MPL, como una fracción del volumen hueco total para la GDL. Además, se obtiene un conjunto óptimo de radios de tubo para crear una CTN para cada subregión y, como resultado, se obtiene el número de tubos en la CTN. Por lo tanto, se caracteriza cada subregión (la MPL y el Sustrato) como una CTN independiente. Todas las propiedades necesarias para caracterizar la GDL como una CTN se estimaron a partir de los datos experimentales del MIP como se muestra en este capítulo.

### 4.5. Bibliografía

- 1-Dawn M. Bernardi, Mark W. Verbrugge. Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte. *AIChE Journal* (1991). Vol. 37, N°. 8.
- 2-Eyvind aker, knut jørgen måløy, alex hansen, g. George batrouni. A Two-Dimensional Network Simulator for Two-Phase Flow in Porous Media. *Transport in Porous Media* - Kluwer Academic Publishers (1998). 32: 163–186.
- 3-A. Pournemat, H. Markötter, F. Wilhelm, S. Enz, H. Kropf, I. Manke, J. Scholta. Nano-scale Monte Carlo study on liquid water distribution within the polymer electrolyte membrane fuel cell microporous layer, catalyst layer and their interfacial region. *Journal of Power Sources* 397 (2018) 271–279.
- 4-Jeff T. Gostick, Marios A. Ioannidis, Michael W. Fowler, Mark D. Pritzker. Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 173 (2007) 277–290.

## Capítulo 5

### Modelo simplificado de flujo de líquido y gas en medio poroso

#### 5.1. Introducción

Tomando como base el modelo de caracterización del medio poroso de la GDL de una PEM-FC desarrollado en el capítulo 4 del presente trabajo, se procederá en este capítulo a desarrollar un modelo para la fluidodinámica del flujo líquido y gas existente bajo ciertas condiciones de operación de una PEM-FC. Se desarrollará e implementará un modelo simplificado de flujo de gas y líquido para la dinámica de fluidos dentro de la CTN. Este modelo simplificado de flujo de dos fases tiene en cuenta la interacción de la fuerza capilar, la caída de presión de la fase líquida y la caída de presión de la fase gaseosa. Mediante la implementación de este modelo en la CTN, se predice la saturación de agua líquida (retención de líquido o Holdup de líquido) para una amplia gama de condiciones operativas. Luego, se determinará una ley simplificada de correspondencia para la retención de líquido en función del flujo de agua líquida dentro de la GDL en presencia de flujo convectivo de la fase gaseosa. Además, para el rango de condiciones operativas evaluadas, se mostrará una contribución despreciable del flujo convectivo de la fase gaseosa sobre la retención de líquido. La caída de presión de la fase gaseosa en la GDL se obtendrá para una amplia gama de flujo de agua líquida y flujo convectivo de la fase gaseosa. Además, se analizará el comportamiento bidireccional del flujo de agua líquida como resultado del modelo simplificado desarrollado. El cálculo de la retención de líquido en la GDL en presencia de flujos de líquido y gas es relevante para el modelado fenomenológico de una PEM-FC con el fin de evaluar la reducción del

coeficiente de difusión efectiva de oxígeno (hidrógeno) y, en consecuencia, la caída de presión parcial de oxígeno (hidrógeno) en la interface membrana-GDL.

### 5.2. Modelado de la retención de agua líquida en la GDL

En el capítulo anterior, la GDL se caracterizó como una CTN utilizando datos experimentales del MIP. El mercurio se introduce en las fracciones huecas de la GDL desde todas las direcciones durante el experimento MIP, por lo que la CTN completa se consideró como tubos convergentes cónicos en la caracterización. En este capítulo, la CTN se aplicará para modelar el flujo de líquido y gas en cada subregión del medio poroso de la GDL. El movimiento de gases y líquidos en la GDL se considera en la dirección a través del plano (es decir, perpendicular al área de la membrana). Teniendo en cuenta al material como isotrópico, se propone un reordenamiento de los tubos cónicos dando lugar a una distribución simétrica (imagen especular) de los tubos cónico-convergentes y cónico-divergentes para ambas subregiones. Los resultados del reordenamiento de los tubos cónicos se muestran en las tablas 5.1 y 5.2.

$J$	7	10	11	12	13	14
$r_j^t$	5.749	0.511	0.142	0.058	0.037	0.029

$j \setminus j'$	7	10	11	12	13	14
7			5.952			
10			939.927			
11	5.952	939.927		8562.900		
12			8562.900		41972.700	
13				41972.700		71278.600
14					71278.600	

Tabla 5.1:  $r_j^t$  ( $\mu\text{m}$ ) y  $N_{j,j'}^{mpl}$  en millones, para cada combinación ( $j, j'$ ) en la MPL.

$J$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
$r_j^t$	66.965	63.314	56.597	50.593	45.226	34.169	2.392	0.983	0.511	0.142

$j \setminus j'$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
1		0.002						0.037		
2	0.0024									
3						0.011				
4										0.109
5										0.041
6			0.011				0.367			
8						0.367		11.987		
9	0.037						11.987		79.838	
10								79.838		
11				0.109	0.041					

Tabla 5.2:  $r_j^t$  ( $\mu\text{m}$ ) y  $N_{jj'}^{su,b}$  en millones, para cada combinación  $(j, j')$  en el Sustrato.

El agua líquida en una PEM-FC puede moverse dentro de la GDL desde la membrana hacia el canal de alimentación de gases, o desde el canal de gas a la membrana. Modelamos este movimiento de agua líquida en la GDL como resultado de las diferencias de presión capilar que tienen lugar cuando la fase líquida existe en un tubo cónico divergente o convergente, creando un Efecto de Bombeo Capilar (CPE, del inglés “Capillary Pumping Effect”) sobre esta (1). Con este modelo, se evalúa la capacidad del agua líquida para fluir dentro de la GDL en presencia del flujo de gas. Además, el agua líquida en un tubo cónico divergente o convergente es bombeada de forma capilar en una dirección u otra dependiendo del ángulo de contacto (materiales sólidos hidrófilos o hidrófobos).

Con base en esto, se determinan las distribuciones de los flujos de líquido y gas en la CTN.

La ecuación de Young-Laplace se aplica para calcular el gradiente de presión capilar como función del radio del tubo. Esta relación para el caso de tubos cónicos convergentes o divergentes se implementa para describir el CPE. Por lo tanto, el CPE se calcula uniendo todas las combinaciones de radios de tubo ( $r_j^t, r_{j'}^t$ ). Como se mencionó en el capítulo anterior, en este trabajo se desprecian las diferencias de ángulos de contacto dinámicos y estáticos, y la CPE se modela con la siguiente ecuación:

$$\Delta P_{j,j'}^c = 2 \gamma \cos(\theta) \left( \frac{1}{r_j^t} - \frac{1}{r_{j'}^t} \right) \quad (\text{Ec 5.1})$$

Donde  $\Delta P_{j,j'}^c$  es el gradiente de presión capilar disponible para bombear la fase líquida a través del tubo cónico ( $r_j^t, r_{j'}^t$ ),  $\gamma$  es la tensión superficial del agua líquida,  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el agua líquida y el material sólido,  $r_j^t$  es el radio del tubo ( $j$ ) y  $r_{j'}^t$  es el radio del tubo ( $j'$ ) del conjunto de radios de tubo característicos establecido. Suponiendo que el ángulo de contacto y la tensión superficial son propiedades constantes para el material en estudio, cada tubo cónico en la CTN tiene un gradiente de presión capilar particular dado por la ecuación 5.1 si está totalmente lleno de agua.

Se considera una fuerza impulsora para el flujo de agua líquida que contabiliza el gradiente de presión de la fase gaseosa, la caída de presión por fricción de la fase líquida y el gradiente de presión capilar. Además, se considera que la fuerza impulsora para el flujo en fase gaseosa tiene en cuenta el gradiente de presión de la fase gaseosa y la caída de presión por fricción. Se asume el material de la GDL como tubos orientados en forma recta a lo largo de la dirección del plano pasante (es decir, la dirección perpendicular al área de la membrana), y se considera la caída de presión total en fase gaseosa para cada tubo como un valor constante y único en estado estacionario.

Para las caídas de presión por fricción en la fase líquida y gaseosa, se aplican las ecuaciones de Poiseuille bajo régimen de flujo laminar. En el caso de la fase líquida, se considera la ecuación de Poiseuille para fluido incompresible aplicada al CTN a través de la Ec. 5.2 y Ec. 5.3. Para la fase gaseosa, se considera la ecuación de Poiseuille para fluido compresible y se aplica al CTN a través de la Ec. 5.4. Dentro de una GDL y en condiciones saturadas, la fase gaseosa fluye hacia la membrana.

$$L_{j,j'}^p = \frac{\pi r_{j,j'}^{\text{mean}4} N_{j,j'}^{\text{tlp}}}{8 \mu_l e_{j,j'}} \Delta P_{j,j'}^f \quad (\text{Ec 5.2})$$

$$L_{j,j'}^n = \frac{\pi r_{j,j'}^{\text{mean}4} N_{j,j'}^{\text{tln}}}{8 \mu_l e_{j,j'}} \Delta P_{j,j'}^f \quad (\text{Ec 5.3})$$

$$G_{j,j'} = \frac{\pi r_{j,j'}^{\text{mean}4} N_{j,j'}^{\text{tg}}}{16 \mu_g e_{j,j'}} \left( \frac{P_{up}^g{}^2 - P_{down}^g{}^2}{P_{down}^g} \right) \quad (\text{Ec 5.4})$$

$\Delta P_{j,j'}^f$  es la caída de presión por fricción en la fase líquida en el tubo cónico  $(r_j^t, r_{j'}^t)$ ;  $\mu_l$  y  $\mu_g$  son la viscosidad de la fase líquida y gaseosa respectivamente;  $L_{j,j'}^p$ ,  $L_{j,j'}^n$  y  $G_{j,j'}$  son el caudal volumétrico del líquido en la dirección positiva, del líquido en la dirección negativa y del gas respectivamente en el tubo cónico  $(r_j^t, r_{j'}^t)$ ;  $e_{j,j'}$  es la longitud del tubo cónico  $(r_j^t, r_{j'}^t)$ . Tener en cuenta que  $e_{j,j'}$  toma un valor único en cada subregión y es igual al espesor de la subregión en este trabajo;  $N_{j,j'}^{\text{tlp}}$  y  $N_{j,j'}^{\text{tln}}$  son los números de tubos cónicos  $(r_j^t, r_{j'}^t)$  relacionados con el líquido que fluye en dirección positiva y negativa respectivamente;  $N_{j,j'}^{\text{tg}}$  es el número de tubos cónicos  $(r_j^t, r_{j'}^t)$  relacionados con el flujo convectivo del gas;  $r_{j,j'}^{\text{mean}}$  es el radio medio del tubo del tubo cónico  $(r_j^t, r_{j'}^t)$ ;  $P_{up}^g$  y  $P_{down}^g$  son la presión en la fase gaseosa corriente arriba y corriente debajo de la CTN respectivamente.

Todas las ecuaciones presentes en este modelo son válidas para las subregiones de la MPL y el Sustrato y deben vincularse secuencialmente para modelar la GDL completa. Dado que ya se conocen los números totales de tubos

cónicos en el CTN ( $N_{j,j'}$ ), se obtienen las siguientes relaciones entre todos los números de tubos cónicos:

$$N_{j,j'} = N_{j,j'}^{tlp} + N_{j,j'}^{tln} + N_{j,j'}^{tg} \quad (\text{Ec 5.5})$$

El balance de fuerzas para el flujo de líquido y gas en la dirección del plano pasante resulta:

$$\Delta P_{j,j'}^f = (P_{up}^g - P_{down}^g) - \Delta P_{j,j'}^c \quad (\text{Ec 5.6})$$

Donde  $(P_{up}^g - P_{down}^g)$  es la caída de presión en la fase gaseosa dada por el flujo convectivo de la fase gaseosa.

Dependiendo del valor del ángulo de contacto y de la caída de presión en la fase gaseosa, el líquido es capaz de fluir en tubos cónico-convergentes y / o cónico-divergentes, y el gas se distribuye en el resto de tubos cónicos del CTN . Se identifican cuatro casos diferentes: a) Si  $\theta > 90^\circ$  y  $0 < (P_{up}^g - P_{down}^g) < \Delta P_{j,j'}^c$ , el líquido se bombea por capilaridad a través de los tubos cónico-divergentes de la CTN; b) Si  $\theta > 90^\circ$  y  $(P_{up}^g - P_{down}^g) > \Delta P_{j,j'}^c$ , el líquido se bombea por capilaridad a través de los tubos cónico-convergentes de la CTN; c) si  $\theta < 90^\circ$  y  $0 < (P_{up}^g - P_{down}^g) < \Delta P_{j,j'}^c$ , el líquido se bombea por capilaridad a través de los tubos cónico-convergentes de la CTN; d) si  $\theta < 90^\circ$  y  $(P_{up}^g - P_{down}^g) > \Delta P_{j,j'}^c$ , el líquido se bombea por capilaridad a través de los tubos cónico-divergentes de la CTN.

En un lado del cátodo de una PEM-FC, la capacidad del agua líquida para fluir a través de la GDL hacia el canal es una característica relevante a evaluar. En estado estacionario y en condiciones de fase gaseosa saturada de agua, un flujo neto de agua se mueve desde la membrana hacia el canal en la fase líquida, mientras que el flujo convectivo de la fase gaseosa se mueve en la dirección opuesta. Sin embargo, considerando un tipo individual de tubos cónicos del CTN, el líquido podría fluir en direcciones positivas y/o negativas dependiendo de los cuatro casos descritos anteriormente. Además, los tubos cónicos divergentes/convergentes en una dirección pueden tener conexiones con tubos cónicos divergentes/convergentes en las direcciones opuestas creando la condición

para el flujo de recirculación. Por lo tanto, una recirculación de agua líquida dentro de la CTN puede existir bajo ciertas condiciones. La recirculación de agua líquida podría explicar los altos valores de retención de agua líquida observados experimentalmente (2). Mediante la ecuación 5.7 se propone una relación paramétrica entre flujo de líquido positivo y negativo para este trabajo.

$$L_T^p = R_{np} L_T^n \quad (\text{Ec 5.7})$$

Donde  $L_T^p$  y  $L_T^n$  son el flujo total de agua líquida en una dirección positiva y una dirección negativa respectivamente en una subregión específica de la GDL; y  $R_{np}$  es la relación de recirculación. A través de este trabajo, proponemos que el flujo de recirculación en la GDL es proporcional al flujo neto de agua líquida ( $L_{Net} = L_T^n - L_T^p$ ) y por lo tanto a la densidad de corriente de la PEMFC. Proponemos  $R_{np}$  como una función creciente monótona de  $L_{Net}$ , incluyendo lineal, exponencial y sigmoide. Todas estas formas de funcionalidades otorgan resultados similares de saturación de agua líquida en función de  $L_{Net}$ . Para el presente trabajo se considera una funcionalidad sigmoidea de  $R_{np}$  con  $L_{Net}$ , para un rango de valores desde 0,98 a 1.

El sistema de ecuaciones 5.1 a 5.7 define el modelo no lineal a implementar para evaluar la retención de agua líquida ó Holdup de agua líquida, la distribución de los flujos de gas y líquido en el medio poroso y la caída de presión de la fase gaseosa. Este sistema de ecuaciones debe resolverse por separado para cada subregión del GDL. Este modelo simplificado requiere el conocimiento de solo 2 variables a resolver, flujo convectivo total de gas y flujo neto de agua líquida. El flujo convectivo de gas en la GDL responde al consumo de oxígeno electroquímico en el cátodo o al hidrógeno en el ánodo, mientras que el flujo de líquido responde a la producción de agua en el cátodo y/o la condensación de agua en ambos electrodos. El rango de valores calculados para el flujo convectivo de gas y para el flujo neto de agua líquida corresponde a un rango operativo de densidades de corriente de 0,1 a 3 (A cm<sup>-2</sup>).

El modelo se implementa en GAMS y se utiliza CONOPT como resolovedor. En todos los casos las soluciones se obtienen mediante la minimización de la pérdida total de energía por fricción en los tubos cónicos de la CTN.

### 5.3. Resultados y discusión

Para mostrar algunos resultados del modelo simplificado presentado anteriormente, las subregiones de la MPL y el Sustrato de la GDL se modelan secuencialmente. Todos los parámetros y propiedades físicas se muestran en la tabla 5.3. Los resultados de este capítulo corresponden al lado del cátodo.

Parámetros y Propiedades Físicas	MPL	Sustrato
$\mu_l$ (Pa s)	4.620 $10^{-4}$	
$\mu_g$ (Pa s)	1.850 $10^{-5}$	
T (°K)	333.0	
$P_{ch}$ (atm)	1.513	
e (m)	9.927 $10^{-5}$	1.167 $10^{-4}$
$\gamma$ (N m <sup>-1</sup> )	0.066	
$\theta$ (°)	92	85
R (L Atm K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.082	

Tabla 5.3 Parámetro y propiedades físicas implementadas para el modelo simplificado de flujo de gas y líquido en medios porosos

Se calcula la retención de líquido como la relación entre el volumen total ocupado por el flujo de líquido y el volumen hueco total en cada subregión. Para un par de valores de flujo convectivo de gas y flujo neto de agua líquida en la CTN, el sistema de ecuaciones 5.1 a 5.7 se resuelve minimizando las pérdidas de energía por la fricción producida por los flujos de líquido y gas. Los principales

resultados de este sistema de ecuaciones para cada par de valores de flujos en cada subregión de la GDL son: Retención de líquido; Distribución de las caídas de presión por fricción para la fase líquida; Caídas de presión por fricción para la fase gaseosa; Distribución de flujos de líquido (dirección positiva + negativa) y gas en la CTN.

El presente modelo muestra que bajo el rango operativo de densidad de corriente evaluado, la influencia del flujo convectivo de la fase gaseosa sobre la retención de líquido es insignificante. Esto puede observarse en la gráfica en 3-D de la figura 5.1. Por lo tanto, enfocamos el estudio en la influencia del flujo neto de agua líquida en la retención de líquido.

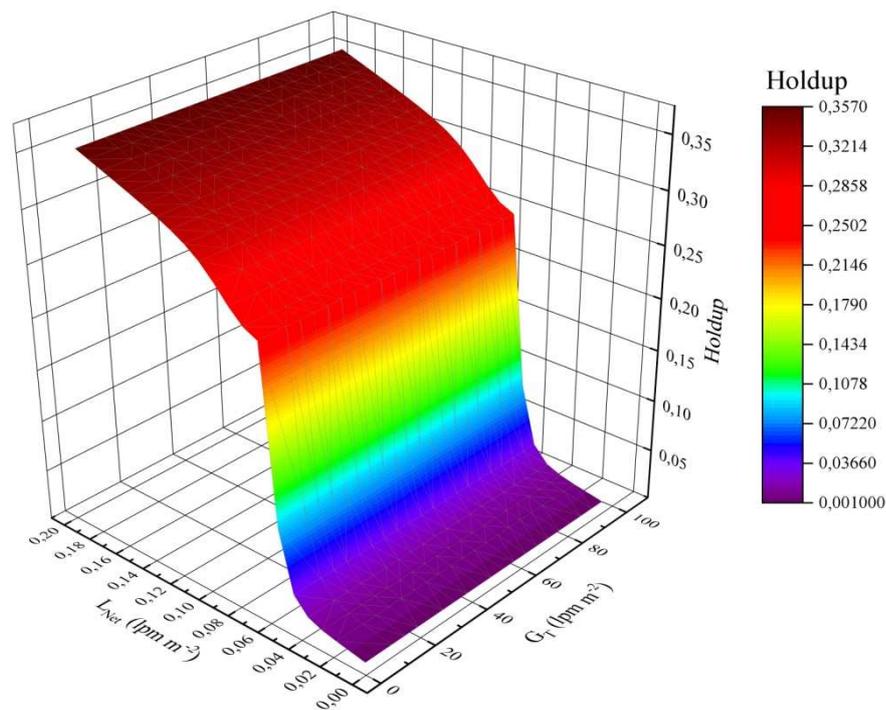


Figura 5.1: Retención de agua líquida en la MPL y el Sustrato en función de la velocidad superficial de agua en fase líquida y de la velocidad superficial de la fase gaseosa

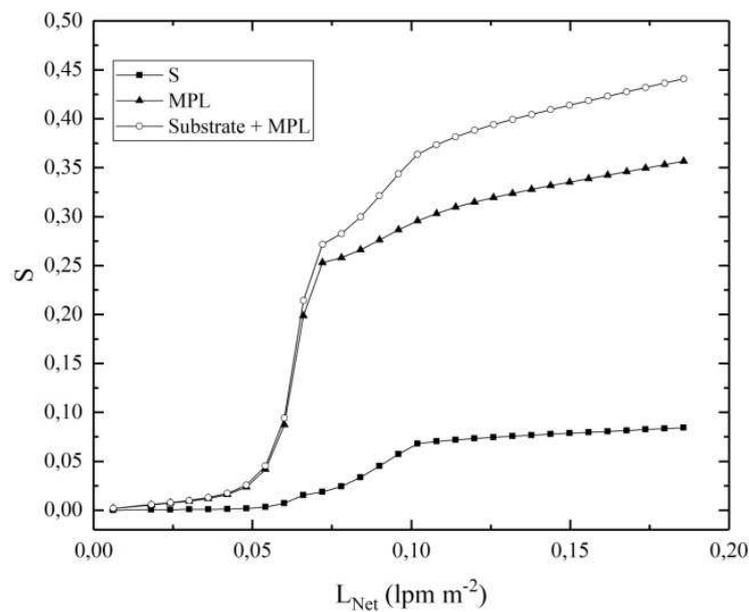
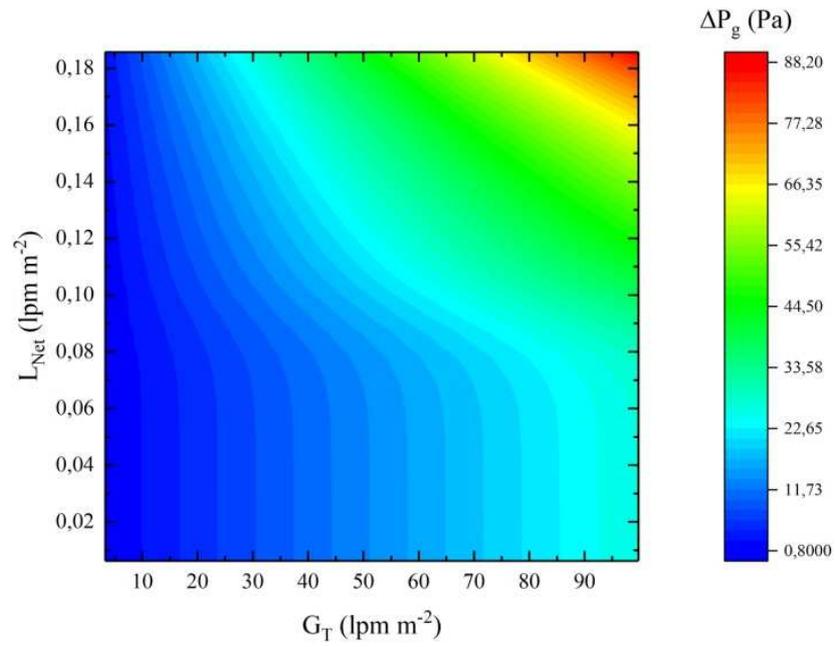


Figura 5.2: Retención de agua líquida en la MPL y el Sustrato en función de la velocidad superficial de agua en fase líquida

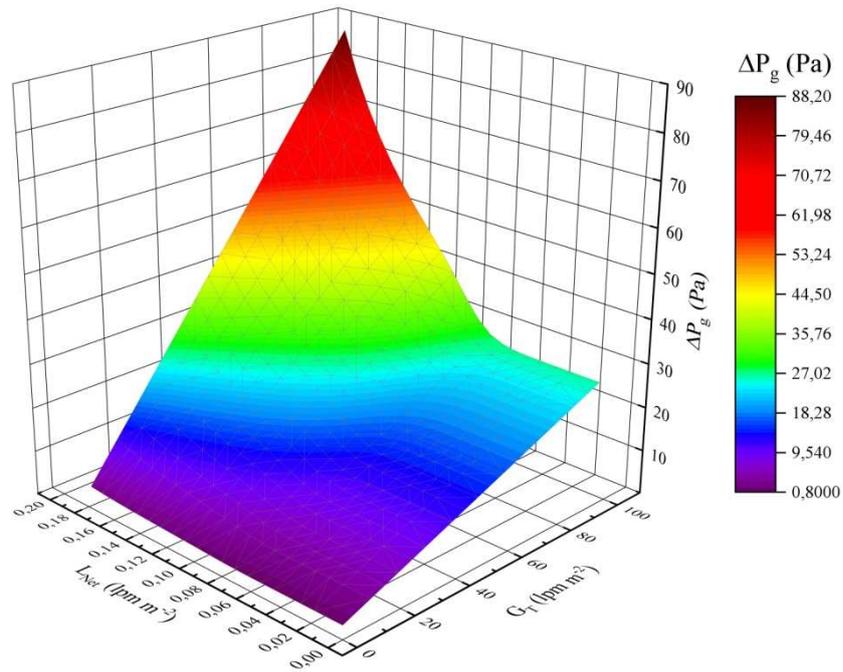
La retención de líquido ( $S$ ) en función de las velocidades superficiales netas de la fase líquida para las subregiones la MPL y el sustrato se muestra en la figura 5.2. Para ambas subregiones, se observa un comportamiento no lineal de la retención de líquido en función de la velocidad superficial neta de la fase líquida en la figura 5.2. La retención total de líquido de la GDL se obtiene sumando las retenciones de líquido de las subregiones de la MPL y el Substrato. La curva resultante para la retención total de líquido se puede ajustar como una función del tipo Richards.

Además, la caída de presión de la fase gaseosa en función de las velocidades superficiales de las fases líquida y gaseosa también se calcula a partir del sistema de ecuaciones 5.1 a 5.7. En la subregión del Sustrato, como se indicó anteriormente, el agua líquida ocupa un pequeño número de tubos, por lo que la fase gaseosa se distribuye en el resto de tubos del CTN dando lugar a una caída de presión relativamente baja en comparación con la de la MPL. En el rango

operativo analizado, se obtiene una caída de presión máxima de 126 (mPa) para la subregión del Sustrato, mientras que se determinó una caída de presión mínima de 880 (mPa) para la subregión de la MPL. Por tanto, se supone que la caída de presión en el Sustrato es despreciable y la caída de presión completa del GDL se asigna a la subregión de la MPL. La caída de presión de la fase gaseosa ( $\Delta P_g = P_{up}^g - P_{down}^g$ ) en la MPL en función de la velocidad superficial neta de la fase líquida y la velocidad superficial de la fase gaseosa se muestra en la figura 5.3. Se observa un comportamiento no lineal de  $\Delta P_g$  en función de las velocidades superficiales. En la figura 5.3, partiendo del valor cero de las velocidades superficiales de las fases gaseosa y líquida,  $\Delta P_g$  aumentan proporcionalmente a ambas velocidades superficiales. Con respecto a los valores de  $\Delta P_g$  para el rango evaluado de flujos de líquido y gas, se observa  $0 < \Delta P_g < \Delta P_{jj}^c$  para el rango completo de operación. Por lo tanto, la dirección del flujo neto de agua líquida en la MPL sigue la regla descrita anteriormente por el caso "a". Existe un valor límite para  $\Delta P_g$  para permitir esto, y está dado por la ecuación 5.6. Para  $\Delta P_g$  mayor que este valor límite ( $\Delta P_g > \Delta P_{jj}^c$ ), el flujo de agua líquida sigue la misma dirección que el flujo de la fase gaseosa. Para la GDL caracterizada y para la CTN seleccionada, este límite está más allá de cualquier caída de presión de la fase gaseosa para una PEM-FC bajo las condiciones de operación evaluadas. Por lo tanto, en las condiciones de funcionamiento evaluadas, puede existir un flujo de agua líquida en contracorriente al flujo de gas dentro del MPL.



a)



b)

Figura 5.3: Caída de presión de la fase gaseosa en función de las velocidades superficiales de la fase líquida y de la fase gaseosa. a) Gráfica de contorno, b) Gráfica 3-D

Además, la distribución de los flujos de gas, de líquido positivo y de líquido negativo también se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones 5.1 a 5.7 del modelo. Como se mencionó anteriormente, la MPL produce una mayor ocupación de diferentes tipos de tubos en la CTN. La distribución de los flujos de gas, de líquido positivo y de líquido negativo en la subregión de la MPL en función del radio medio del tubo ( $r_{\text{mean}}$ ) y de la relación de radios extremos ( $\frac{r_i}{r_j}$ ) de la CTN se muestran en la figura 5.4 para cuatro condiciones extremas de velocidades superficiales netas de las fases líquida y gaseosa (ver figura 5.3).

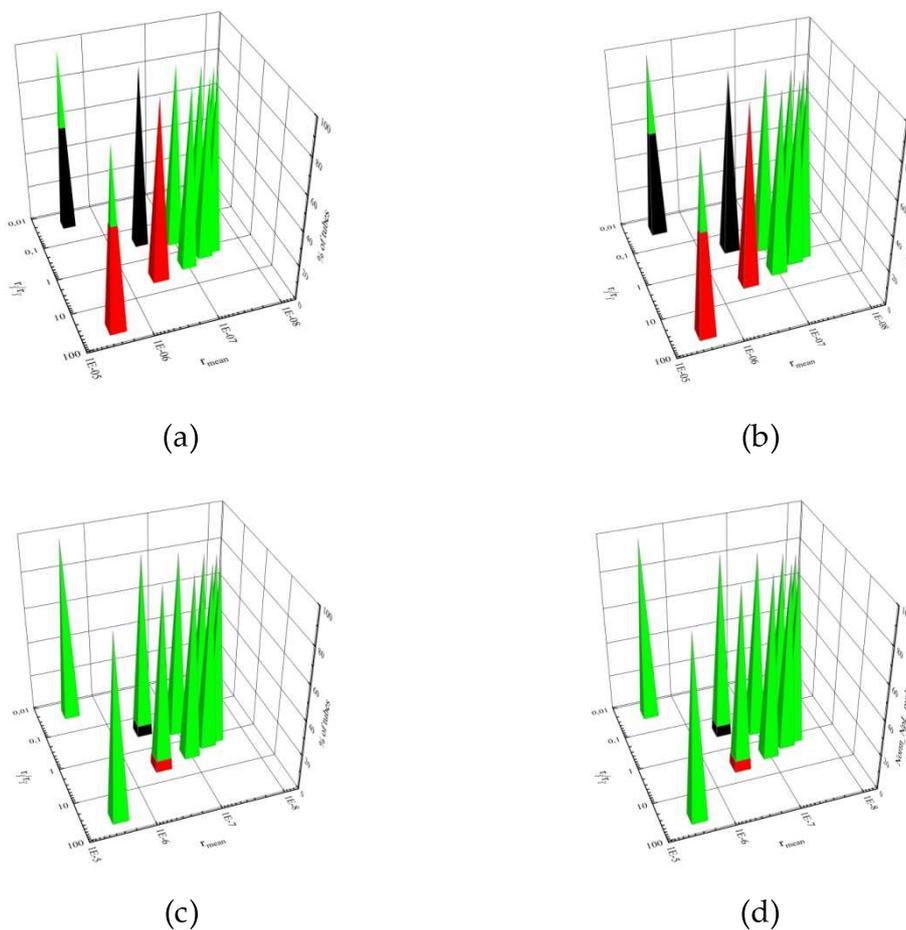


Figura 5.4: Porcentaje (%) del número de tubos ocupados por fase gaseosa (verde), del líquido que fluye hacia el canal (negro) y del líquido que fluye hacia la membrana (rojo) en función del radio medio del tubo y de la relación de radios extremos. (a)  $L_{\text{net}}=0.159$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ ) y  $G_{\text{T}}=22.606$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ ); (b)  $L_{\text{net}}=0.159$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ ) y  $G_{\text{T}}=85.271$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ ); (c)  $L_{\text{net}}=0.042$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ ) y  $G_{\text{T}}=22.606$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ ); (d)  $L_{\text{net}}=0.042$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ ) y  $G_{\text{T}}=85.271$  ( $\text{lpm m}^{-2}$ )

En las figuras 5.4 se observa un incremento de la ocupación con líquido de los tubos de la CTN cuando se aumenta  $L_{net}$ . Mientras que casi no se observan modificaciones como consecuencia de un cambio en  $G_T$  cuando  $L_{net}$  permanece constante. Como se mencionó anteriormente, esta última situación se observa bajo el rango operativo evaluado. En todos los casos mostrados en las figuras 5.4  $L_{net}$  fluye hacia el canal. A pesar de esto, se observan flujos positivos líquido y flujos negativos de líquido como resultado de la recirculación. El ángulo de contacto en la MPL es  $92^\circ$  ( $\theta > 90^\circ$ ) y el flujo de líquido es a través de los tubos cónico-divergentes. El índice  $j$  se ubica en la interface canal-GDL y el índice  $j'$  en la interface membrana-GDL. Así,  $\frac{r_j}{r_{j'}} < 1$  se satisface para los tubos de la CTN que divergen hacia la membrana; mientras que  $\frac{r_j}{r_{j'}} > 1$  se satisface para los tubos que divergen hacia el canal. El flujo de agua líquida hacia la membrana se observa en los tubos donde  $\frac{r_j}{r_{j'}} < 1$  se satisface en la CTN (ver barras negras en las figuras 5.4), y el flujo de agua líquida hacia la dirección del canal en los tubos donde  $\frac{r_j}{r_{j'}} > 1$  se satisface (ver barras rojas en las figuras 5.4). Se debe tener en cuenta que para la subregión del Sustrato el ángulo de contacto es  $85^\circ$  ( $\theta < 90^\circ$ ) y el líquido fluye a través de tubos cónicos-convergentes. El análisis del flujo de agua líquida en el Sustrato es similar al de la MPL y no se muestra en este trabajo.

Además, la distribución de agua líquida en la CTN obedece a la regla de la mínima pérdida de energía por fricción en los tubos. Por tanto, el proceso de llenado comienza con los tubos donde  $\Delta P_{j,j'}^f$  es mínimo. Los valores de  $\Delta P_{j,j'}^f$  para el rango operacional en estudio se rigen por  $\Delta P_{j,j'}^c$  y, en consecuencia, la relación  $(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_{j'}})$  impone la ley del proceso de llenado. El proceso de llenado comienza desde el tubo que minimiza la relación  $(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_{j'}})$  en la CTN y luego sigue con el siguiente tubo en el orden de valores crecientes de  $(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_{j'}})$ . En la figura 5.4 d, solo el tubo  $(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3})$  contiene agua líquida. Luego, con un incremento en  $L_{net}$  como en la

figura 5.4 b, el siguiente tubo en el proceso de llenado es el tubo  $(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3})$  como se puede predecir con la relación  $(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_{j'}})$ .

#### 5.4. Conclusiones

En el presente capítulo se desarrolla e implementa un modelo simplificado de retención de agua líquida considerando los resultados del modelo de caracterización desarrollado en el capítulo 4. El efecto de bombeo capilar (CPE) que tiene lugar cuando existe una fase líquida en un tubo cónico divergente o convergente se considera a través del balance de fuerzas para los flujos de líquido y de gas (ecuación 5.6). El movimiento del agua líquida dentro del GDL es generado por el CPE como se muestra en este capítulo. Además, para la fuerza impulsora del flujo de agua líquida se considera el gradiente de presión de la fase gaseosa, la caída de presión por fricción y el gradiente de presión capilar. Mientras que en el caso de la fuerza impulsora para el flujo de la fase gaseosa se considera el gradiente de presión de la fase gaseosa y la caída de presión de fricción.

Se evaluó la retención de agua líquida para el lado del cátodo en función de las velocidades superficiales netas de líquido y de gas en el rango operativo de 0.1 a 3 ( $A \text{ cm}^{-2}$ ) de una PEM-FC, mostrando una influencia despreciable del flujo convectivo de la fase gaseosa sobre la retención de agua líquida. En base a esto, se determina una ley de correspondencia entre el flujo de agua líquida y la retención de líquido en la GDL. La retención de líquido en función del flujo de agua líquida se podría ajustar con funciones del tipo Richards. Los parámetros de estas funciones deben ajustarse experimentalmente. Además, se obtuvieron valores significativamente más altos de retención de líquido para la MPL que para el Sustrato.

La caída de presión en la fase gaseosa en función de las velocidades superficiales netas de las fases líquida y gaseosa se evaluó con el modelo

mostrando una contribución despreciable del Sustrato sobre la caída de presión total de la GDL. Para el rango operativo evaluado de una PEM-FC, se obtuvieron caídas de presión dos órdenes de magnitud más bajas para el Sustrato que para la subregión de la MPL. Se observa un comportamiento no lineal de la caída de presión de la fase gaseosa en la MPL en función de las velocidades superficiales netas de las fases líquida y gaseosa, y se muestra un incremento proporcional de la caída de presión con ambos flujos. Los valores más altos de retención de agua líquida se corresponden con valores más altos de la caída de presión de la fase gaseosa, como se puede ver en la figura 5.3.

Para el rango operacional en estudio de la PEM-FC, se obtuvo  $0 < \Delta P_g < \Delta P_{jj}^c$ . Así, el Efecto de Bombeo Capilar (CPE) gobierna los flujos de agua líquida, permitiendo que el agua líquida fluya desde la membrana hacia el canal y también la existencia de un flujo de agua líquida de recirculación en la dirección opuesta. Como resultado del modelo, el agua líquida puede fluir a través de los tubos cónico-convergentes dentro de la subregión del Sustrato y a través de los tubos cónico-divergentes en la subregión de la MPL. Además, dentro de la subregión de la MPL, el agua líquida fluye hacia la interface canal-GDL cuando  $\frac{r_j^t}{r_j^c} > 1$  se satisface en la CTN; mientras que el agua líquida fluye hacia la interface membrana-GDL cuando  $\frac{r_j^t}{r_j^c} < 1$  se satisface en la CTN. Además, en ambas subregiones, se observa un flujo neto de agua líquida hacia el canal para condiciones saturadas.

Además, la distribución de agua líquida en la CTN es gobernada por la minimización de la pérdida de energía por fricción en los tubos. Así, el proceso de llenado con agua de los tubos de la CTN con el incremento de la densidad de corriente comienza con los tubos donde  $\Delta P_{jj}^f$  es mínimo. Como se demostró en este trabajo, para el rango operacional en estudio la relación  $(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_j'})$  impone la ley del proceso de llenado de los tubos con agua líquida.

### 5.5. Bibliografía

- 1- L. G. Cenchá, P. Huber, M. Kappl, G. Floudas, M. Steinhart, C. L. A. Berli, R. Urteaga, Nondestructive high-throughput screening of nanopore geometry in porous membranes by imbibitions. *Appl. Phys. Lett.* 115, 113701 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5119338>.
- 2- Qiang Ye, Trung Van Nguyen. Three-Dimensional Simulation of Liquid Water Distribution in a PEMFC with Experimentally Measured Capillary Functions. *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 154, Number 12; <https://doi.org/10.1149/1.2783775>

## Capítulo 6

### **Modelo 1-D de una celda de combustible individual desde una perspectiva fenomenológica a través del balance integral**

#### **6.1. Introducción**

Las ventajas que ofrecen las celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero (PEMFC, del inglés “Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”) con respecto a otros dispositivos de conversión de energía tienen que ver con la elevada densidad energética y la elevada eficiencia de conversión de energía eléctrica a química y viceversa del hidrógeno. A diferencia de las baterías, que son adecuadas para el almacenamiento de electricidad a corto plazo, el hidrógeno muestra aplicabilidad al almacenamiento a largo plazo y a una amplia gama de tamaños y potencias [1][2]. Las PEMFC pueden operar bajas temperaturas y son de fabricación simple, lo que las convierte un tipo de celda de combustible muy atractivo para aplicaciones móviles [3]. Además, presentan resistencia a muchos problemas de corrosión debido al electrolito polimérico y poseen bajas pérdidas resistivas. Las pérdidas resistivas dentro de la PEMFC resultan, en parte, por la disminución de la conductividad protónica de la membrana en condiciones de deshidratación parcial. Por otro lado, el agua líquida producto de la reacción electroquímica y/o de la condensación ayuda a mantener el contenido de agua en la membrana del electrolito polimérico, pero el exceso de agua genera inundación en la capa de difusión de gas (GDL) y la capa de catalizador (CL) fundamentalmente del lado del cátodo, lo que dificulta la llegada de oxígeno con la correspondiente reducción en la velocidad de reacción electroquímica. Por lo tanto, la administración del agua en una PEMFC es un factor crítico del rendimiento general de estos sistemas. Un trabajo pionero en este

aspecto es el de Springer et al. [4], ya que fue el primer indicio de la obtención del flujo de agua neto en la membrana utilizando coeficientes de arrastre electro-osmóticos y de difusión detallados y derivados experimentalmente en función del contenido de agua en una membrana de Nafion [5]. Las principales suposiciones de este trabajo consistieron en que la dependencia del coeficiente de arrastre electro-osmótico con el contenido de agua de la membrana era lineal, considerando al arrastre igual a cero para una membrana seca. Además, las pérdidas de agua por evaporación fueron desestimadas. Por último, se despreció el flujo de agua líquida y sus efectos a través de los electrodos.

Una celda de combustible es un sistema complejo, multifásico y multicomponente, que tiene diferentes escalas de tratamiento de los fenómenos, como niveles macroscópicos, donde se estudian los fenómenos de transporte de gases y líquido que se dan en canales y en la GDL compuesta por el Sustrato y la capa micro-porosa (MPL); niveles mesoscópicos, para el tratamiento de los fenómenos de transporte de las especies en geometrías complejas de canales, GDL, y CL; y los fenómenos a nivel microscópico que ocurren en toda la celda, como las reacciones electroquímicas y el transporte de protones y electrones [6]. Debido a esto, en la bibliografía existe gran variedad de modelos de celda de diferentes características en términos de esquemas de modelado, enfoques y supuestos. Los primeros trabajos de modelado de PEMFC consideraban los fenómenos en una dirección (1-D), por lo general, transversal a los compartimientos. Los electrodos se modelaban como una estructura porosa y se simplificaban los fenómenos correspondientes a la MPL y la CL, tal que estas regiones se definían como condiciones de borde, por lo tanto, el tratamiento del sistema era desde el nivel macroscópico. En este sentido, otros trabajos considerados pioneros, junto con los de Springer et al., son los de Bernardi y Verbrugge [7][3], en los cuales se modelaron los fenómenos difusivos de los gases en los electrodos utilizando las ecuaciones de Stefan-Maxwell, y el transporte de protones en la membrana mediante la ecuación de Nernst-Planck adicionando un término convectivo

basado en la ecuación de la velocidad del agua de Schlögl [8] y la cinética electroquímica definida con la ecuación de Butler-Volmer. Estos modelos se utilizaron para el estudio del flujo de agua en la membrana para distintos valores de densidades de corriente operativas, las limitaciones en el transporte de oxígeno para distintos espesores de electrodos y las ineficiencias debidas al transporte de hidrógeno y oxígeno sin reaccionar disueltos en la membrana. Las principales suposiciones fueron considerar una membrana completamente hidratada y desestimar el flujo convectivo de los gases en los electrodos. Más tarde, se demostró que el uso de las ecuaciones generalizadas de Stefan-Maxwell junto con la ecuación de Schlögl era redundante [9][10]. Baschuk y Li [11] desarrollaron un modelo en el cual incluyeron el sobrepotencial de concentración correspondiente a la transferencia de masa del oxígeno desde el canal hasta los sitios activos de reacción de la CL, y realizaron un análisis paramétrico variando el grado de inundación entre la CL y la GDL del cátodo. Rowe y Li [12] desarrollan un modelo unidimensional no isotérmico de una celda completa para estudiar la respuesta de la temperatura para ciertos diseños y condiciones operativas. En los electrodos, emplearon las ecuaciones de Stefan-Maxwell para la difusión de los gases y la ley de Fourier para la conducción del calor. Al flujo neto de agua en la membrana lo computaron como el efecto neto del arrastre electro-osmótico según el modelo semiempírico de Springer, la difusión debida a un gradiente de concentración y un término convectivo debido a un gradiente de presión. Para esto, no discretizaron la membrana ya que consideraron variación lineal para la hidratación de la membrana, la concentración y la presión a lo largo de dicho compartimiento.

También se desarrollaron modelos 2-D, es decir, que además consideraban el modelado de algunos fenómenos en la dirección a lo largo del canal de la celda, como por ejemplo los trabajos de Fuller y Newman [13] y Nguyen y White [14], dónde estudiaron la interacción entre la densidad de corriente, la hidratación de la membrana y la temperatura, con el objetivo de brindar entendimiento para la gestión de la humidificación y la gestión térmica en una celda de combustible. Um

et al. [15] presentaron un modelo utilizando el enfoque de dinámica de fluidos computacional (CFD) basado en volúmenes finitos y estudiaron el efecto de distintos casos de disolución de  $H_2$  (distintos grados de pureza del combustible) en los perfiles de densidad de corriente, la curva de polarización y la caída de potencial en la membrana. Utilizando también el enfoque de CFD, Tavakoli y Roshandel [16] generaron un modelo de celda para utilizar en distintos tipos de membranas. Con el objetivo de simplificar los cálculos, expresaron a la difusión en la GDL con la ley de Fick en lugar de la ecuación Stefan-Maxwell, afirmando que estas dos fórmulas conducen prácticamente a los mismos resultados cuando se utiliza un coeficiente de difusión apropiado. Con su modelo estudiaron el efecto de la variación de la densidad de corriente en la hidratación de la membrana. Además, consideraron a la conductividad térmica de la membrana como una función del contenido de agua y analizaron el efecto de la distribución de temperatura en la membrana. Ge y Yi [17] presentaron un modelo isotérmico para el estudio de los flujos en co-corriente y contracorriente, resultando que este último caso mejora la distribución de la densidad de corriente con gases secos y de baja humedad. Además, mediante un análisis paramétrico demostraron que con una presión catódica más alta (presión diferencial), se puede reducir el problema de deshidratación del ánodo. Rajani y Kolar [18] desarrollaron un modelo bidimensional, monofásico, no isotérmico para una PEMFC plana con respiración de aire, es decir, un tipo de celda que tiene el cátodo expuesto al ambiente, para aplicaciones de baja potencia. Estudiaron el efecto de la altura del cátodo y las condiciones atmosféricas operativas sobre el rendimiento de la celda. La mayoría de los trabajos citados hasta aquí combinan los enfoques de Bernardi y Springer y las principales suposiciones a destacar consisten en despreciar la existencia de agua líquida en los electrodos y no tener en cuenta el transporte de los gases en la GDL por flujos convectivos. Los trabajos que consideran la posibilidad de la existencia de agua condensada en los electrodos, corrigen a la porosidad efectiva para el transporte de los gases reactivos en la GDL [17] y CL [19]. El modelo

bidimensional desarrollado por Siegel et al. [19] es muy completo, ya que incluye el transporte de todas las especies (gases, vapor, agua líquida y protones) considerando flujos difusivos y convectivos. A la cinética electroquímica la modelaron con ecuaciones de velocidad estándar adaptadas a una estructura de catalizador de aglomerado lo que les permitió incluir el efecto de la acumulación de agua líquida en el transporte de reactivo gaseoso. Con esto, compararon dos curvas de polarización, con y sin el efecto del agua líquida, y demostraron que las diferencias son evidentes incluso a valores relativamente bajos de densidad de corriente.

Uno de los principales beneficios del desarrollo de modelos computacionales de celdas de combustible es que pueden contribuir al estudio y optimización diseños de celdas de combustible de manera rápida y económica antes de construir un prototipo. En este trabajo se presenta un modelo matemático fenomenológico de celda desarrollado mediante un enfoque de ecuaciones algebraicas, específicamente en el entorno de GAMS (General Algebraic Modeling System). Este enfoque de modelado consiste en definir un conjunto de ecuaciones algebraicas aplicando métodos de discretización, para posteriormente incorporar al modelo en un esquema de optimización para una comprensión holística de las celdas PEM.

El principal objetivo de este trabajo es obtener un modelo general fenomenológico simplificado, que considere los principales fenómenos que se dan en el interior de la celda con un número mínimo de parámetros de ajuste, mediante la definición rigurosa de las relaciones entre las principales variables operativas y de diseño. Se consideran los flujos multicomponentes molares colineales y difusivos como mecanismos del transporte de los gases en los electrodos, una hidratación de la membrana variable y la posibilidad de condensación y evaporación del agua en los electrodos y canales de alimentación. El modelo presenta un acuerdo equilibrado entre complejidad de cálculo y precisión en cuánto a los fenómenos internos de la celda, lo que lo hace aplicable

también para ser incorporado directamente para el modelado y optimización de sistemas de energía híbridos, interactuando con otros componentes, como por ejemplo baterías, paneles solares, aerogeneradores, para satisfacer un determinado perfil de potencia.

### 6.2. Aspectos generales del modelo

Los electrodos de difusión de gas son compuestos porosos hechos de material conductor (generalmente partículas de carbono y platino) que pueden estar mezclados con poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) y son soportados en papel o tela de carbón. El PTFE hace que partes del electrodo sean hidrofóbicas para que los reactivos gaseosos puedan transportarse a través de los electrodos durante la operación de la celda. Las caras externas de los electrodos están expuestas a los gases reactivos que entran y salen de los canales de alimentación.

Las reacciones electroquímicas ocurren dentro de regiones en las que se superponen la membrana y los electrodos. Solo dentro de estas regiones se combinan los cuatro componentes: membrana, catalizador, conductor electrónico y reactivos químicos, que se requieren para la electroquímica de la pila de combustible. Las regiones externas de los electrodos de difusión de gas que no están en contacto con la membrana, que son llamados difusores de gas, proporcionan tres tipos de vías para el transporte de especies: (i) los electrones se mueven a través de la porción conductora electrónica que consiste en carbono y catalizador, (ii) las especies gaseosas se mueven preferentemente a través de poros abiertos que pueden ser a prueba de humedad con PTFE, y (iii) el agua líquida fluye mayormente a través de canales, que preferentemente no estén revestidos con PTFE [3].

#### Suposiciones generales del modelo

A- Se considera estado estacionario (steady-state), es decir operación a corriente y condiciones de alimentación constantes (composiciones, temperatura y presiones de alimentación constantes).

## Capítulo 6

- B- El modelo es isotérmico.
- C- La capa catalítica se modela como una condición de borde.
- D- Los caudales de condensación y evaporación se producen dentro del volumen del cada elemento de discretización, es decir, corresponden al término fuente en las ecuaciones de conservación y se considera condición de equilibrio termodinámico de fases.
- E- Los gases se asumen ideales y se considera mezcla perfecta en el canal de alimentación de gases.
- F- Debido a que la viscosidad del gas es varios órdenes de magnitud inferior a la viscosidad del líquido se considera que la presión total del gas dentro de la GDL de los electrodos es constante e igual a la del canal de alimentación de gas adyacente.

### Consideraciones especiales en la GDL de los electrodos:

- A- Se incluye fenómenos de transporte por difusión y flujos molares colineales.
- B- Se considera una fase de sólidos totales que corresponde a la mezcla de PTFE y carbón por dónde circulan los electrones y otra fase de hueca que corresponde al espacio libre por dónde circulan los gases y/o líquido definida como porosidad.

### Consideraciones especiales en la membrana:

- A- Se consideran fenómenos de transporte por difusión y de arrastre electro-osmótico.
- B- El agua dentro de la membrana puede fluir en fase líquida.
- C- Se considera transferencia de materia en fase gaseosa en ambas interfaces Membrana-GDL. El vapor de agua en la GDL puede condensar/evaporar dependiendo de las condiciones termodinámicas locales.

### 6.3. Modelo matemático

En la figura 6.1 se observa una vista esquemática en corte de la PEMFC completa que se va a modelar, contemplando de izquierda a derecha: Canal de alimentación del ánodo ( $ch^a$ ), GDL del ánodo ( $GDL^a$ ), CL del ánodo ( $CL^a$ ), Membrana de electrolito polimérico (M), CL del cátodo ( $CL^c$ ), GDL del cátodo ( $GDL^c$ ) y finalmente Canal de alimentación del cátodo ( $ch^c$ ).

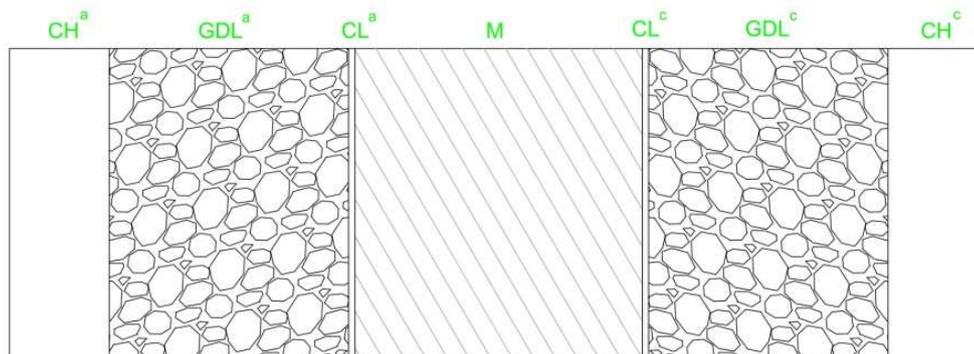


Figura 6.1 Vista esquemática en sección del PEMFC completo

En la tabla 6.1 se detalla la nomenclatura y las especies que intervienen en cada región de la PEMFC a modelar.

Componentes $i$	$CH^a/GDL^a$	$CL^a$	M	$CL^c$	$GDL^c/CH^c$
1	$H_2$	$H_2$		$O_2$	$O_2$
2	$H_2O_{(g)/(l)}$		$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)/(l)}$
3	I				I
4		$H^+$	$H^+$	$H^+$	

Tabla 6.1 Nomenclatura y especies involucradas en cada región del PEMFC

#### 6.3.1. Fenómenos de transporte en los electrodos

En la GDL de los electrodos se consideran los fenómenos de transporte debido a flujos difusivos por diferencias de concentración y los flujos molares

colineales. El volumen de control se discretiza en la dirección transversal en un total de  $K$  elementos con el índice  $k$ , como se muestra en la figura 6.2. En esta figura se pueden ver todas las variables de esta región de la PEMFC que se incluyen en el modelo.

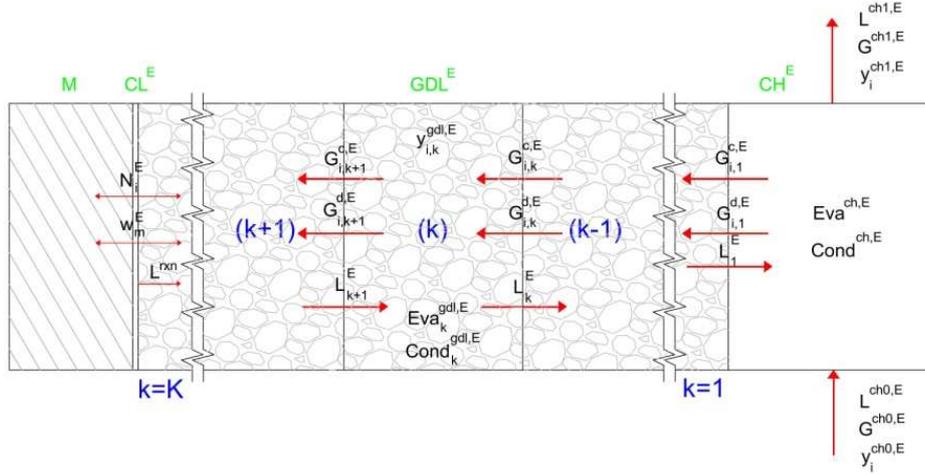


Figura 6.2 Vista esquemática en sección de la discretización del GDL en la dirección a través del plano, incluyendo las variables involucradas por sectores

El flujo molar colineal de gas de cada componente  $i$  y para el elemento  $k$  de la discretización se define como:

$$G_{i,k}^{c,E} = y_{i,k}^{av,E} G_k^{c,tot,E} \quad (\text{Ec 6.1})$$

El superíndice  $c$  en la Ec. 6.1 indica que se trata del flujo molar colineal y el superíndice  $E$  refiere al sector del electrodo, pudiendo ser ánodo (A) o cátodo (C).

Para independizarse de la dirección en que fluye el flujo molar colineal, se define la fracción molar promedio ( $av$ ), permitiendo además simplificar en una sola ecuación el flujo molar colineal:

$$\begin{cases} y_{i,k}^{av,E} = \frac{(y_i^{ch1,E} + y_{i,k}^{gdl,E})}{2}; & k = 1 \\ y_{i,k}^{av,E} = \frac{(y_{i,k-1}^{gdl,E} + y_{i,k}^{gdl,E})}{2}; & \forall k > 1 \end{cases} \quad (\text{Ec 6.2})$$

El superíndice  $ch$  refiere al canal de alimentación gases siendo  $ch0$  en su entrada y  $ch1$  en su salida. Notar que, al considerarse mezcla perfecta, la composición a la salida del canal de gases es la misma que la ingresante a la

interface gdl-canal. El superíndice *gdl* indica que se trata de una composición de un elemento de la GDL. El Flujo difusivo de cada componente *i* y para el elemento *k* se expresa:

$$\begin{cases} G_{i,k}^{d,E} = (\varepsilon_k^E)^\beta D_i^E A \frac{P^E}{RT^E \left( \frac{th_k^{gdl,E}}{2} \right)} (y_i^{ch1,E} - y_{i,k}^{gdl,E}); k = 1 \\ G_{i,k}^{d,E} = (\varepsilon_k^E)^\beta D_i^E A \frac{P^E}{RT^E th_k^{gdl,E}} (y_{i,k-1}^{gdl,E} - y_{i,k}^{gdl,E}); \forall k > 1 \end{cases} \quad (\text{Ec 6.3})$$

$$th_k^{gdl,E} = \frac{\tau^{gdl,E}}{K} \quad (\text{Ec 6.4})$$

El superíndice *d* en las Ec. 6.3 indica que se trata del flujo difusivo. Los gases se asumen ideales y se considera mezcla perfecta en el canal de alimentación de gas, por este motivo la distancia de difusión en el primer elemento luego de la interface gdl-canal es  $\frac{th_k^{gdl,E}}{2}$ . *K* es el valor cardinal del conjunto "*k*", y  $\varepsilon_k$  es la porosidad del material en el *k*-ésimo elemento. La porosidad del material dentro del GDL podría diferenciarse por regiones, para simplificarlo se considera constante en este trabajo y  $\varepsilon_k = \varepsilon$ . La tortuosidad ( $\tau$ ) se representa como una correlación de tipo Bruggeman, donde  $\tau = \varepsilon^\alpha$ , con  $\alpha = -1,51294$ . Por lo tanto, el coeficiente de porosidad  $\beta = 1-\alpha$ .

Las fracciones molares de los componentes en la entrada de los canales del ánodo y del cátodo se definen de la siguiente manera:

$$y_2^{ch0,E} = RH^{ch0,E} \frac{P_{sat}^E}{P^E} \quad (\text{Ec 6.5})$$

$$y_1^{ch0,E} = \frac{(1-y_2^{ch0,E})}{(1+\gamma^E)} \quad (\text{Ec 6.6})$$

$$y_3^{ch0,E} = 1 - y_1^{ch0,E} - Y_2^{c0,E} \quad (\text{Ec 6.7})$$

Las especies *i* se definen para ánodo y cátodo según figuran en la tabla 6.1. El O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e inertes ingresan como gases y el H<sub>2</sub>O puede existir en fase gas y/o líquida dependiendo de la condición termodinámica. La fracción molar de agua es función de la humedad relativa, la temperatura y la presión.  $\gamma$  representa la proporción  $\frac{\text{Inerte}}{\text{Inerte} + O_2}$  de inerte en el aire de alimentación del cátodo (*E=C*) o la

proporción  $\frac{Inerte}{Inerte + H_2}$  de inerte con hidrógeno en el gas de alimentación del ánodo ( $E=A$ ), en ambos casos antes de humidificar. Estas proporciones se mantienen constantes.

Para un valor de corriente dado, el flujo molar de hidrógeno de alimentación en la entrada del canal del ánodo es:

$$G^{ch0,A} = \frac{\nu^A J^{tot}}{2 F y_1^{ch0,A}} \quad (Ec 6.8)$$

Un mol de hidrógeno reacciona con medio mol de oxígeno, por lo que el flujo de oxígeno en la entrada del canal del cátodo es:

$$G^{ch0,C} = \frac{\nu^C J^{tot}}{4 F y_1^{ch0,C}} \quad (Ec 6.9)$$

En las ecuaciones 6.8 y 6.9,  $\nu^A$  y  $\nu^C$  representan los coeficientes de exceso para ánodo y cátodo respectivamente (conocido como caudal estequiométrico en la bibliografía).

El balance de masa por especie para el canal de alimentación de gases se puede expresar de la siguiente forma diferenciando los componentes difusivos y molares colineales:

$$G^{ch0,E} y_1^{ch0,E} - G^{ch1,E} y_1^{ch1,E} = G_{1,k}^{c,E} + G_{1,k}^{d,E}; k = 1 \quad (Ec 6.10)$$

La siguiente ecuación corresponde al balance de masa para los gases reactivos dentro de cada elemento de la GDL de los electrodos diferenciando las contribuciones difusivas y convectivas:

$$G_{1,k}^{c,E} + G_{1,k}^{d,E} = G_{1,k+1}^{c,E} + G_{1,k+1}^{d,E}; \forall k < K \quad (Ec 6.11)$$

Para los gases inertes se consideran los siguientes balances de masa:

$$G^{ch0,E} y_3^{ch0,E} - G^{ch1,E} y_3^{ch1,E} = G_{3,k}^{c,E} + G_{3,k}^{d,E}; k = 1 \quad (Ec 6.12)$$

$$G_{3,k}^{c,E} + G_{3,k}^{d,E} = G_{3,k+1}^{c,E} + G_{3,k+1}^{d,E}; \forall k < K \quad (Ec 6.13)$$

Donde la Ec. 6.12 hace referencia al balance en el canal de alimentación gaseosa y la Ec. 6.13 al balance para un elemento de la discretización dentro de la GDL.

Se considera que el agua se puede encontrar en fase líquida o vapor dependiendo de las condiciones de presión y temperatura. Esto se expresa mediante el término fuente en los balances que hace referencia a los procesos de condensación/evaporación.

El balance de masa para el agua en fase gas en el canal de alimentación gaseosa se expresa de la siguiente forma:

$$G^{ch0,E} y_2^{ch0,E} - G^{ch1,E} y_2^{ch1,E} = G_{2,k}^{c,E} + G_{2,k}^{d,E} + Cond^{ch,E} - Eva^{ch,E}; k = 1 \quad (\text{Ec 6.14})$$

Además, se tiene el siguiente balance de masas para el agua en fase líquida en dicha región:

$$L^{ch0,E} + Cond^{ch,E} + L_k^E = L^{ch1,E} + Eva^{ch,E}; k = 1 \quad (\text{Ec 6.15})$$

Dónde  $L_k^E$  corresponde al flujo de líquido que se mueve desde de capa catalítica de los electrodos hacia el canal de cada uno de los electrodos, pudiendo tomar valores negativos para el caso que la dirección de flujo resultante sea inversa. Las siguientes restricciones de desigualdad permiten la existencia de condensación en el canal y de un flujo de agua líquida que atraviesa esta región, si la fracción molar de agua en el canal es igual a la fracción molar de saturación.

$$L^{ch1,E} (y_2^{ch1,E} - y_{sat}^E) \geq 0 \quad (\text{Ec 6.16})$$

$$Cond^{ch,E} (y_2^{ch1,E} - y_{sat}^E) \geq 0 \quad (\text{Ec 6.17})$$

$$y_2^{ch1,E} \leq y_{sat}^E \quad (\text{Ec 6.18})$$

Las siguientes ecuaciones rigen para el caudal de agua líquida de ingreso al canal de gases como producto de la condensación:

$$L^{ch0,E} (y_2^{ch0,E} - y_{sat}^E) \geq 0 \quad (\text{Ec 6.19})$$

$$y_2^{ch0,E} \leq y_{sat}^E \quad (\text{Ec 6.20})$$

Las siguientes ecuaciones corresponden al balance de masa del agua en fase gas dentro de cada elemento diferencial de la gdl de los electrodos:

$$G_{2,k}^{c,E} + G_{2,k}^{d,E} + Eva_k^{gdl,E} = G_{2,k+1}^{c,E} + G_{2,k+1}^{d,E} + Cond_k^{gdl,E}; \forall k < K \quad (\text{Ec 6.21})$$

Donde  $Eva_k^{gdl,E}$  y  $Cond_k^{gdl,E}$  son los caudales de evaporación y condensación del  $k$ -ésimo elemento de la GDL y para el electrodo  $E$  respectivamente.

Las siguientes restricciones de desigualdad permiten la existencia de condensación y del flujo de agua líquida que atraviesa cada elemento de la GDL si la fracción molar de agua en dicho compartimiento es igual a la fracción molar de saturación.

$$L_k^E (y_{2,k}^{gdl,E} - y_{sat}^E) \geq 0; \forall k \quad (\text{Ec 6.22})$$

$$Cond_k^{gdl,E} (y_{2,k}^{gdl,E} - y_{sat}^E) \geq 0; \forall k \quad (\text{Ec 6.23})$$

$$y_{2,k}^{gdl,E} \leq y_{sat}^E; \forall k \quad (\text{Ec 6.24})$$

Las siguientes ecuaciones corresponden al balance de masa de agua líquida dentro de cada elemento de la discretización de la GDL de los electrodos:

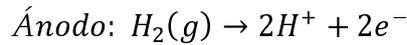
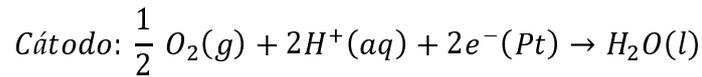
$$Cond_k^{gdl,E} + L_{k+1}^E = Eva_k^{gdl,E} + L_k^E; \forall k < K \quad (\text{Ec 6.25})$$

La condensación es considerada como un ingreso de agua a la fase líquida del elemento  $k$  y la evaporación se considera como una salida.

### 6.3.2. Capa catalítica

En la capa catalítica, la transferencia de masa y energía se combina con la cinética de reacción y da como resultado una diferencia de potencial entre los electrodos. La forma en que esta diferencia de potencial varía en función de la transferencia de masa, la cinética del electrodo y el flujo de energía determina el rendimiento de la celda [12].

En el presente trabajo la capa catalítica (CL) se supone como una zona infinitesimal. Entonces los fenómenos en la CL se modelan como condiciones de borde, tal que en la CL del cátodo el oxígeno reacciona con los protones liberados por el hidrogeno en la capa catalítica del ánodo y se genera agua líquida. Las reacciones que se dan en la capa catalítica de cada electrodo en forma simplificada son las siguientes:



La nomenclatura relativa a cada una de las especies  $i$  en esta zona es la que se indica en la tabla 6.1.

El flujo neto de reactivos en la interface de la GDL-CL de los electrodos es el siguiente:

$$G_{1,k}^{c,E} + G_{1,k}^{d,E} = N_1^E ; k = K \quad (\text{Ec 6.26})$$

Dónde  $N^E$  corresponde al flujo neto molar de hidrógeno de reacción en la capa catalítica para el caso del ánodo y al flujo neto molar de oxígeno de reacción para el caso del cátodo. Sus valores son proporcionales a la densidad de corriente de la PEMFC afectados por los coeficientes estequiométricos correspondientes en cada caso. Entonces, considerando la estequiometria de reacción antes mencionada, en la interface GDL-CL del ánodo se tiene:

$$N_1^A = \frac{AJ}{2F} \quad (\text{Ec 6.27})$$

y en la interface GDL-CL del cátodo se tiene:

$$N_1^C = \frac{AJ}{4F} \quad (\text{Ec 6.28})$$

El flujo neto molar de inertes para ambos electrodos, considerando que la membrana es impermeable a estos, deberá cumplir:

$$N_3^E = 0 \quad (\text{Ec 6.29})$$

El balance de masa del agua en fase gas en la interface GDL-CL se expresa de la siguiente forma:

$$G_{2,k}^{c,E} + G_{2,k}^{d,E} + Ev\alpha_k^{gd,E} + w_m^E = Cond_k^{gd,E} ; k = K \quad (\text{Ec 6.30})$$

Dónde  $w_m^E$  es el flujo de agua que atraviesa la interface membrana-CL en fase gaseosa. Considerándose de esta forma que la transferencia de agua en dicha interface se modela mediante una transferencia de materia instantánea con la fase gas de cada electrodo. Siendo además este flujo igual al flujo neto de agua en la membrana (que se define en la siguiente sección) y cumpliéndose además que  $w_m^c = -w_m^a$ . Entonces dependiendo de las condiciones de presión y temperatura

este vapor de agua puede condensar en la GDL de cada electrodo y migrar en forma de un flujo de líquido ( $L_k$ ) desde la interface GDL-CL hacia el canal de gases. Este flujo de agua líquida está vinculado con los fenómenos de inundación que se pueden dar en los electrodos, donde en el cátodo a su vez se considera el líquido producto de la reacción electroquímica. De esta forma, el balance de masa de agua líquida en la interface GDL-CL de cada electrodo es:

$$Cond_k^{gdl,E} + L_{rxn} = Eva_k^{gdl,E} + L_k^E; \quad k = K \quad (\text{Ec 6.31})$$

Recordar que  $Cond_k^{gdl,E}$  y  $L_k^E$  solo pueden existir si  $y_{2,k}^{gdl,E} = y_{sat}^E$ . Nótese que en esta interface del lado del cátodo se tiene  $L_{rxn}$  que es el flujo de agua líquida generada por la reacción electroquímica, y del lado del ánodo esta variable no se considera en la E.c.6.31. El flujo de agua líquida producto de la reacción electroquímica se vincula con el flujo neto molar de oxígeno de reacción de la siguiente forma:

$$L_{rxn} = 2 N_1^C \quad (\text{Ec 6.32})$$

### 6.3.3. Fenómenos de transporte en la membrana

Con el objetivo de modelar los fenómenos de transporte que ocurren en el interior de la membrana, se discretizada en la dirección transversal en un total de  $Z$  elementos con el índice  $z$  tal como se observa en la figura 6.3. La figura 6.3 muestra una vista en corte transversal de la membrana con las principales variables del modelo que serán definidas a continuación. Las especies  $i$  presentes en la membrana se detallan en la tabla 6.1.

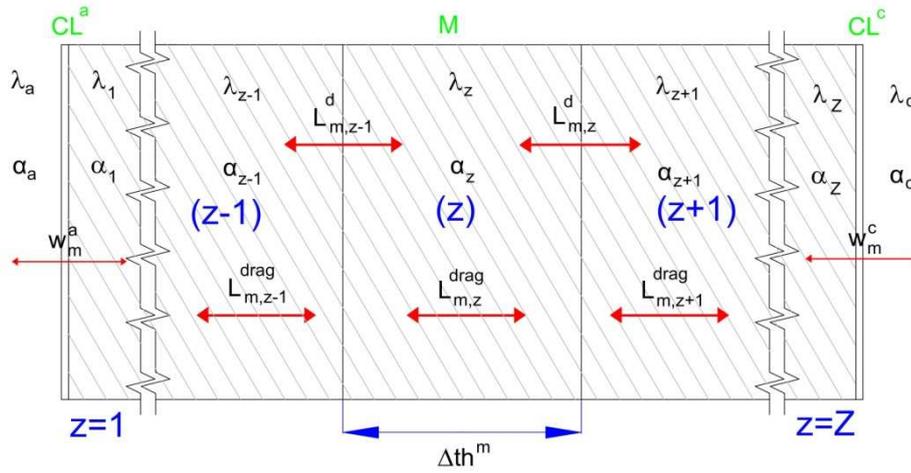


Figura 6.3 Vista esquemática en sección de la membrana discretizada en la dirección a través del plano, con las principales variables del modelo

El flujo neto de agua líquida en la membrana tendrá una componente difusiva y otra debido al arrastre electro-osmótico, entonces en el interior de la membrana se tiene:

$$L_m = L_{m,z}^d + L_{m,z}^{drag} \quad (\text{Ec 6.33})$$

Donde el subíndice  $m$  refiere a la membrana y el subíndice  $z$  refiere al  $z$ -ésimo elemento de conjunto  $z$  en la discretización de la membrana. Como se puede observar, el flujo neto de agua líquido en condiciones de estado estacionario (Steady-State) se considera constante a lo largo del espesor de la membrana. En adición, como el contenido de agua a lo largo del espesor de la membrana no es uniforme y tanto el arrastre electro-osmótico como el flujo difusivo son variables con el contenido de agua de la membrana, ambos flujos cambian su magnitud en la dirección  $z$  dentro de la membrana.

Como la CL en este trabajo se considera con espesor infinitesimal, se podría considerar una interface hipotética membrana-GDL a cada lado de la membrana. De esta forma, se plantean las siguientes relaciones para la transferencia de agua en la membrana:

$$L_m = w_m^c, \quad z = Z \quad (\text{Ec 6.34})$$

$$L_m = -w_m^a, \quad z = 1 \quad (\text{Ec 6.35})$$

Mediante estas ecuaciones se relaciona el flujo neto de agua dentro de la membrana con los caudales de transferencia de vapor de agua hacia los electrodos, como se explicó en la sección anterior.

Se considera que el flujo por arrastre electro-osmótico  $L_{m,z}^{drag}$  se mueve siempre en la dirección de migración de los protones dentro de la membrana, desde el ánodo al cátodo. Mientras que el flujo difusivo  $L_{m,z}^d$  puede tomar cualquier dirección dependiendo de la distribución del contenido de agua dentro de la membrana, pudiendo aumentar o disminuir el flujo neto de agua de la membrana.

Una forma de evitar la discretización de la membrana sería la de asumir que la hidratación de la membrana  $\lambda$ , la concentración y presión varían linealmente [12]. En este trabajo se considerarán las definiciones planteadas por Springer et al. [4] con el agregado de la discretización del espesor de la membrana que permiten la obtención de los perfiles para las variables involucradas. Además, los balances entre elementos dentro de la membrana se plantean en su forma integral.

La hidratación de la membrana  $\lambda$ , se define como el cociente entre el número de moléculas de agua y el número de grupos funcionales del ácido sulfónico ( $\text{SO}^3\text{-H}^+$ ) presentes en la membrana. Tomando como base la expresión que Springer et al. obtienen a partir de un ajuste experimental de la relación de  $\lambda$  con la actividad del vapor de agua  $\alpha$ , para una membrana de Nafion 117 y corrigiendo el ajuste para que  $\lambda$  alcance 16.8 con la membrana completamente hidratada ( $\alpha=1$ ), tal como ellos midieron experimentalmente para 80°C. De esta forma, la expresión de  $\lambda$  corregida se expresa:

$$\lambda_z = -1.0434 + 17,81(\alpha_z + 0.0755)\alpha^E - 39,85(\alpha_z + 0.0755)^2 + 36,0(\alpha_z + 0.0755)^3; \quad 0 \leq \alpha_z \leq 1 \quad (\text{Ec 6.36})$$

$$\alpha_z = \frac{y_{2,k=K}^{gdI,E} P^E}{P_{sat}} \quad (\text{Ec 6.37})$$

Como puede observarse de la Ec. 6.36 tanto la hidratación de la membrana como la actividad del agua dentro de la membrana dependen de la ubicación y se deben calcular para cada elemento  $z$  de la discretización. Nótese que  $\alpha_z$  es la actividad del vapor de agua en equilibrio con el agua líquida contenida en la membrana en cada elemento de la discretización. A su vez en el trabajo citado se utiliza la siguiente expresión empírica para la determinación de la presión de saturación del agua:

$$\text{Log}_{10}P_{sat} = -2,1794 + 0,02953 T - 9,1837 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,4454 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (\text{Ec 6.38})$$

La presión de saturación es la misma en toda la celda ya que depende de la temperatura y esta se considera constante. De esta forma, desarrollando un balance integral en los elementos finitos de la discretización de la membrana esquematizada según la figura 6.3, el flujo neto de agua que atraviesa la membrana queda definido mediante las siguientes ecuaciones:

$$L_m = L_{m,z}^{drag} + D_z^m \left( \frac{A\rho_{dry}^m}{M_{dry}^m} \right) \frac{(\lambda_z - \lambda_a)}{(\Delta th^m/2)} ; z = 1 \quad (\text{Ec 6.39})$$

$$L_m = \frac{1}{2} (L_{m,z+1}^{drag} + L_{m,z}^{drag}) + \frac{1}{2} (D_{z+1}^m + D_z^m) \left( \frac{A\rho_{dry}^m}{M_{dry}^m} \right) \frac{(\lambda_{z+1} - \lambda_z)}{\Delta th^m} ; 1 < z < Z \quad (\text{Ec 6.40})$$

$$L_m = L_{m,z}^{drag} + D_z^m \left( \frac{A\rho_{dry}^m}{M_{dry}^m} \right) \frac{(\lambda_c - \lambda_z)}{(\Delta th^m/2)} ; z = Z \quad (\text{Ec 6.41})$$

Dónde  $\rho_{dry}^m$  es la densidad de la membrana seca,  $M_{dry}^m$  es el peso equivalente molar de la membrana seca,  $\lambda_z$  es el contenido de agua en la membrana para el elemento  $z$  de la discretización,  $\Delta th^m$  es el espesor del elemento de discretización, y  $D_z^m$  es el coeficiente difusivo efectivo para el agua dentro de la membrana en el elemento  $z$  de la discretización.  $\lambda_a$  y  $\lambda_c$  son los contenidos de agua del lado GDL de la interface GDL-membrana y en equilibrio con el vapor de agua en la fase gaseosa del lado ánodo y cátodo respectivamente. Notar que en las ecuaciones 6.39 y 6.41 el espesor del elemento de discretización aparece afectado por  $\frac{1}{2}$ , debido a que se considera mezcla perfecta dentro de la GDL.

El coeficiente efectivo de difusión del agua líquida dentro de la membrana se determina en función de la hidratación de la membrana y la temperatura T [4] mediante la siguiente expresión:

$$D_z^m = 10^{-6} \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] (2.536 - 0.33\lambda_z + 0.0264\lambda_z^2 - 0.000671\lambda_z^3) \quad (\text{Ec 6.42})$$

La hidratación de la membrana ( $\lambda_z$ ) se implementa además para el cálculo del coeficiente electro-osmótico ( $\eta^{drag}$ ), resultando variable en el espesor de la membrana en función del contenido de agua a través de la siguiente relación:

$$\eta_z^{drag} = \frac{0.9\lambda_z}{11} \quad (\text{Ec 6.43})$$

De esta forma el flujo de agua debido al arrastre electro-osmótico dentro de la membrana se define como:

$$L_{m,z}^{drag} = \eta_z^{drag} N_4^m \quad (\text{Ec 6.44})$$

Dónde  $N_4^m$  es el flujo molar de protones que cruza la interface GDL-membrana. Además, se tiene que  $N_4^m = 2N_1^A$ , donde  $N_1^A$  es el flujo molar de H<sub>2</sub> consumido por reacción en el ánodo.

#### 6.3.4. Ecuaciones electroquímicas

El voltaje efectivo entregado por una celda puede ser definido a partir de la siguiente expresión:

$$V_{fc} = E_{Nernst} - \eta^C - \eta^A - \Delta\varphi_{ohmic}^C - \Delta\varphi_{ohmic}^A - \Delta\varphi_m \quad (\text{Ec 6.45})$$

En la ecuación 6.45,  $E_{Nernst}$  es el voltaje reversible de la celda o voltaje de Nernst,  $\eta^C$  y  $\eta^A$  corresponden a los sobre-potenciales de activación para cátodo y ánodo respectivamente y representan la pérdida de voltaje debido a la producción de las reacciones electroquímicas. Las caídas de voltajes debido a las resistencias óhmicas en los electrodos para cátodo y ánodo se consideran en los términos  $\Delta\varphi_{ohmic}^C$  y  $\Delta\varphi_{ohmic}^A$  y la caída de voltaje en la membrana corresponde a  $\Delta\varphi_m$ .

*Voltaje reversible de la celda*

El potencial normal reversible  $E^0$  de una reacción electroquímica se define como:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (\text{Ec 6.46})$$

Donde  $\Delta G^0$  es el cambio de energía libre de Gibbs (J/mol) para la reacción bajo condiciones normales de presión y temperatura,  $n$  es el número cargas participantes de la reacción y  $F$  es la constante de Faraday (96487 C/mol). La energía libre de Gibbs depende de la temperatura mediante la relación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ec 6.47})$$

Donde  $\Delta H$  (J/mol) representa la variación de entalpía de la reacción,  $T$ (K) es la temperatura, y  $\Delta S$  (J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) es el cambio de entropía. Tanto la entalpía como la entropía dependen de la temperatura. Sustituyendo las condiciones normales para el hidrógeno y el oxígeno en las ecuaciones (6.46) y (6.47) se obtiene el potencial reversible de la celda a condiciones normales utilizando compuestos puros:

$$E_{H_2/O_2}^0 = \frac{-237,3 \text{ kJmol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ Cmol}^{-1}} = 1,229 \text{ V} \quad (\text{Ec 6.48})$$

Alejado de las condiciones normales, el potencial teórico para una reacción electroquímica queda expresado mediante la ecuación de Nernst:

$$E_{Nernst} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (\text{Ec 6.49})$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>);  $a_i$  es la actividad de la especie  $i$ , y  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  en la reacción electroquímica. Asumiendo un comportamiento ideal las actividades de los gases son iguales a sus presiones parciales, y la actividad de la fase acuosa es unitaria.  $E_{Nernst}$  debe ser corregido respecto de la temperatura estándar de referencia. De esta manera la ecuación de Nernst para la reacción completa (reacción anódica + reacción catódica) considerando la formación de agua en fase líquida, en la superficie catalítica de Pt, y corregida por temperatura, queda determinada por:

$$E_{Nernst} = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{\Delta S^0}{nF}(T - T^0) + \frac{RT}{nF} \ln (P_{H_2}(P_{O_2})^{0.5}) \quad (\text{Ec 6.50})$$

Donde  $P_{H_2}$  y  $P_{O_2}$  son las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno (atm) respectivamente. La variable T denota la temperatura de operación de la celda (K) y  $T^0$  la temperatura estándar de referencia. Utilizando los valores de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$  y  $T^0$ , en condiciones normales de presión y temperatura la ecuación se puede simplificar a la siguiente expresión:

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + \frac{8,314}{2 \cdot 96487} T \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{0.5}) \quad (\text{Ec 6.51})$$

### *Sobre-potenciales de activación*

El sobre-potencial de activación se origina en la cinética de la reacción de transferencia de carga de un lado al otro de la interface electrodo-electrolito. En otras palabras, una porción del potencial del electrodo se pierde en conducir la reacción de transferencia de electrones. El sobre-potencial de activación se relaciona directamente con la naturaleza electroquímica de las reacciones y representa la magnitud de la energía de activación, cuando la reacción se propaga a la velocidad demandada por la corriente.

La cinética del cátodo y el ánodo se considera a través de la relación Butler-Volmer para ambos lados de la PEMFC, por lo tanto:

$$J = j_{O_2}^0 \left( e^{n_{\alpha O} \alpha_O \frac{F\eta_c}{RT}} - e^{-n_{\alpha O} (1-\alpha_O) \frac{F\eta_c}{RT}} \right) \quad (\text{Ec 6.52})$$

$$J = j_{H_2}^0 \left( e^{n_{\alpha H} \alpha_H \frac{F\eta_a}{RT}} - e^{-n_{\alpha H} (1-\alpha_H) \frac{F\eta_a}{RT}} \right) \quad (\text{Ec 6.53})$$

Donde  $\eta_c$  y  $\eta_a$  son los sobre-potenciales de cátodo y ánodo respectivamente;  $j_{O_2}^0$  y  $j_{H_2}^0$  son las densidades de corriente de intercambio aparentes para la reacción de reducción catódica de oxígeno y para la reacción de oxidación anódica de hidrogeno respectivamente;  $n_{\alpha O}$  y  $n_{\alpha H}$  son los números de transferencia de electrones para la etapa limitantes de la reacción de reducción catódica de oxígeno y para la reacción de oxidación anódica de hidrogeno respectivamente;  $\alpha_O$  y  $\alpha_H$  son los coeficientes de transferencia de electrones para la reducción del oxígeno y para la oxidación del hidrogeno respectivamente.

Además, las densidades de corriente de intercambio aparentes para la reacción de reducción catódica de oxígeno y para la reacción de oxidación anódica de hidrogeno son expresadas en función de las áreas superficiales electroquímicas de Platino del cátodo y ánodo ( $EPSA_c$  y  $EPSA_a$  respectivamente, del inglés “Electrochemical Pt Surface Area”) y de las densidades de corriente de intercambio intrínsecas de la reacción catódica sobre la superficie de Pt/PtO y de la reacción anódica sobre superficie de Pt ( $j_{O_2(Pt/PtO)}^0$  y  $j_{H_2(Pt)}^0$  respectivamente), se definen como:

$$j_{O_2}^0 = EPSCA_c j_{O_2(Pt/PtO)}^0 \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} \right)^{\alpha_O} \quad (\text{Ec 6.54})$$

$$j_{H_2}^0 = EPSA_a j_{H_2(Pt)}^0 \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \right)^{\alpha_H} \quad (\text{Ec 6.55})$$

Todos los parámetros cinéticos mencionados son tomados de Song et al. [21] y se muestran en la tabla 6.2.  $P_{O_2}$  y  $P_{H_2}$  en estas ecuaciones están valuadas en la interface GDL-membrana.

Parámetros	Valores
$n_{\alpha O}$	1
$n_{\alpha H}$	2
$\alpha_O$	0.001678 T
$\alpha_H$	0.5
$EPSCA_c$ (cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	106.0
$EPSA_a$ (cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	30.7
$j_{O_2(Pt/PtO)}^0$ (A/cm <sup>2</sup> )	6.25 10 <sup>-6</sup>
$j_{H_2(Pt)}^0$ (A/cm <sup>2</sup> )	1.23 10 <sup>-2</sup>
$P_{O_2}^0$ (Atm)	0.54
$P_{H_2}^0$ (Atm)	2.57

Tabla 6.2 Parámetros cinéticos del modelo 1-D de pila de combustible única

*Caída de potencial óhmica*

La caída de potencial en la fase sólida de los electrodos se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\Delta\varphi_s^E = \frac{i_s^E T h^E}{\sigma_{eff}} = \frac{J T h^E}{\sigma_{eff}} \quad (\text{Ec 6.56})$$

Dónde  $\sigma_{eff}$  es la conductividad eléctrica efectiva y se relaciona con la conductividad electrónica del sólido y la fracción de volumen de dicha fase afectada por un coeficiente de tortuosidad mediante una función de tipo Bruggeman:

$$\sigma_{eff} = \sigma (\varepsilon_s^E)^{1,5} \quad (\text{Ec 6.57})$$

*Caída de potencial en la membrana*

Haciendo uso de la expresión para la conductividad en la membrana en función del contenido de agua ajustada por Springer et al. se tiene para cada elemento  $z$  de la discretización la siguiente expresión:

$$\sigma_z^m = \exp\left(1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)(0.005139\lambda_z - 0.00326) \quad (\text{Ec 6.58})$$

Donde  $\sigma_z^m$  es la conductividad ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) del elemento  $z$  de la membrana en función de la hidratación de ese elemento en la discretización. Entonces, la resistencia de la membrana  $R_m$  ( $\text{Ohm cm}^2$ ) puede ser calculada mediante la integración de la Ec. 6.58 en todo el espesor de la membrana, que expresada en forma discretizada:

$$R_m = \sum_z \frac{1}{\sigma_z^m} \Delta t h^m \quad (\text{Ec 6.59})$$

De esta forma, la caída de potencial en la membrana se expresa:

$$\Delta\varphi_m = R_m J \quad (\text{Ec 6.60})$$

## 6.4. Resultados

### 6.4.1. Validación del modelo

A continuación, se presenta una comparación de los perfiles de hidratación de la membrana obtenidos con el modelo desarrollado en este trabajo contra los

obtenidos en el trabajo de Springer et al. Cabe mencionar, que si bien existen trabajos más modernos de otros autores, los mismos no ofrecen diferencias significativas en los resultados y en la mayoría de los casos citan este trabajo en particular. En la Tabla 6.2 se detallan los parámetros físicoquímicos base, comunes a todos los casos que se analizan en esta sección. En la Tabla 6.3 se detallan los parámetros de entrada usados en dicho trabajo para el cómputo de los perfiles de hidratación de la membrana en función de su espesor para cuatro valores de densidades de corriente y que se muestran en la figura 6.4 de ese documento. Es importante destacar que los autores especificaron los coeficientes estequiométricos de forma tal de mantener el flujo de gases reactivos de entrada constantes. La curva  $J = 0.5 \text{ A cm}^{-2}$ , correspondiente a los valores de la Tabla 6.2, tal que los valores de  $v^A$  y  $v^C$  se especifican para una densidad de corriente máxima de  $2 \text{ A cm}^{-2}$  y el flujo de gases de entrada se mantiene constante en este valor (es decir,  $v = v_{\max} \cdot J_{\max} / J$ ). Por lo tanto,  $v^A = 4$  para una densidad de corriente de  $0.5 \text{ A cm}^{-2}$ , y  $v_H = 1$  para la densidad de corriente de  $2 \text{ A cm}^{-2}$  para el mismo flujo de hidrógeno. El resto de las curvas mostradas se calculan para un flujo constante de gases con  $v^A = 1$  para  $1 \text{ A cm}^{-2}$ . Entonces, teniendo en cuenta estas consideraciones en la Figura 6.4 se reproducen las mismas simulaciones realizadas en [4].

<b>Parámetros físico-químicos</b>	<b>Valores</b>
Área transversal total A (cm <sup>2</sup> )	1.56 10 <sup>-2</sup>
Coefficiente de difusión del oxígeno, D <sub>O</sub> (m <sup>2</sup> /s)	1.78 10 <sup>-5</sup>
Coefficiente de difusión del hidrógeno, D <sub>H2</sub>	6.4 10 <sup>-5</sup>
Coefficiente de difusión del vapor de agua, D <sub>w</sub>	2.2 10 <sup>-5</sup>
Coefficiente de difusión de inertes, D <sub>i</sub>	2.2 10 <sup>-5</sup>
F (C/mol)	96487
R (atm L)/(mol K)	0.082
Coefficiente de Bruggeman , β	2.51
Densidad de la membrana seca, ρ <sup>m<sub>dry</sub></sup> (kg/m <sup>3</sup> )	2000
Peso equivalente de la membrana seca, M <sup>m<sub>dry</sub></sup> (kg/mol)	1.1
Conductividad electrónica del sólido (C, Pt), σ (s/cm) [7]	120

Tabla 6.3 Parámetros fisicoquímicos para la validación del modelo de membrana en el modelo 1-D de pila de combustible única

<b>Parámetros de entrada del caso de [4]</b>	<b>Valores</b>
Espesor de los electrodos, $Th^E$ (cm)	0.0365
Espesor de la membrana, $Th^m$ (cm)	0.0175
Fracción de volumen de porosidad de la gdl, $\epsilon_{por}$	Nr (0.4)
Fracción de volumen de sólido de la gdl, $\epsilon_{sol}$	Nr (0.6)
Humedad relativa del aire de entrada (%)	100
Humedad relativa del combustible de entrada (%)	100
Temperatura de la celda, T (K)	353 (80°C)
Presión del aire, $P^C$ (atm)	3
Presión del combustible, $P^A$ (atm)	3
Presión de saturación del vapor, $P_{sat}$ (atm)	$f(80)=0.467$
Coefficiente de exceso catódico, $v^C$	6
Coefficiente de exceso anódico, $v^A$	4
Densidad de corriente, $J_t$ Acm <sup>-2</sup>	0.5

Tabla 6.4 Parámetros geométricos y operativos para la validación del modelo de membrana en el modelo 1-D de pila de combustible única

Comparando los perfiles de  $\lambda$  obtenidos aquí con los de Springer et al. se puede verificar que se obtiene la misma tendencia, con valores de hidratación ligeramente superiores en cada punto en función del espesor de la membrana y de la densidad de corriente. Si se analizan los extremos, se tiene que del lado del cátodo los valores obtenidos en [4] varían de 14.1 a 15 a medida que la densidad de corriente aumenta de 0.1 a 0.8 A cm<sup>-2</sup>, mientras que los valores de  $\lambda$  en esa región obtenidos con el modelo presentado aquí son de 16.8 para todas las densidades de corriente consideradas y ese valor de hidratación corresponde al valor de vapor de agua saturado. Del lado del ánodo, si bien los valores de  $\lambda$  no alcanzan el valor correspondiente al vapor saturado, son superiores a los obtenidos en Springer et al., y esta diferencia es mayor a medida que disminuye la densidad de corriente. Una de las principales causas de estas discrepancias es que

en el trabajo citado no se considera la existencia de agua en estado líquido en los electrodos, y esta es una simplificación muy grande, más para estas simulaciones dónde se consideró que el vapor de agua en la entrada del canal ingresa saturado en ambos electrodos. Por otro lado, en este trabajo se considera el transporte por flujo molar colineal, además del difusivo, es por esto que se obtienen valores más elevados de hidratación del lado del ánodo. Considerando los datos de entrada de la Tabla 6.4, los resultados obtenidos en el modelo presentado aquí muestran que el vapor de agua se mantiene saturado en la GDL del cátodo, por lo tanto, se genera un flujo de agua en estado líquido que se mueve desde la interface membrana-GDL hacia el canal del cátodo.

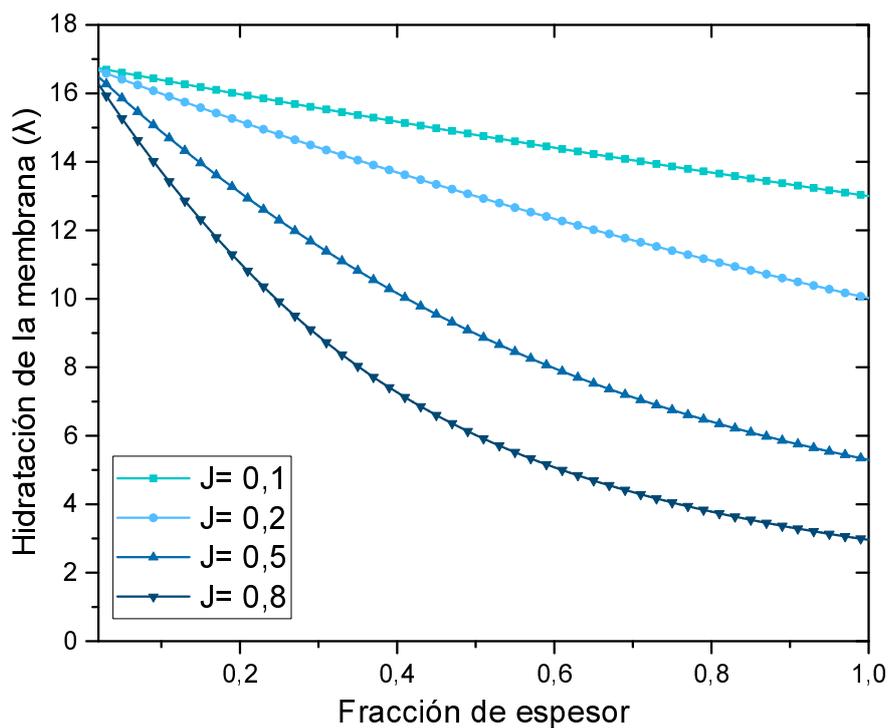


Figura 6.4: Perfiles de la hidratación de la membrana para distintos valores de densidad de corriente. El lado izquierdo corresponde a la interface con el cátodo y el lado derecho a la del ánodo

Adicionalmente, se evaluó el modelo desarrollado considerando solo flujos difusivos como único mecanismo de transporte de masas dentro de la GDL, es decir despreciando los flujos molares colineales. El modelo tal cual está desarrollado no permite ser resuelto con la simple eliminación de los caudales molares colineales debido a que algunas ecuaciones no pueden cumplirse. Por tal motivo, se tuvieron que imponer las siguientes consideraciones especiales: A) no se puede considerar equilibrio líquido-vapor y por lo tanto se deben eliminar las restricciones 6.22, 6.23 y 6.24 que permiten la existencia de condensación y del flujo de agua líquida que atraviesa cada elemento de la GDL si la fracción molar de agua en dicho compartimiento es igual a la fracción molar de saturación; B) los balances de agua en la membrana tampoco pueden cumplirse en esta condición y se impone que el líquido generado por reacción iguale al caudal de transferencia de ambos lados de la membrana ( $L_{rxn} = wm^c + wm^a$ ), permitiendo además que estos caudales de transferencia puedan no ser de la misma magnitud. Además, considerando solo difusión dentro de la GDL de ambos electrodos, debe existir un gradiente de concentración para que exista flujo para una especie determinada. De esta forma, como el flujo neto de inerte es nulo en la GDL (no se consume o genera y no atraviesa la interface GDL-membrana), su composición deberá ser invariante. Por lo tanto, la difusión solo podría explicar los flujos de hidrogeno, oxígeno y agua dentro de las GDLs, y los perfiles de concentración que se generan bajo este enfoque se pueden representar de forma esquemática como se muestra en la Figura 6.5. Las flechas en la Figura 6.5 indican la dirección de flujo de especie en la dirección en que su concentración decrece. Este análisis permite identificar las principales simplificaciones a las que hay que recurrir para el modelado de la PEMFC con el enfoque impuesto en este trabajo y considerando cómo único fenómeno de transporte de masa a los flujos difusivos.

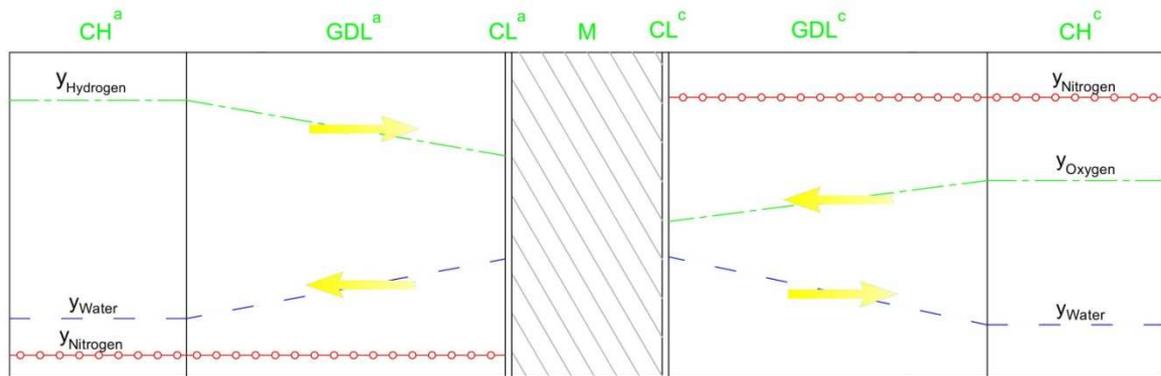


Figura 6.5: Vista esquemática de los perfiles de concentración de una PEMFC considerando solo difusión como mecanismo de transporte

En la Figura 6.6 se muestra el voltaje de celda, la resistencia de la membrana y la relación del flujo neto de agua en la membrana y el flujo de protones ( $L_m/N_p$ ), en función de la densidad de corriente, con el objetivo de reproducir la Figura 6.6 de Springer et al. para el conjunto de parámetros de entrada de la Tabla 6.4. Se puede observar que se obtiene la misma tendencia de las variables estudiadas en función de los valores del coeficiente estequiométrico del hidrógeno ( $\nu^A$ ) y las curvas de polarización se ajustan a las del modelo de comparación, obteniendo valores ligeramente inferiores de corriente de cortocircuito, es decir, dónde el voltaje de celda se hace cero (Fig. 6.6-a). En la Fig. 6.6-b se observa el mismo efecto en  $L_m/N_p$  a medida que aumenta el coeficiente estequiométrico del hidrógeno, es decir, con el aumento del flujo de gas reactivo en la entrada del ánodo ingresa un mayor flujo de vapor de agua que hidrata a la membrana, para un valor de densidad de corriente dado. Además, se obtiene la misma tendencia a la obtenida en [4] para los valores de  $L_m/N_p$  en función de la densidad de corriente.

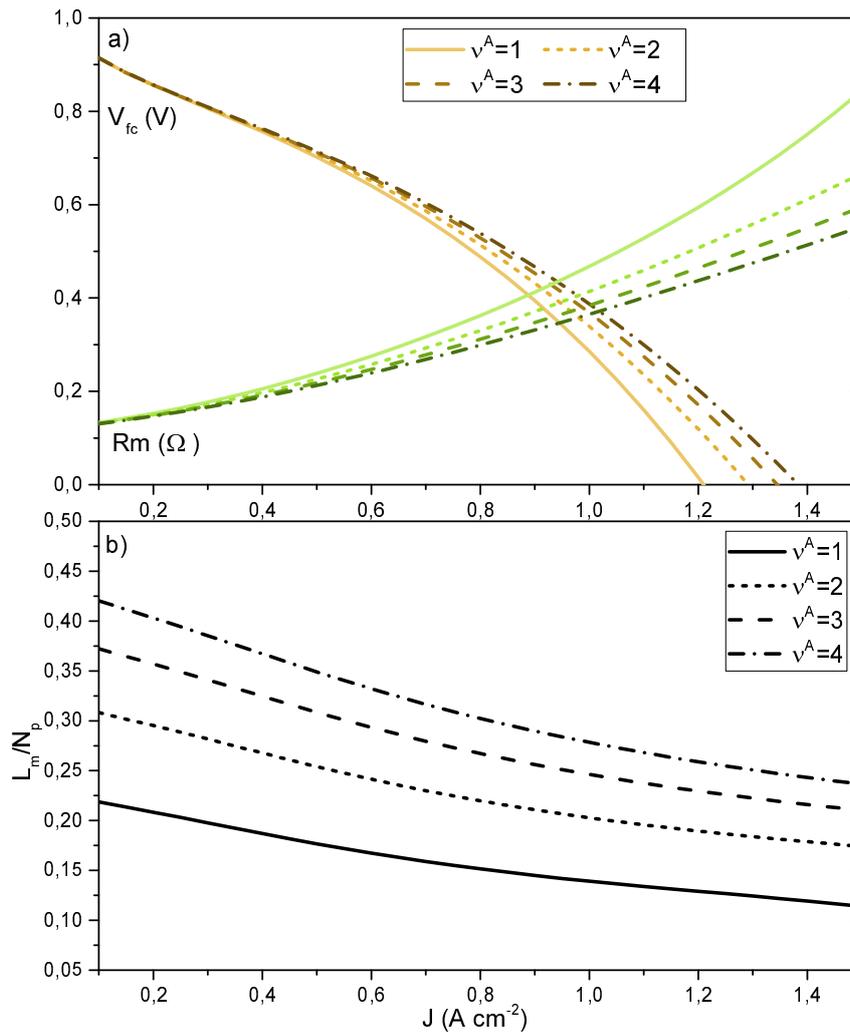


Figura 6.6: a) Voltaje de celda, resistencia de la membrana y b) relación entre el flujo neto de agua y el flujo de protones ( $L_m/N_p$ ) en función de la densidad de corriente para distintos valores de  $v^A$  y para un flujo de alimentación de hidrógeno fijo para  $J_{\max}=2 \text{ Acm}^{-2}$

En la Figura 6.7 se estudia el efecto del espesor de la membrana reproduciendo la Figura 8 de Springer et al. Nuevamente se vuelve a comprobar que el modelo reproduce el efecto de las variables estudiadas, de tal manera que a medida que disminuye el espesor de la membrana disminuye la resistencia y aumenta el voltaje de celda para una densidad de corriente dada.

Hasta aquí se compararon las simulaciones del modelo con las simulaciones obtenidas en [4], ya que se utilizó el enfoque de ese trabajo para el modelado del

flujo neto de agua en la membrana. A continuación se realiza la validación del modelo con datos experimentales de una curva de polarización presentada en Bernardi et al. [3]. Aquí también se debe mencionar, que existen trabajos más modernos de otros autores, sin mayores diferencias en los resultados y en la mayoría de los casos citan este trabajo en particular por su enfoque y resultados. Para esto se restablecen todos los parámetros de entrada a los de la Tabla 6.5, siendo necesario resaltar que para este caso la conductividad iónica de la membrana es constante y la conductividad efectiva del sólido tiene un valor considerablemente menor. Se observa en la Figura 6.8 que el modelo ajusta adecuadamente a los datos experimentales y reproduce de forma precisa las contribuciones de cada una de las pérdidas de potencial.

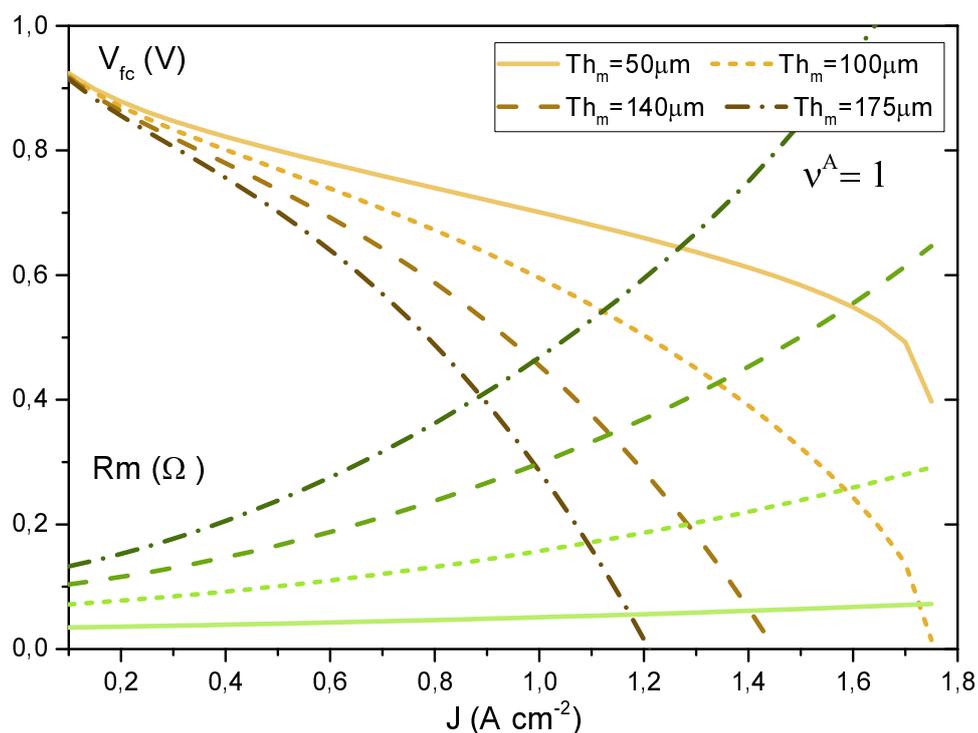


Figura 6.7 Voltaje de celda y resistencia de la membrana en función de la densidad de corriente, para distintos valores de espesor de membrana y  $v^A = 1$

Propiedades físicas y parámetros	Valores
Conductividad efectiva del sólido (C, Pt), $\sigma$ (S/cm)	0.53
Conductividad iónica de la membrana, $k_p$ (S/cm)	0.17
Espesor de los electrodos, $Th^E$ (cm)	0.026
Espesor de la membrana, $Th^m$ (cm)	0.023
Fracción de volumen de porosidad de la gdl, $\epsilon_{por}$	0.4
Fracción de volumen de sólido de la gdl, $\epsilon_{sol}$	0.6
Humedad relativa del aire de entrada (%)	100
Humedad relativa del combustible de entrada (%)	100
Temperatura de la celda, T (K)	353 (80°C)
Presión del aire, $P^C$ (atm)	5
Presión del combustible, $P^A$ (atm)	3
Presión de saturación del vapor, $P_{sat}$ (atm)	0.467
Caudal estequiométrico del oxígeno, $v^C$	3
Caudal estequiométrico del hidrógeno, $v^A$	1.3

Tabla 6.5 Propiedades físicas y parámetros para la validación del modelo 1-D de pila de combustible única frente a datos experimentales

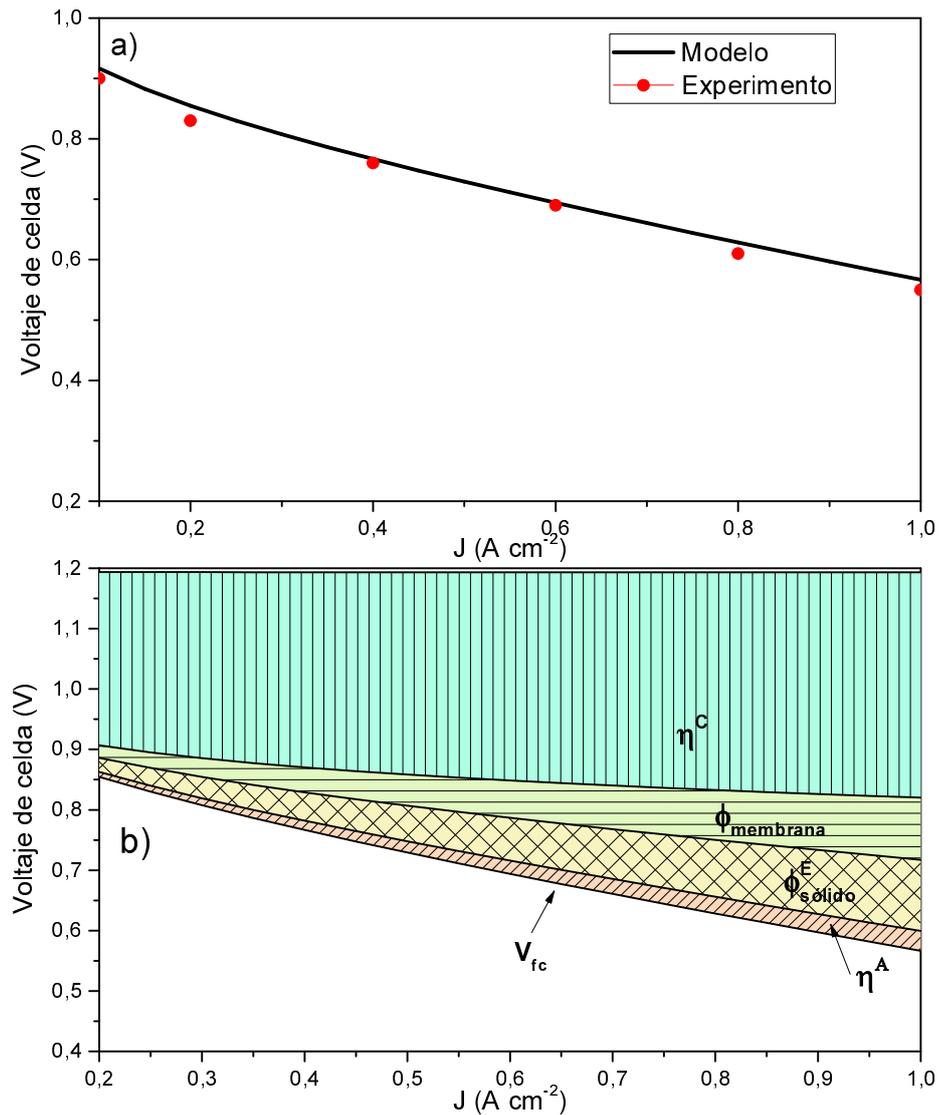


Figura 6.8 a) Curva de polarización obtenida con el modelo y datos experimentales tomados de la bibliografía. b) Curva de polarización y contribución de cada una de las caídas de potencial en función de la densidad de corriente

#### 6.4.2. Optimización de variables operativas y de diseño

En esta sección se presenta la optimización de variables operativas, principalmente referentes a las condiciones de entrada de gases, y por otro lado de variables de diseño de celda. El objetivo es maximizar la potencia por unidad de masa de combustible alimentado, lo cual es equivalente a maximizar la energía que entrega la celda por moles de H<sub>2</sub> alimentado:

$$\text{Función objetivo: } Max E_{esp} = \frac{vJ}{y_1^{cho,A} G^{cho,A}} [Wh mol^{-1}cm^{-2}] \quad (\text{Ec 6.61})$$

Las variables operativas que se optimizan corresponden a los coeficientes de exceso, las humedades relativas y las presiones de los gases en la entrada del canal de ambos electrodos. Los coeficientes de exceso afectan al flujo molar de gases reactivos como se expresa en las Ecs. 6.8 y 6.9, y las humedades relativas y presiones están relacionadas a las fracciones molares de agua según la Ec. 6.5, y esta última variable a su vez define a las fracciones molares de gases reactivos e inertes (Ecs. 6.6 y 6.7), por lo tanto, también es necesario liberarlas para su optimización. Las variables de diseño que se optimizan corresponden a las fracciones de volumen de hueco (porosidad) y sólido de la GDL de ambos electrodos. En la Tabla 6.6 se presentan todas las variables sujetas a optimización, los valores de las mismas referentes al caso inicial considerado y las cotas inferiores y superiores impuestas. Cabe aclarar que para los valores de las cotas superiores de los coeficientes de exceso se alcanza una condición teórica que denominaremos “Condición de Alimentación Infinita”, para la cual las composiciones de salida de las cámaras de alimentación de ambos electrodos pueden considerarse iguales a las de entrada.

Variable	Caso inicial	Cota inferior	Cota superior
$v^C$	15	0	1000
$v^A$	10	0	1000
$RH^E$ (%)	50	10	100
$P^E$ (atm)	3	1	5
$\varepsilon_p^E$	0.4	0.01	1
$\varepsilon_s^E$	0.6	0.01	1

Tabla 6.6 Valores iniciales y cotas de las variables sujetas a optimización

Para realizar un estudio del aporte de cada una de las variables a la mejora de la función objetivo y del desempeño global de la celda, la optimización se realizó de forma progresiva. En la Figura 6.9 se presentan los valores de la función

objetivo  $E_{esp}$  y de potencia en función de la densidad de corriente. Cada curva corresponde a los valores obtenidos al optimizar determinada cantidad de variables, por ejemplo, la curva “ $v^A$ -RH<sup>A</sup>” denota que se optimizó simultáneamente el coeficiente de exceso y la humedad relativa de los gases de entrada del ánodo.

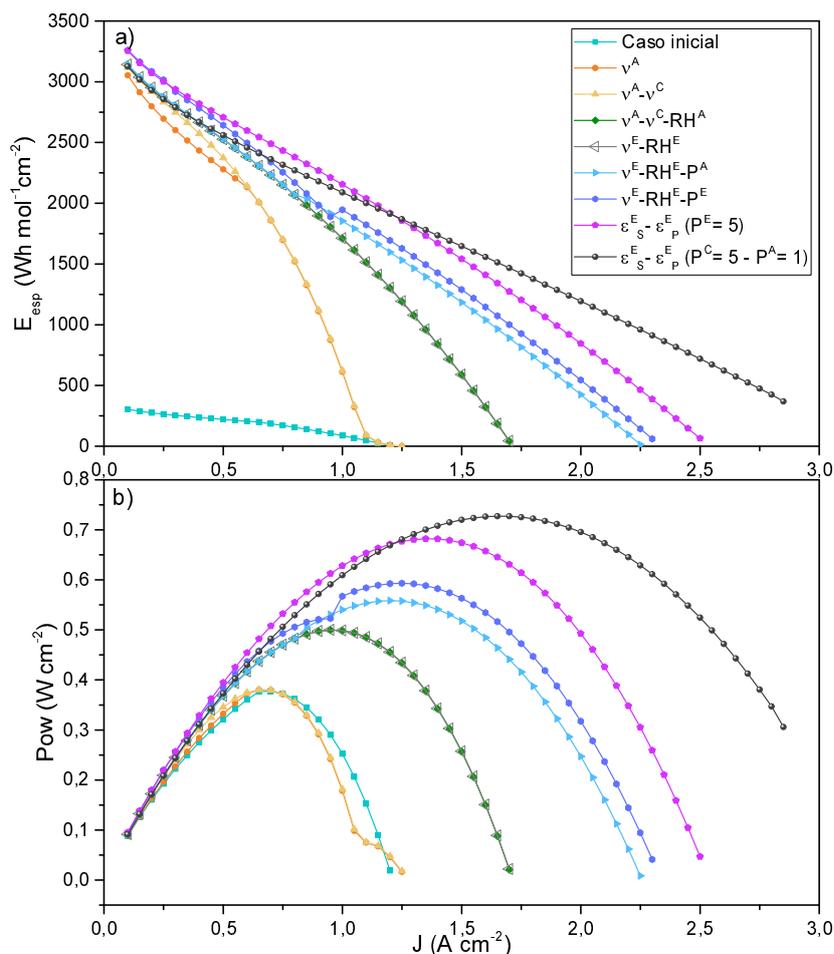


Figura 6.9 a) Valores de la función objetivo (energía por unidades de moles de combustible y de área geométrica de celda) y b) valores de potencia obtenidos en función de la densidad de corriente, para el caso inicial y los casos con alguna variable operativa y/o de diseño optimizada/s

Si se comparan los resultados obtenidos con el caso inicial contra el caso dónde se optimiza el coeficiente de exceso del ánodo se observan notables mejoras en la energía específica por moles de combustible (Fig. 6.9-a) con un valor de  $v^A$  igual a la unidad para todas las densidades de corriente consideradas. Notar que el modelo intenta alimentar la menor cantidad posible de combustible alcanzando

el mínimo establecido por la estequiometria de la reacción ( $v^A=1$ ), lo cual implica que el caudal de salida de la cámara de gases del ánodo sea nulo. Esto solo es posible porque no se consideraron inertes en la alimentación del ánodo para la optimización del modelo y, además, para todos los casos simulados solo existe agua en estado vapor del lado del ánodo y su flujo es hacia el cátodo. En el caso en que exista un inerte en el caudal de alimentación del ánodo, esta situación cambiaría completamente obligando a que exista un caudal remanente de hidrogeno sin reaccionar a la salida del ánodo y por ende se debe cumplir que  $v^A>1$ . Este último caso es un tema a desarrollar en un futuro trabajo.

Cuando se optimiza además el coeficiente de exceso catódico se obtienen ligeras mejoras en la función objetivo sobre todo para valores de densidad de corriente por debajo de  $0.6 \text{ Acm}^{-2}$ . En todos los casos considerados  $v^C$  tiende a la cota superior, es decir, el sistema busca operar siempre bajo la condición de alimentación infinita para aprovechar la máxima concentración de oxígeno disponible. La optimización de los coeficientes de exceso no genera importantes mejoras en los valores de potencia obtenidos (Fig. 6.7-b), mientras que, cuando la humedad relativa de los gases de entrada del ánodo es incorporada como variable de optimización, se obtienen notables mejoras, tanto en potencia como en energía específica, siendo el valor óptimo de  $RH^A$  igual al 100% para todos los valores de densidad de corriente estudiados. En el esquema dónde además se optimiza la humedad relativa de los gases de entrada del cátodo (denominado como  $v^E-RH^E$ ) no se observan mejoras considerables en la función objetivo con respecto al esquema de optimización  $v^E-RH^A$ . El valor óptimo de  $RH^C$  también es igual al 100% para todos los valores de densidad de corriente estudiados. Estos resultados no consideran la variación de los coeficientes de difusión por efecto del holdup de agua líquida, y esto podría generar que estas variables de operación no vayan a las cotas. Esto es también otro tema en desarrollo para un futuro trabajo.

Al optimizar las presiones de los gases de entrada (simultáneamente con los coeficientes de exceso y las humedades relativas para ambos electrodos) se obtienen considerables mejoras en potencia y energía específicas principalmente para corrientes superiores a  $1 \text{ A cm}^{-2}$ . Si se comparan los resultados del esquema de optimización de  $v^E\text{-RH}^E\text{-P}^A$  contra  $v^E\text{-RH}^E\text{-P}^E$ , se puede observar que los mayores aportes en la mejora del desempeño de la celda, con respecto a cualquiera de los casos dónde las presiones están fijadas en el valor inicial, son alcanzadas cuando la presión de entrada de gases del ánodo es optimizada. Entonces, según los resultados analizados hasta aquí, se podría afirmar que las variables operativas más influyentes en el desempeño de la PEMFC, en términos de potencia y energía específica, son las correspondientes a las de los gases de entrada del ánodo.

Lo que sucede a partir de densidades de corrientes mayores a  $1 \text{ Acm}^{-2}$  es que el sistema comienza a trabajar en condiciones de presión diferencial, tal que para el esquema  $v^E\text{-RH}^E\text{-P}^A$  se tiene  $P^A=1$  y  $P^C=3 \text{ atm}$  y para el esquema  $v^E\text{-RH}^E\text{-P}^E$  la diferencia se hace aún mayor, con los valores óptimos de presión en  $P^A=1$  y  $P^C=5$ . Para corrientes menores  $1 \text{ Acm}^{-2}$  la presión del ánodo iguala a la del cátodo en los valores anteriores, para cada esquema de optimización. El cambio en la presión del ánodo se da en el momento en que la potencia empieza a caer (aproximadamente a  $1 \text{ Acm}^{-2}$ ). De este análisis se puede concluir que, para un diseño de celda determinado, se pueden distinguir dos intervalos operativos dependiendo de la densidad de corrientes de trabajo: A) para densidades de corrientes menores que la correspondiente a la máxima potencia alcanzada (para determinada presión de entrada de gases en ambos electrodos) es conveniente que el sistema trabaje en condiciones de igualdad de presiones de alimentación en ánodo y cátodo; B) para densidades de corriente por encima de este punto, es conveniente aplicar condiciones de presión diferencial para aumentar la potencia máxima entregada. Cabe aclarar que los valores de presión utilizados en el análisis de la presión diferencial que aquí desarrollamos son de utilidad teórica, y que

para el caso experimental se deberán considerar los límites de presión diferencial aceptables para la membrana que se esté utilizando.

Los fundamentos para esta última conclusión están relacionados con la evolución de las caídas de potencial de la membrana y de los sobre-potenciales anódicos y catódicos. La Figura 6.10 muestra los perfiles de estas tres caídas de potenciales en función de la densidad de corriente, comparando así los casos de alimentación sin presión diferencial ( $P^A=P^C=5$ ), con presión diferencial ( $P^A=1$ ;  $P^C=5$ ) y la solución óptima según esquema de optimización  $v^E$ - $RH^E$ - $P^E$ . Como puede observarse de la Figura 6.10, el cambio de presión en el ánodo en el caso donde esta variable se optimiza, produce una disminución de las caídas de potencial en la membrana y un aumento en el sobre-potencial anódico, permaneciendo invariante el sobre-potencial catódico por no sufrir cambios en la presión del lado catódico. Además, la diferencia entre las caídas de potencial de la membrana entre los casos sin y con presión diferencial se va incrementando a medida que crece la densidad de corriente. De esta forma, la solución óptima según esquema de optimización  $v^E$ - $RH^E$ - $P^E$  define un cambio en estas variables operativas cuando la disminución de la caída de potencial de la membrana es mayor que el aumento en el sobre potencial anódico como se puede observar en los perfiles optimizados de la Figura 6.10.

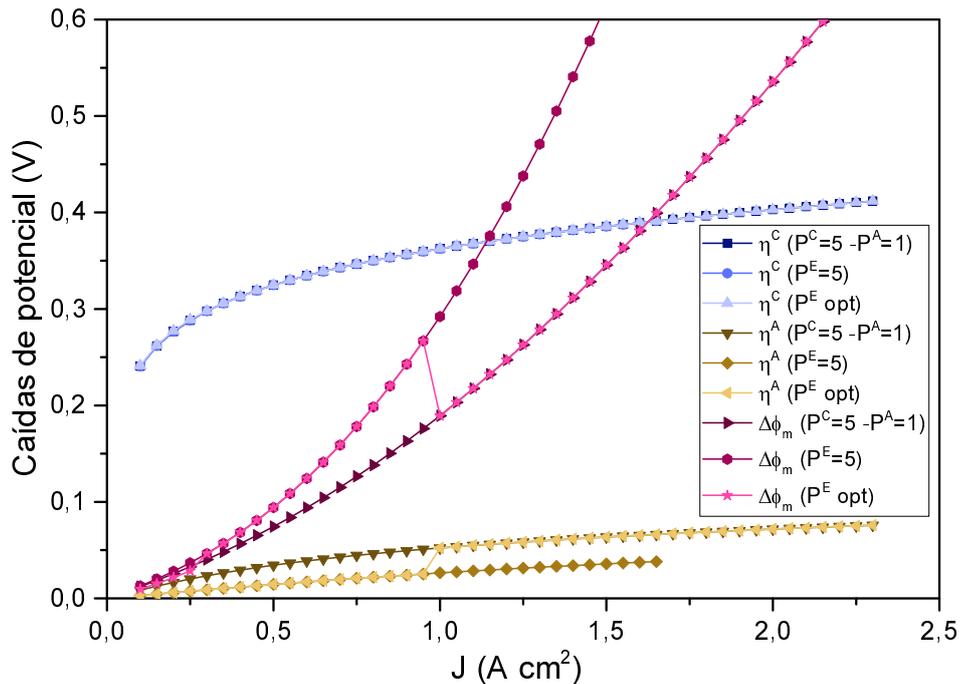


Figura 6.10 Perfiles de caídas de potencial de la membrana y de los sobrepotenciales anódicos y catódicos en función de la corriente, para los casos:  $P^A=P^C=5$ ;  $P^A=1$  y  $P^C=5$ ; y el esquema de optimización  $v^E$ - $RH^E$ - $P^E$

Por último, se presentan los resultados obtenidos a partir de la optimización de la porosidad, y por diferencia, de la fracción de sólido de las GDLs de ambos electrodos. Para lograr la convergencia del modelo fue necesario fijar los valores de las variables operativas en los óptimos obtenidos para el diseño inicial y se plantearon dos esquemas, uno en condiciones de alimentación sin presión diferencial con  $P^E=5$  atm y otro en condiciones de presión diferencial, con  $P^A=1$  y  $P^C=5$ . Se obtuvieron notables mejoras tanto en potencia como en energía específica como se puede apreciar en la Figura 6.9, con respecto al diseño inicial fijo. Es necesario aclarar que se obtienen diferentes valores óptimos no acotados de porosidad, y de la fracción de sólidos relativa, para cada valor de densidad de corriente. Para el caso de la porosidad de la GDL del cátodo la variación es mínima para los distintos valores de corriente y los dos esquemas de optimización considerados, obteniendo un promedio de los valores óptimos de  $\varepsilon_s^C = 0.460$  y  $\varepsilon_p^C = 0.540$ . Mientras que, para la GDL del ánodo los diseños de celda obtenidos

presentan una mayor variación en función de la corriente, pero la tendencia general en todos los casos es un aumento de la porosidad y una consecuente disminución de la fracción de sólidos. Todos estos resultados se muestran en la Figura 6.11.a.

Valores más altos de porosidad dan lugar a una reducción de la fracción sólida de la fase conductora de la GDL, provocando una contribución negativa sobre la conducción de electrones. Por tanto, existe un umbral para el incremento de porosidad dado por la restricción impuesta por el incremento en las caídas de potencial de la fase conductora sólida del GDL. La caída de potencial de la fase conductora sólida del material de la GDL crece exponencialmente con el incremento de la densidad de corriente operativa, como se muestra en la Figura 6.11.b

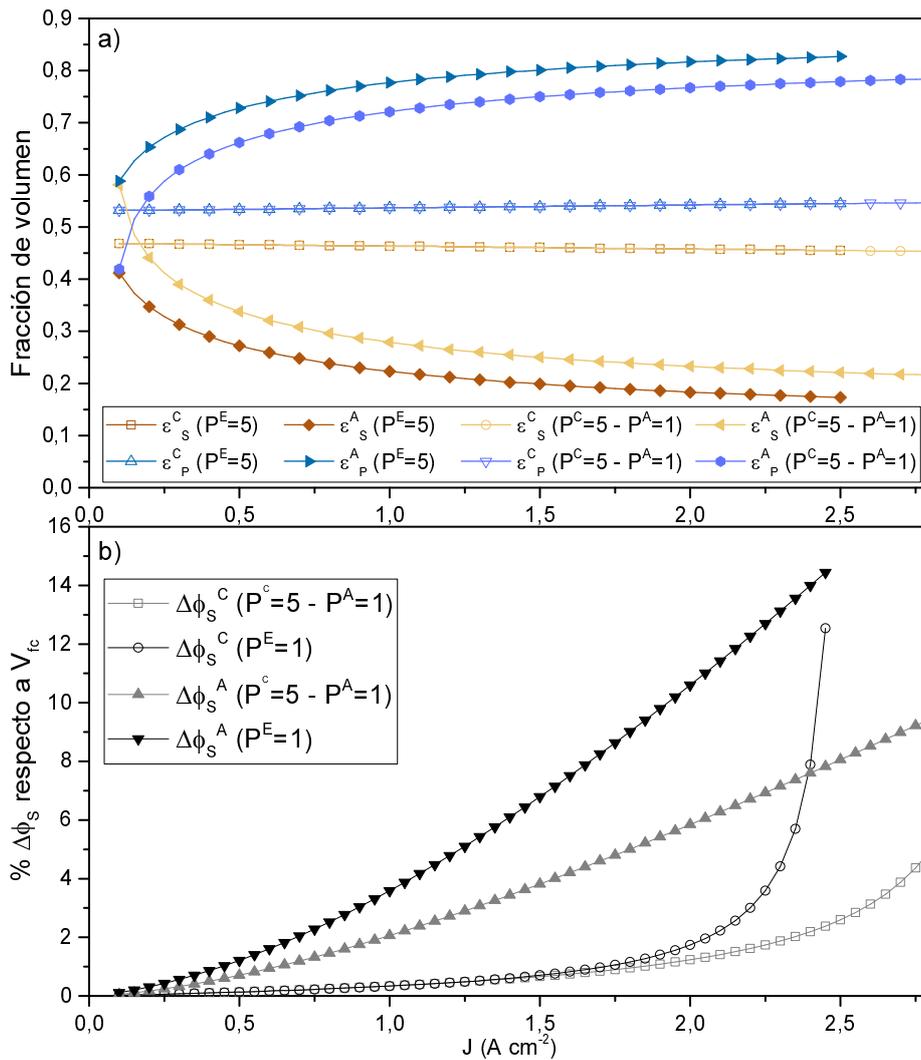


Figura 6.11 a) Valores óptimos de porosidad y fracciones sólidas, con y sin presión diferencial. b) Porcentaje de las caídas de potencial en fase sólida de la GDL de ambos electrodos referido al voltaje de la celda para los diseños óptimos, en función de la densidad de corriente de operación

En esta sección se demuestra la efectividad del modelo para ser incorporado en un esquema de optimización. Si bien no se puede garantizar la optimalidad global de los resultados debido a la elevada no linealidad del modelo, se pudo verificar que con la correcta inicialización converge adecuadamente, ya que a medida que aumentan los grados de libertad (variables optimizadas simultáneamente) la función objetivo mejora (Fig. 6.9-a).

## 6.5. Conclusiones

En este trabajo se desarrolla un modelo matemático de celda de combustible PEM basado en un sistema de ecuaciones algebraicas, tal que, para el caso de los fenómenos que en la teoría se modelan mediante ecuaciones diferenciales se aplica una técnica de discretización integral. No se ha encontrado en la bibliografía un modelo obtenido con el enfoque como el que se presenta en este trabajo. Se consideran los principales fenómenos de transporte de gases, es decir mediante flujos molares colineales y difusivos. Además, se considera la posibilidad de condensación de agua líquida en los electrodos en función de las condiciones operativas de presión y temperatura. Y se calcula el flujo neto de agua líquida en la membrana considerando un componente debido arrastre electroosmótico y otro por difusión. Todos los compartimientos se conectan mediante la definición de balances de masa en cada elemento de discretización.

El modelo es validado con datos experimentales de la bibliografía y con simulaciones de otros modelos, estableciendo los mismos parámetros de entrada, y se demuestra que el mismo ajusta de forma precisa y reproduce los valores de las variables de estudio.

Además, se presentó un estudio de optimización de variables operativas y de variables de diseño con el objetivo de maximizar la potencia por unidad de masa de combustible alimentado (Energía entregada por mol de  $H_2$  alimentado). Respecto a la optimización de las variables operativas el modelo desarrollado dio como resultado que para todo el rango de densidades de corriente evaluado se debe trabajar con humedad relativa del 100% en las alimentaciones de ambos electrodos; alimentación estequiométrica del lado del ánodo ( $v^A=1$ ) y bajo condición de alimentación infinita en el lado del cátodo ( $v^C=1000$ ); y respecto a las presiones de alimentación se pueden distinguir dos intervalos de densidades de corrientes operativa: para densidades de corrientes menores que la correspondiente a la potencia máxima, es conveniente que el sistema trabaje sin

presión diferencial entre ánodo y cátodo; para densidades de corrientes mayores que la correspondiente a la potencia máxima, es conveniente aplicar una presión diferencial para aumentar la potencia máxima entregada. En relación a la optimización de variables de diseño, se obtuvieron los valores óptimos de porosidades y sus correspondientes fracciones de sólidos para las GDLs de ánodo y cátodo para un amplio rango de densidades de corriente. De esta forma, las porosidades óptimas obtenidas para el lado del cátodo son  $\varepsilon_s^C = 0.460$  y  $\varepsilon_p^C = 0.540$  y se mantienen aproximadamente constantes en todo el rango de densidades de corriente estudiadas. Por otro lado, se obtuvieron los perfiles de porosidades óptimas, y sus correspondientes fracciones de sólidos, en función de la densidad de corriente para el lado del ánodo. Demostrando así, que las porosidades óptimas de la GDL del lado del ánodo dependen del régimen de potencias de la aplicación final que se le dará a la PEMFC. Permitiendo así definir el tipo de GDL que se debe implementar para una determinada aplicación final.

Como resultado final, se obtiene un modelo simple y preciso que se puede aplicar eficientemente a esquemas de optimización y además integrar con otros modelos para el diseño de sistemas de energía basados en la combinación de varios dispositivos tecnológicos, como baterías y/o almacenamiento de hidrógeno.

## 6.6. Bibliografía

- [1] S. Karellas and N. Tzouganatos, "Comparison of the performance of compressed-air and hydrogen energy storage systems: Karpathos island case study," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 865–882, 2014.
- [2] R. Cozzolino, L. Tribioli, and G. Bella, "Power management of a hybrid renewable system for artificial islands: A case study," *Energy*, vol. 106, pp. 774–789, 2016.
- [3] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, "A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 9, p. 2477, 1992.
- [4] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, p. 2334, 1991.

- [5] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 15, pp. 6040–6044, 1991.
- [6] G. Zhang and K. Jiao, "Multi-phase models for water and thermal management of proton exchange membrane fuel cell: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 391, pp. 120–133, 2018.
- [7] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte," *AIChE J.*, vol. 37, no. 8, pp. 1151–1163, 1991.
- [8] B. R. Schlöcl, "Membrane Permeation in Systems far from Equilibrium," *Berichte der Bunsengesellschaft*, vol. 4, pp. 400–414, 1965.
- [9] N. Djilali, "Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Challenges and opportunities," *Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 269–280, 2007.
- [10] J. J. Baschuk and X. Li, "Modeling of ion and water transport in the polymer electrolyte membrane of PEM fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5095–5103, 2010.
- [11] J. J. Baschuk and X. Li, "Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding," *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1, pp. 181–196, 2000.
- [12] A. Rowe and X. Li, "Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 82–96, 2001.
- [13] T. F. Fuller and J. Newman, "Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 5, p. 1218, 1993.
- [14] T. V. Nguyen and R. E. White, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 8, p. 2178, 1993.
- [15] S. Um, C.-Y. Wang, and K. S. Chen, "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 12, p. 4485, 2000.
- [16] B. Tavakoli and R. Roshandel, "The effect of fuel cell operational conditions on the water content distribution in the polymer electrolyte membrane," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 3319–3331, 2011.
- [17] S. H. Ge and B. L. Yi, "A mathematical model for PEMFC in different flow modes," *J.*

## Capítulo 6

*Power Sources*, vol. 124, no. 1, pp. 1–11, 2003.

- [18] B. P. M. Rajani and A. K. Kolar, “A model for a vertical planar air breathing PEM fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 164, no. 1, pp. 210–221, 2007.
- [19] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D. J. Nelson, and M. R. Von Spakovsky, “A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport,” *J. Power Sources*, vol. 128, no. 2, pp. 173–184, 2004.
- [20] T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang, and R. Datta, “Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 9, p. 3242, 2000.

## Capítulo 7

### Conclusiones finales y trabajos futuros

#### 7.1. Conclusiones generales

En este capítulo se resumen las principales conclusiones obtenidas como resultado del trabajo realizado y se presentan las líneas de trabajo a conformar en nuestro grupo de investigación con el objetivo de potenciar el avance de la asignatura.

Con respecto al modelo analítico desarrollado para la GDL del lado del cátodo que considera flujo molar colineal y difusión de las especies involucradas, los resultados son prometedores. A través del cálculo del modelo analítico, se encontraron dos regímenes diferentes para el transporte de masas dentro del GDL: la región seca en la que  $y_{H_2O} < y_{sat}$ , y la región húmeda donde  $y_{H_2O} = y_{sat}$ . Este es un enfoque basado en el equilibrio termodinámico. Se obtiene así una ecuación analítica para el flujo molar colineal en fase gaseosa para cada región. En estas ecuaciones, el flujo molar colineal de la fase gaseosa depende de las fracciones molares de la especie, pero para valores de las fracciones molares en el rango de la ventana operativa, los flujos molar colineales cambian menos del 3% y se puede suponer constante. Con esta simplificación, se arriba a una expresión analítica para la fracción molar de la especie en la GDL para un flujo molar colineal constante en fase gaseosa en cada región.

Con base en este enfoque, se encontró una inversión en la dirección del flujo molar colineal de la fase gaseosa en la GDL, y este es un hecho singular en la comprensión del transporte de materia de la PEMFC. Además, este modelo analítico permite predicciones a priori del flujo molar colineal de la fase gaseosa considerando los datos de entrada de la fracción molar  $y_i = y_i^{ch}$ .

El porcentaje del espesor de la GDL con agua líquida se determina a través de la posición del límite entre ambas regiones dentro del GDL. Conocer esto permite modificar convenientemente el coeficiente de difusión de gas de forma de considerar la reducción de la fracción de huecos producida por la ocupación de agua líquida. Además, la fracción molar de especies, el flujo molar colineal de especies y el flujo difusivo de especies pueden ser determinados fácilmente a través del modelo analítico desarrollado en este trabajo para todo el rango operativo de densidades de corriente y humedades relativas. Otra conclusión importante de este modelo analítico es el hecho de que los flujos molares colineales y difusivos en GDL no son independientes entre sí. Además, con respecto a la magnitud de ambos tipos de flujos considerados, en este trabajo se muestra que los valores de los flujos molares colineales de la fase gaseosa son del mismo orden que los flujos difusivos de oxígeno para todo el rango en estudio (ver figuras 2.5 en el capítulo 2). Por lo tanto, los flujos molares colineales de la fase gaseosa juegan un papel importante en el transporte de masa de la GDL. Además, el flujo de oxígeno molar neto es una combinación resultante de flujo de oxígeno molar colineal y flujo de oxígeno difusivo. Por lo tanto, los flujos molares colineales de la fase gaseosa no son despreciables para el transporte de masa dentro del GDL y se pueden calcular mediante el modelo analítico desarrollado.

Además, este modelo analítico permite evaluar el análisis de sensibilidad para todas las variables y parámetros involucrados con impacto en una determinada variable de interés (por ejemplo, la densidad de corriente) y establecer el orden de relevancia de las mismas. Es una forma confiable y fácil de utilizar el modelo analítico como método predictivo, que además ofrece bajos costos computacionales.

Se desarrolló un modelo 1-D discretizado simple para el lado del cátodo de una PEMFC que contabiliza el transporte de materia del sistema y la cinética de las reacciones electroquímicas involucradas de manera simple. Los parámetros

cinéticos y la resistencia óhmica del PEMFC se ajustaron mediante la optimización utilizando datos experimentales de la curva de polarización de una celda individual a partir de datos del instituto ZSW. La forma de la curva de polarización para el régimen de baja densidad de corriente mostró una fuerte dependencia con el parámetro cinético determinado.

Se debe considerar el impacto de las costillas en el desempeño de un PEMFC para obtener resultados reales. Por lo tanto, se consideraron las costillas para el modelo 1-D discretizado a través de un supuesto de ingeniería que dio lugar a un menor costo computacional del modelo. De esta forma, se consideraron los efectos de las costillas asumiendo una reducción del área efectiva.

Los resultados del modelo analítico desarrollado se compararon con el del modelo 1-D discretizado, mostrando errores relativos menores al 5% para la predicción del porcentaje de la GDL con agua líquida para todo el rango operativo de densidades de corriente y humedad relativa. Teniendo en cuenta todas las simplificaciones realizadas en el desarrollo del modelo analítico, los resultados mostraron un ajuste preciso validando las soluciones analíticas obtenidas.

El modelo 1-D discretizado desarrollado demostró ser simple y robusto con respecto a los resultados obtenidos. Además, el modelo desarrollado muestra un costo computacional muy bajo, con tiempos de CPU para ejecutar los cálculos menores de 1 segundo en una computadora de escritorio estándar.

Otro aporte relevante de este trabajo es el desarrollo del modelo de caracterización para representar la GDL de una PEM-FC como una red de tubos de cono circular recto truncado interconectados. Con la implementación de este modelo de caracterización que solo necesita los datos del experimento de Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP) del medio poroso, cualquier GDL puede modelarse como una Red de Tubos Cónicos (CTN). Se obtiene un conjunto simplificado de un número mínimo de radios característicos de tubos (14 para el GDL evaluado en este trabajo) recurriendo a la optimización para

describir con precisión la distribución del volumen acumulado para la GDL completa. La distribución del volumen acumulado de los datos experimentales MIP se reproduce modelando la GDL como un CTN con un error relativo mínimo aceptablemente bajo (inferior al 6,5% para el GDL evaluado) para el rango completo de radio del tubo del material.

Además, la GDL se puede dividir en las subregiones MPL y Substrato considerando el espesor de la subregión Substrato como un porcentaje del espesor total de GDL (60% para la GDL evaluada). Esto se calcula simplemente considerando la porosidad constante y utilizando el espesor de una subregión a partir de una medición óptica experimental. La fracción de volumen hueco para el sustrato y la MPL se calculan como una fracción del volumen hueco total para la GDL. Además, se obtiene un CTN específico para cada subregión, y el número de tubos en cada CTN. Por tanto, se caracterizan la MPL y el Substrato como CTN independientes.

Otra contribución significativa es el desarrollo de un modelo simplificado de retención de agua líquida sobre la base del modelo de caracterización desarrollado. Este modelo se desarrolla considerando el balance de fuerzas para el flujo de líquido y gas contabilizando el Efecto de Bombeo Capilar (CPE) que tiene lugar cuando existe una fase líquida en un tubo cónico divergente o convergente. En este trabajo se muestra que el movimiento del agua líquida dentro del GDL es generado por el CPE. Además, se considera una fuerza impulsora para el flujo de agua líquida que tiene en cuenta el gradiente de presión de la fase gaseosa, la caída de presión por fricción y el gradiente de presión capilar. Para el caso de la fase gaseosa, la fuerza impulsora tiene en cuenta el gradiente de presión de la fase gaseosa y la caída de presión por fricción.

Mediante la implementación de este modelo en el lado del cátodo, se encontró una influencia insignificante del flujo convectivo de la fase gaseosa sobre la retención de líquido. Siendo esto válido para un rango operacional de

0.1 a 3 ( $\text{Acm}^{-2}$ ) de una PEM-FC, como se muestra en este trabajo. Por lo tanto, se puede determinar una ley de correspondencia entre el flujo de agua líquida y la retención de líquido en el GDL. Además, la retención de líquido en función del flujo de agua líquida podría ajustarse con las funciones de tipo de Richard. Además, se obtuvieron valores significativamente más altos de retención de líquido en la MPL que en el sustrato.

En relación a la caída de presión en la fase gaseosa dentro de la GDL, es relevante desde el punto de vista del diseño contar con un modelo fenomenológico simple para evaluar y comprender el mapa de presiones. Además, se encontró una contribución insignificante del Sustrato sobre la caída de presión total del GDL en función de las velocidades superficiales netas de las fases líquida y gaseosa. Para el rango operativo evaluado de la PEMFC, se obtuvieron caídas de presión de dos órdenes de magnitud más bajas para el Sustrato que para la subregión de la MPL. Además, en la MPL se obtuvo un comportamiento no lineal de la caída de presión de la fase gaseosa en función de las velocidades superficiales netas de las fases líquida y gaseosa. También se encontró una correspondencia entre los valores más altos de retención de agua líquida y los valores más altos de caída de presión en fase gaseosa.

Una contribución adicional consiste en el estudio del comportamiento y distribución del agua líquida dentro de la GDL. Se demostró que el efecto de bombeo capilar (CPE) gobierna los flujos de agua líquida ( $0 < \Delta P_g < \Delta P_{j,jj}^c$  se satisface para el rango operativo), permitiendo que el agua líquida neta fluya desde la membrana hacia el canal con un flujo de agua líquida de recirculación en la dirección opuesta. Como resultado del modelo, el agua líquida puede fluir a través de los tubos convergentes dentro de la subregión del Sustrato y a través de los tubos divergentes en la subregión de la MPL. Además, dentro de la subregión de la MPL ( $\theta > 90^\circ$ ), el flujo de agua líquida se dirige hacia la interface canal-GDL cuando  $\frac{r_l^t}{r_f^t} > 1$  se satisface en el CTN; mientras que el agua

líquida fluye hacia la interface membrana-GDL cuando  $\frac{r_j^t}{r_j^f} < 1$  se satisface en el CTN.

En relación al proceso de llenado de agua líquida de la fracción hueca de la GDL, se consideró la distribución de agua líquida en el CTN regida por la mínima pérdida de energía por fricción en los tubos. Así, el proceso de llenado de agua de los tubos del CTN cuando la densidad de corriente aumenta comienza con los tubos donde  $\Delta P_{jj}^f$  es mínimo, y la relación  $\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_j'}$  impone la ley del proceso de llenado de agua líquida.

Considerando todos los modelos desarrollados previamente en este trabajo, se desarrolla un modelo matemático de la celda de combustible PEM completa basado en un sistema de ecuaciones algebraicas, con un enfoque de técnica de discretización de balance integral para los fenómenos que ocurren, en lugar de ecuaciones diferenciales. Este enfoque de modelado particular se implementó durante el trabajo completo y no se ha encontrado en la bibliografía. A través de este enfoque de modelado, se obtienen un menor costo computacional y modelos confiables, simples y robustos.

Se consideran los fenómenos de transporte de la fase gas, a través de flujos molares colineales y difusivos. Además, se tiene en cuenta la condensación / evaporación del agua líquida dentro del GDL dependiendo de las condiciones termodinámicas locales.

Además, se desarrolla un modelo 1-D discretizado para el agua líquida en la membrana, basado en el enfoque mencionado anteriormente. El modelo de membrana desarrollado considera dos fenómenos simultáneamente para el flujo de líquido: arrastre electro-osmótico y difusión. El modelo completo de pila de combustible PEM está validado con datos experimentales de la bibliografía y con resultados de otros modelos. En todos los casos evaluados el modelo ajusta con precisión las variables en estudio.

Además, se evalúa la optimización de las variables operativas y de diseño con el objetivo de maximizar la Energía suministrada por mol de alimentación de H<sub>2</sub>. Las variables operativas óptimas obtenidas son: 100% de humedad relativa en las entradas de ambos electrodos; alimentación estequiométrica en el lado del ánodo ( $v^A=1$ ) y en condiciones de alimentación infinita en el lado del cátodo ( $v^C=1000$ ); y en el caso de las presiones de entrada de gas, se encuentran dos modos operativos diferentes para aumentar la potencia máxima entregada: A) Sin presión diferencial entre ánodo y cátodo, cuando la densidad de corriente es menor que la correspondiente a la potencia máxima; B) Con presión diferencial, cuando las densidades de corriente están por encima de este punto. Por otro lado, en el caso de las variables de diseño óptimas se obtienen porosidades óptimas para el lado del cátodo de  $\varepsilon_s^C = 0.460$  y  $\varepsilon_p^C = 0.540$ . Mientras que, para el lado del ánodo, se obtienen perfiles de porosidad óptimos en función de la densidad de corriente.

## 7.2. Trabajos futuros

Como resultado del trabajo de tesis, existen varias líneas de investigación posibles, algunas de ellas basadas en las mejoras de modelos existentes o desarrollo de nuevos modelos, pero también trabajos experimentales.

En cuanto al modelo analítico con el enfoque desarrollado en este trabajo, un modelo analítico para la pila de combustible completa teniendo en cuenta ánodo, cátodo y membrana es aún una tarea inconclusa. Un estudio analítico profundo del tema mejora el conocimiento y da la posibilidad de realizar las simplificaciones adecuadas sin pérdida de certeza. Como por ejemplo, la consideración de considerar constante flujo total de gas molar colineal realizado en este trabajo en el desarrollo del modelo analítico.

Por otro lado, los resultados obtenidos con el modelo 1-D discretizado proporcionan la base para futuros trabajos con el fin de desarrollar un modelo cinético paramétrico para las reacciones electroquímicas involucradas. Como la

forma de la curva de polarización en un régimen de baja densidad de corriente depende en gran medida de los parámetros cinéticos, es razonable y posible ajustar mediante la optimización de datos experimentales los parámetros cinéticos implicados para una PEMFC determinada. Además, la resistencia óhmica y la resistencia de la membrana de una PEMFC también pueden ser ajustadas mediante optimización utilizando datos experimentales de la curva de polarización.

El modelo 1-D discretizado desarrollado da como resultado un modelo simple, confiable y robusto para el transporte de masas de una PEMFC. Por lo tanto, este modelo es un buen candidato como modelo base para ser utilizado en una combinación de modelos PEMFC individuales interconectados para replicar una pila (Stack) de celdas de combustible. Este es un tema de interés para futuros trabajos del grupo de investigación.

Un avance adicional en el modelado de celda de combustible es el desarrollo de un modelo pseudo-2-D creado a partir de una interconexión adecuada de una serie de módulos de un modelo 1-D discretizado. Un módulo 1-D posterior del modelo de interconexión tomará la corriente del canal de mezcla de gases de salida del predecesor 1-D como fuente de alimentación. Esto se puede replicar para cualquier número de módulo puesto en el modelo. Con tal concepto, también es posible crear un modelo pseudo-3-D considerando así la tercera dirección.

Otro tema relevante para nuestro grupo de investigación es la implementación de la resistencia al transporte de masas introducida por la retención local de agua mediante la modificación del coeficiente de difusión efectivo. La reducción del coeficiente de difusión efectivo a medida que aumenta la saturación del agua líquida puede ayudar a explicar la forma de la curva de polarización en un rango de densidad de corriente alto. Una ley de correspondencia entre el flujo de agua líquida y la retención de líquido en el GDL es posible de ser establecido, como se mostró en este trabajo. Por lo tanto,

se podría desarrollar e implementar un ajuste experimental de los parámetros de las funciones de tipo de Richard, para representar de una manera más simple la retención de líquido en función del flujo de agua líquida.

Además, el modelo simple y riguroso para la PEMFC completa desarrollado en este trabajo se puede aplicar de manera eficiente para el diseño y optimización de celdas combustible PEM y stacks, y también puede ser integrado con otros modelos para el diseño de sistemas energéticos basados en la combinación de varios dispositivos tecnológicos, como baterías y almacenamiento de hidrógeno. Además, esquemas de optimización con diferentes calidades de combustible y composiciones inertes podrían cambiar algunos de los resultados de optimización mostrados en este trabajo y es un tema de interés en nuestro grupo de investigación.

Además, se está aplicando una extensión de estos modelos PEMFC y el know-how generado a un PEMFC de etanol directo que también contempla trabajos experimentales en un banco de pruebas que diseñamos y desarrollamos parcialmente. El PEMFC de etanol directo es un tema desafiante para futuras investigaciones de nuestro grupo.

## Lista de Figuras

1.1	Vista esquemática de una celda de combustible . . . . .	5
1.2	Vista esquemática de un vehículo eléctrico propulsado por celda de combustible . . . . .	10
1.3	Vista esquemática de una celda simple del tipo PEMFC . . . . .	12
1.4	Vista esquemática de una celda en operación . . . . .	13
2.1	Esquematización del volumen de control. Vista en corte del lado del cátodo . . . . .	29
2.2	Perfiles de concentración y direcciones de flujo convectivo a través de GDL para 15% y 70% de humedad relativa en el caudal de alimentación . . . . .	30
2.3	Flujo convectivo de la fase gaseosa en función de la fracción molar de los componentes. a) para el rango completo de las fracciones molares, y en b) para la ventana de valores operacionales de las fracciones molares . . . . .	34
2.4	Porcentaje del espesor de la GDL con agua líquida en función de $J$ y %RH . . . . .	36
2.5	En a) y c), el flujo convectivo normalizado en fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado para ambas regiones se muestran para una densidad de corriente constante ( $J = 1.2 \text{ (A / cm}^2\text{)}$ ), en función de %RH en el canal y la fracción de región seca para tales condiciones ( $L_{dry}/L_{gdl}$ ). En b) y d) se muestra el flujo convectivo normalizado en	

	fase gaseosa y el flujo difusivo de oxígeno normalizado para ambas regiones para un %HR constante en el canal (% HR = 80%), en función de la densidad de corriente y la fracción de región seco para tales condiciones ( $L_{dry}/L_{gd1}$ ) . . . . .	40
3.1	Vista esquemática de la discretización para el lado del cátodo de un PEMFC . . . . .	48
3.2	Curva de polarización para una celda simple. Resultados del modelo y datos experimentales . . . . .	57
3.3	Fracciones molar de especies y flujos difusivos de especies Vs. Distancia desde el canal a la membrana para 1.2 (Acm <sup>-2</sup> ) y 80 %RH . . . . .	58
4.1	Representación de interconexiones de tubos con arcos (líneas rojas) y nodos (círculos azules) . . . . .	64
4.2	Distribución de volumen acumulativo experimental (negro) y modelo de caracterización (rojo) en función del tamaño de poro, escala lineal en (a) y escala logarítmica en (b) . . . . .	68
4.3	Error relativo de la distribución de volumen acumulado para el rango completo de radio del tubo . . . . .	69
5.1	Retención de agua líquida en la MPL y el Sustrato en función de la velocidad superficial de agua en fase líquida y de la velocidad superficial de la fase gaseosa . . . . .	81
5.2	Retención de agua líquida en la MPL y el Sustrato en función de la velocidad superficial de agua en fase líquida . . . . .	82

5.3	Caída de presión de la fase gaseosa en función de las velocidades superficiales de la fase líquida y de la fase gaseosa. a) Grafica de contorno, b) Gráfica 3-D . . . . .	84
5.4	Porcentaje (%) del número de tubos ocupados por fase gaseosa (verde), del líquido que fluye hacia el canal (negro) y del líquido que fluye hacia la membrana (rojo) en función del radio medio del tubo y de la relación de radios extremos. (a) $L_{net}=0.159$ (lpm $m^{-2}$ ) y $G_T=22.606$ (lpm $m^{-2}$ ); (b) $L_{net}=0.159$ (lpm $m^{-2}$ ) y $G_T=85.271$ (lpm $m^{-2}$ ); (c) $L_{net}=0.042$ (lpm $m^{-2}$ ) y $G_T=22.606$ (lpm $m^{-2}$ ); (d) $L_{net}=0.042$ (lpm $m^{-2}$ ) y $G_T=85.271$ (lpm $m^{-2}$ ) . . . . .	85
6.1	Vista esquemática en sección del PEMFC completo. . . . .	97
6.2	Vista esquemática en sección de la discretización del GDL en la dirección a través del plano, incluyendo las variables involucradas por sectores . . . . .	98
6.3	Vista esquemática en sección de la membrana discretizada en la dirección a través del plano, con las principales variables del modelo . . . . .	105
6.4	Perfiles de la hidratación de la membrana para distintos valores de densidad de corriente. El lado izquierdo corresponde a la interface con el cátodo y el lado derecho a la del ánodo . . . . .	116
6.5	Vista esquemática de los perfiles de concentración de una PEMFC considerando solo difusión como mecanismo de transporte . . . . .	118
6.6	a) Voltaje de celda, resistencia de la membrana y b) relación entre el flujo neto de agua y el flujo de protones ( $L_m/N_p$ ) en función de la densidad de	

	corriente corriente para distintos valores de $v^A$ y para un flujo de alimentación de hidrógeno fijo para $J_{\max}=2 \text{ Acm}^{-2}$ . . . . .	119
6.7	Voltaje de celda y resistencia de la membrana en función de la densidad de corriente, para distintos valores de espesor de membrana y $v^A=1$ . . . . .	120
6.8	a) Curva de polarización obtenida con el modelo y datos experimentales tomados de la bibliografía. b) Curva de polarización y contribución de cada una de las caídas de potencial en función de la densidad de corriente . . . . .	122
6.9	a) Valores de la función objetivo (energía por unidades de moles de combustible y de área geométrica de celda) y b) valores de potencia obtenidos en función de la densidad de corriente, para el caso inicial y los casos con alguna variable operativa y/o de diseño optimizada/s . . . . .	124
6.10	Perfiles de caídas de potencial de la membrana y de los sobrepotenciales anódicos y catódicos en función de la corriente, para los casos: $P^A=P^C=5$ ; $P^A=1$ y $P^C=5$ ; y el esquema de optimización $v^E\text{-RH}^E\text{-P}^E$ . . . . .	128
6.11	a) Valores óptimos de porosidad y fracciones sólidas, con y sin presión diferencial. b) Porcentaje de las caídas de potencial en fase sólida de la GDL de ambos electrodos referido al voltaje de la celda para los diseños óptimos, en función de la densidad de corriente de operación . . . . .	130

## Lista de Tablas

1.1	Emisiones de los principales gases contaminantes segregados por sector para la Unión Europea . . . . .	2
1.2	Estrategias sobre el Hidrogeno para la Unión Europea . . . . .	4
1.3	Materiales utilizados por diferentes tipos de Celdas de Combustibles . . . . .	7
1.4	Parámetros de operación de diferentes tipos de Celdas de Combustibles . . . . .	8
1.5	Reacciones electroquímicas en ambos electrodos y reacción global para una PEMFC . . . . .	13
2.1	Parametros y variables fijas utilizadas en el modelo analítico . . . . .	38
2.2	Multiplicadores de Lagrange relativos de variables y parámetros físicos para la maximización de la densidad de corriente . . . . .	41
3.1	Parámetros cinéticos y $R_{ohmic}$ determinados mediante minimización de errores entre el modelo 1-D y los datos experimentales de la curva de polarización . . . . .	56
4.1	$r_j^t$ ( $\mu\text{m}$ ) para la GDL completa . . . . .	69
4.2	Propiedades físicas del material GDL considerado para el CTN . . . . .	70
4.3	$N_{j,j'}^{sub}$ en millones, para cada combinación (j, j') . . . . .	71
4.4	$N_{j,j'}^{mpl}$ en millones, para cada combinación (j, j') . . . . .	71
5.1	$r_j^t$ ( $\mu\text{m}$ ) y $N_{j,j'}^{mpl}$ en millones, para cada combinación (j, j') en la MPL . . . . .	74
5.2	$r_j^t$ ( $\mu\text{m}$ ) y $N_{j,j'}^{sub}$ en millones, para cada combinación (j, j')	

	en el Sustrato. . . . .	75
5.3	Parámetro y propiedades físicas implementadas para el modelo simplificado de flujo de gas y líquido en medios porosos . . . . .	80
6.1	Nomenclatura y especies involucradas en cada región del PEMFC . . . . .	97
6.2	Parámetros cinéticos del modelo 1-D de pila de combustible única . . . . .	111
6.3	Parámetros fisicoquímicos para la validación del modelo de membrana en el modelo 1-D de pila de combustible única . . . . .	114
6.4	Parámetros geométricos y operativos para la validación del modelo de membrana en el modelo 1-D de pila de combustible única . . . . .	115
6.5	Propiedades físicas y parámetros para la validación del modelo 1-D de pila de combustible única frente a datos experimentales . . . . .	121
6.6	Valores iniciales y cotas de las variables sujetas a optimización . . . . .	123

## Publicaciones y Congresos

- “Definition of Operational Regimes for PEMFC through Dimensionless Numbers”. I. Schmidhalter, P.A. Aguirre. “20th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry”. UCA-Buenos Aires, Argentina. 19-22 March 2017.
- “Phenomenological Modelling of GDL in LT\_PEMFC”. I. Schmidhalter, P.A. Aguirre. “20th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry”. UCA-Buenos Aires, Argentina. 19-22 March 2017.
- “Two-phase flow in porous media – Simplified tubes network modeling for GDL in PEM-FC”. I. Schmidhalter, P.A. Aguirre. “AAIQ - X Congreso Argentino de Ingeniería Química CAIQ2019”. . Santa Fe Capital, Argentina. 4-7 Agosto 2019.
- Schmidhalter, I., Aguirre, P. A. “Mass transport in gas diffusion layer for low temperature Polymer Electrolyte Membrane fuel cells”. Journal of Power Sources. In revision, POWER-S-20-05228.
- Schmidhalter, I., Aguirre, P. A. “Gas and Liquid flow in porous media – Simplified tubes network modeling for gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells”. Journal of Power Sources. In revision, POWER-S-20-05319.
- Aimo, C., Schmidhalter, I., Aguirre, P. A. “1-D model of single fuel cell from a phenomenological insight through integral balance”. Journal of Power Sources. In the process of publication.



MINISTERIO DE CIENCIA, TECNOLOGIA E INNOVACION  
**CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y**

## ***Curriculum vitae***

Apellido: SCHMIDHALTER

Nombre: IGNACIO

### DATOS PERSONALES - IDENTIFICACION

Apellido/s: **SCHMIDHALTER**

Nombre: **IGNACIO**

Cantidad hijos: **2**

Sexo: **MASCULINO**

Nacionalidad: **argentina**

Documento tipo: **DNI**

Número de documento **28973662**

País: **Argentina**

Partido: **Las Colonias**

Información

Estado **Casado/a**

Condición de **Nativo**

País emisor

C.U.I.T. /C.U.I.L. : **20289736620**

Provincia: **Santa Fe**

Fecha de **30/04/1982**

### DATOS PERSONALES - DIRECCION RESIDENCIAL

Calle: **San Jeronimo**

País: **Argentina**

Partido/Departamento **La Capital**

Código postal: **3000**

Teléfono **0054-0342-454-3451-**

Fax:

Web: <http://www.ingar.santafe-conicet>.

Información

Nº: **3025** Piso Ofi./Depto:

Provincia: **Santa Fe**

Localidad **Santa Fe**

Casilla

Teléfono celular: **0342154363435**

E-mail: [ischmidhalter@santafe-conicet.gov](mailto:ischmidhalter@santafe-conicet.gov).

### DATOS PERSONALES - LUGAR DE TRABAJO

Institución:

**INSTITUTO DE DESARROLLO Y DISEÑO (INGAR) ; (CONICET - UTN)**

Calle: **Avellaneda**

País: **Argentina**

Partido: **La Capital**

Código **3000**

Teléfono **0054-0342-453-4451-3021**

Fax:

Web: <http://www.ingar.santafe-conicet>.

Nº: **3657** Piso: **2**

Depto/Ofi. **200**

Provincia: **Santa Fe**

Localidad **Santa Fe**

Casilla postal:

Teléfono **0342154363435**

E-mail: [ischmidhalter@santafe-conicet.gov](mailto:ischmidhalter@santafe-conicet.gov).

### EXPERTICIA EN CYT

Resumen:

**Soporte profesional en el área de Ingeniería Química del instituto. Temas específicos: Modelado fenomenológico y trabajos experimentales con Baterías de Litio; Modelado fenomenológico de celdas de combustible tipo PEM, Diseño y optimización de Celdas de combustible, Gestión de agua y de la temperatura, Control de flujos, Efecto de gases contaminantes e inertes; Modelado y optimización de cadenas de producción en plantas multiproductos y multipropósito.**

Áreas de Actuación y Líneas de Investigación:

**2.4 - Ingeniería Química**

**2.4.3 - Otras Ingeniería Química**

**Celdas de Combustible PEM**

Palabras clave

**Modelado de procesos, Celdas de Combustible PEM, Modelado**

Palabras clave **Process modeling, PEM Fuel Cell, Phenomenological modeling**

Clasificación de Capacidades Tecnológicas:

Código	Descripción	Description
004001003	Almacenamiento de energía, baterías	Storage of electricity, batteries
004001004	Transmisión de electricidad	Transmission of electricity
004001005	Transporte y almacenamiento de combustibles líquidos y gases	Transport and storage of gas and liquid fuels
004001006	Transporte y almacenamiento de hidrógeno	Transport and storage of hydrogen
004002001	Generadores, motores eléctricos y convertidores de potencia	Generators, electric engines and power converters
004002002	Intercambiadores de calor	Heat exchangers
004002006	Producción de hidrógeno	Hydrogen production
004002010	Tecnologías de hornos y calderas	Furnace and boiler technologies
004002013	Células de combustible	Fuel cells
004005002	Energía hidroeléctrica	Hydropower
004005005	Biomasa sólida	Solid biomass
004005006	Incineración de residuos	Waste incineration
004005007	Energía eólica	Wind energy
004005008	Conversión de residuos en energía	Waste to energy other
004005011	Biocombustibles líquidos	Liquid biofuels
004005012	Procesos integrados residuos-energía	Integrated waste-energy processes
004006004	Gestión de la energía	Energy management
004006005	Optimización de procesos, utilización de energía residual	Process optimisation, waste heat utilisation
004007003	Micro y nanotecnología relacionada con la energía	Micro- and Nanotechnology related to energy
004008	Eficiencia energética	Energy Efficiency
004010	Biogás y digestión anaeróbica (AD)	Biogas and anaerobic digestion (AD)

<b>FORMACION</b>
------------------

**■ FORMACION ACADEMICA - Nivel Universitario de Posgrado/Doctorado:**

Situación del **Incompleto**  
 Fecha inicio: **03-2015** Fecha egreso:  
 Denominación de la **Doctorado en Energía y Materiales Avanzados**  
 Título: **Doctorado en Energía y Materiales Avanzados - Dr.rer.nat. (Doktor rerum naturalium)**  
 Número de **Res. ME N° 732/14**  
 Instituciones otorgantes del título:  
**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA ; UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
 Título de la tesis : **Phenomenological based models of LT and HT PEM-FC. Including liquid Water management, presence of inert gases and contaminant compounds.**  
 Porcentaje de avance de la **0**  
 Apellido del director/tutor:  
 Nombre del director/tutor:  
 Institución del director/tutor:  
  
 Apellido del codirector/cotutor:  
 Nombre del codirector/cotutor:  
 Institución del codirector/cotutor:  
  
 ¿Realizó su posgrado con una **No**  
 Institucion:  
 Área de **Ingeniería Química**  
 Sub-área de **Otras Ingeniería Química**  
 Especialidad: **Energía y Materiales Avanzados**  
 Información

**■ FORMACION ACADEMICA - Nivel Universitario de Grado:**

Situación del **Completo**  
 Fecha inicio: **03-2000** Fecha egreso: **10-2006**  
 Denominación de la carrera: **Ingeniería Química**  
 Obtención de título intermedio: **No**  
 Denominación del título  
 Título: **Ingeniero Químico**  
 Instituciones otorgantes del título:  
**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA ; UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
 Título de la tesina: % de avance de la  
 Apellido del director/tutor:  
 Nombre del director/tutor:  
 Área de conocimiento: **INGENIERÍAS Y TECNOLOGÍAS**  
 Sub-área de **Ingeniería Química**  
 Especialidad:  
 Información

**■ FORMACION COMPLEMENTARIA - Cursos de posgrado y/o capacit. extracurriculares:**

Situación del **Completo**  
 Fecha inicio: **19/10/2017** Fecha **07/05/2018**

Tipo de curso:

Denominación del **Characterization Techniques for Fuel Cells and Batteries**

Carga **Entre 25 Y 50 horas**

Tipo de certificación

**Certificado de aprobación**

Institución en que realiza o realizó el curso:

**UNIVERSITAT ULM (UNI-ULM)**

Área de **Ingeniería Química**

Sub-área de **Otras Ingeniería Química**

Especialidad: **Técnicas de caracterización de celdas de combustible y baterías.**

Información

**Prof. Dr. Roswitha Zeis, Helmholtz Institute Ulm / Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg**

Situación del **Completo**

Fecha inicio: **28/04/2017**

Fecha

**31/07/2017**

Tipo de curso:

Denominación del **Scientific, Economical, and Environmental Aspects of Energy Economy**

Carga **Hasta 24 horas**

Tipo de certificación

**Certificado de aprobación**

Institución en que realiza o realizó el curso:

**UNIVERSITAT ULM (UNI-ULM)**

Área de **Otras Ingenierías y Tecnologías**

Sub-área de **Otras Ingenierías y Tecnologías**

Especialidad: **Sistema energético alemán enfocado en aspectos económicos**

Información

**Prof. Dr. Münch**

**■ FORMACION COMPLEMENTARIA - Idiomas:**

Idioma: **Alemán**

Nivel de dominio del **Intermedio**

Certificado/s obtenido/s: **Deutsch in Studium und Alltag 3 (GER B1)**

Institución emisora del **Universität Ulm**

Año de obtención del

**2017**

Información

Idioma: **Inglés**

Nivel de dominio del **Intermedio**

Certificado/s obtenido/s: **TOEFL Certificate. Score: 573**

Institución emisora del **ALICANA**

Año de obtención del

**2012**

Información

**■ FORMACION COMPLEMENTARIA - Estancias y pasantías:**

Fecha inicio: **10-2017**Fecha fin: **02-2018**Tipo de tareas: **Formación académica incluyendo la realización de tareas de investigación y**Tema del plan de **Trabajo experimental en el marco del desarrollo de modelos de base**

Actividades realizadas y/o logros alcanzados:

**Formación teórica en el campo de su especialidad, Adquisición de habilidades para conducir trabajos de investigación, Desarrollo de capacidades y/o destrezas para realizar proyectos de investigación, Contactos con otros grupos de investigación, Desarrollo de capacidades experimentales (trabajos en laboratorios), Acceso a fuentes de información especializadas y literatura de frontera, Contribución en la producción de publicaciones científicas, Participación en actividades de capacitación (cursos, talleres, entrenamiento en metodologías específicas)**

Instituciones ejecutoras/financiadoras:

Institución	Ejecuta	% Financia
ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG (ZSW)	Si	5
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET)	No	95

Nombre del **Werner**Apellido: **Tillmetz**

Institución:

Institución
ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG (ZSW)
UNIVERSITAT ULM (UNI-ULM)

Areas de conocimiento:

**Ingeniería Química - Otras Ingeniería Química**Fecha inicio: **04-2017**Fecha fin: **09-2017**Tipo de tareas: **Formación académica incluyendo la realización de tareas de investigación y**Tema del plan de **Trabajo experimental en el marco del desarrollo de modelos de base**

Actividades realizadas y/o logros alcanzados:

**Formación teórica en el campo de su especialidad, Adquisición de habilidades para conducir trabajos de investigación, Desarrollo de capacidades y/o destrezas para realizar proyectos de investigación, Contactos con otros grupos de investigación, Desarrollo de capacidades experimentales (trabajos en laboratorios), Acceso a fuentes de información especializadas y literatura de frontera, Contribución en la producción de publicaciones científicas, Participación en actividades de capacitación (cursos, talleres, entrenamiento en metodologías específicas)**

Instituciones ejecutoras/financiadoras:

Institución	Ejecuta	% Financia
ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG (ZSW)	Si	5
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET)	No	95

Nombre del **Werner**Apellido: **Tillmetz**

Institución:

Institución
ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG (ZSW)
UNIVERSITAT ULM (UNI-ULM)

Areas de conocimiento:

**Ingeniería Química - Otras Ingeniería Química****ANTECEDENTES**

■ **FINANCIAMIENTO CYT - Becas recibidas:**

Fecha inicio: **04-2017**

Fin: **09-2017**

Tipo de beca: **Otro tipo de beca**

Denominación de la beca:

**Beca externa para miembros de la carrera de personal de apoyo**

Tipo de tareas: **Tareas de investigación y desarrollo**

Institución de trabajo del becario:

**ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE-UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG**

Institución financiadora de la Beca:

**CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET)**

Nombre del **Werner**

Apellido del **Tillmetz**

Nombre del CoDirector: **Florian**

Apellido del CoDirector: **Wilhelm**

¿Financia/financió un Post-grado con esta **No**

Descripción:

**Tema: Trabajo experimental en el marco del desarrollo de modelos de base fenomenológica para celdas de combustible tipo PEM de baja temperatura. Resumen de las actividades desarrolladas en el departamento de Celdas de Combustible de la división de Tecnologías de Energía Electroquímica del Centro para la investigación de Energía Solar e Hidrogeno del estado de Baden-Württemberg, en Ulm Alemania. Se lograron avances en el desarrollo de modelos de base fenomenológica de una celda de combustible PEM de baja temperatura. Se comparó y validó el comportamiento de modelos 1-D previamente desarrollados. En conjunto con investigadores del ZSW, considerando la anisotropía del material de la GDL y en la necesidad de contemplar la influencia de los Ribs, se decidió avanzar en el desarrollo de un modelo 2-D de PEM-FC de baja temperatura. Desarrollo de un modelo de hold-up haciendo uso de resultados de porosimetría de mercurio. Análisis del comportamiento y la distribución del agua líquida dentro de la GDL para el cómputo de la fracción hueca del medio poroso disponible para el paso de los gases. Además, se comenzó con el modelado 2-D no isotérmico de PEM-FC de baja temperatura. En el plano experimental además, se determinaron de los coeficientes de permeabilidad in-plane y through-plane haciendo uso del equipo PMI (Porous Materials, Inc. USA), Capillary Flow Porometer CFP-1200AELT1-T2BBCS. Caracterización de celdas de combustible de 25 cm<sup>2</sup>. Se utilizó el banco de prueba modelo G20 de la firma Green Light Innovation. Determinación de curvas de evaporación de agua líquida desde la GDL 25-BC, se definieron alternativas de trabajo con equipo DVS, Surface Measurement Systems Ltd.**

Fecha inicio: **05-2010**

Fin: **06-2012**

Tipo de beca: **Postgrado/Doctorado**

Denominación de la beca:

**Beca ANPCyT**

Tipo de tareas: **Formación académica incluyendo la realización de tareas de investigación y desarrollo**

Institución de trabajo del becario:

**INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLOGICO PARA LA INDUSTRIA QUIMICA (INTEC) ; (CONICET - UNL)**

Institución financiadora de la Beca:

**AGENCIA NACIONAL DE PROMOCION CIENT Y TECNOLOGICA (ANPCYT) ; MINISTERIO DE CIENCIA, TEC. E INNOVACION PRODUCTIVA**

Nombre del **Fernando**

Apellido del **Saita**

Nombre del CoDirector:

Apellido del CoDirector:

¿Financia/financió un Post-grado con esta **Si** Porcentaje de **50%**

## PRODUCCION

### ■ **PUBLICACIONES - Artículos publicados en revistas:**

I. SCHMIDHALTER; R. L. CERRO; M. D. GIAVEDONI; F. A. SAITA. Liquid film drag out in the presence of molecular forces. *PHYSICS OF FLUIDS*. New York: AMER INST PHYSICS. 2013 vol. n°. p - . issn 1070-6631.

### ■ **PUBLICACIONES - Trabajos en eventos c-t publicados:**

I. SCHMIDHALTER; P. A. AGUIRRE. Two-phase flow in porous media ? Simplified tubes network modeling for GDL in PEM-FC. Argentina. Bahía Blanca. 2019. Revista. Otro. Congreso. AAIQ - X Congreso Argentino de Ingeniería Química CAIQ2019. Asociación Argentina de Ingenieros Químicos (AAIQ)

I. SCHMIDHALTER; P. AGUIRRE. Definition of Operational Regimes for PEMFC through Dimensionless Numbers. Suiza. Lausanne. 2017. Libro. Otro. Congreso. 20th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Division 3 Electrochemical Energy Conversion and Storage Division 4 Electrochemical Materials Science ISE Region Argentina

I. SCHMIDHALTER; P. AGUIRRE. Phenomenological Modelling of GDL in LT\_PEMFC. Suiza. Lousanne. 2017. Libro. Otro. Congreso. 20th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry.

### ■ **DESARROLLOS TECNOLOGICOS, ORGANIZACIONALES Y SOCIO-COMUNITARIOS - Desarrollo de productos, procesos productivos y sistemas tecnológicos**

Tipo de **Proceso productivo**

Denominación del desarrollo:

**Diseño y optimización de un proceso de obtención de oleinas por vía enzimática a partir de subproductos de refinación de aceites vegetales a**

Descripción del proyecto:

**Se pretende desarrollar una planta piloto para diseñar y optimizar el proceso productivo incrementando la eficacia en cuanto a la cantidad de oleina generada respecto de la cantidad de enzima consumida, aumentando consecuentemente su rentabilidad y productividad.**

Año de **2018** URL:

Área del conocimiento: **Ingeniería Química**

Sub-área del conocimiento: **Ingeniería de Procesos Químicos**

Campo **Qca., Petroqca. y Carboqca.-Petroquímica**

Especialidad: **Productos oleoquímicos y derivados**

Palabra **OLEINA, RECUPERACION, ENZIMAS, BORRAS**

Autor **Sergio, Mussati, I. Schmidhalter, Aguirre, P. A.**

Función desempeñada en el equipo de **Investigador integrante del** Porcentaje **33**

Desarrollo con **Si**

Posee título con propiedad **No**

Transferencia de la **Si**

Moneda: **Pesos**

Monto total: **200000.00**

Institución	Ejecuta	Evalua	Adopta	Demand	Promuev	% Financ.
INSTITUTO DE DESARROLLO Y DISEÑO (INGAR) ; (CONICET - UTN)	Si	No	No	No	No	
NUTRIX	No	No	No	Si	No	100

Destinatario	Año inicio	Año fin
--------------	------------	---------

Destinatario	Año inicio	Año fin
NUTRIX	2018-01-01	2019-01-01

Tipo de **Proceso productivo**

Denominación del desarrollo:

**Análisis de alternativas e Ingeniería conceptual y básica ampliada para la reducción, re-uso y/o tratamiento in-situ de las aguas residuales de la planta de nitrocelulosa**

Descripción del proyecto:

**El desarrollo del proyecto contempla los siguientes puntos: 1-Diagnóstico de la situación actual de la generación, tratamiento y vertido de las aguas residuales de la FMVM. 2-Estudio de alternativas para la reducción, re-uso y/o tratamiento in-situ (previo a su tratamiento final para vertido a cuerpo receptor) de las aguas residuales generadas en los pabellones D3 y D4 de la planta de nitrocelulosa. 3-Ingeniería conceptual de la alternativa que resulte seleccionada. 4-Ingeniería básica ampliada de la alternativa seleccionada. 5-Estudio de alternativas de tratamiento de las aguas residuales generadas en todo el complejo. Selección de la alternativa más apropiada. Ingeniería básica. 6-Entrega de informe final del proyecto.**

Año de **2019** URL:

Área del conocimiento: **Ingeniería Química**

Sub-área del conocimiento: **Ingeniería de Procesos Químicos**

Campo **Química**

Especialidad: **Producción de Nitrocelulosa**

Palabra **Nitrocelulosa, aguas ácidas residuales, tratamiento de efluentes, recuperación y re-**

Autor **Pio Antonio, Aguirre, Hugo Roque, Andrada, Carlos Daniel, Fischer, Miguel Ceferino,**

Función desempeñada en el equipo de **Director o responsable** Porcentaje **20**

Desarrollo con **Si**

Posee título con propiedad **No**

Transferencia de la **Si**

Moneda: **Pesos** Monto total: **950000.00**

Institución	Ejecuta	Evalua	Adopta	Demand	Promuev	% Financ.
MINISTERIO DE DEFENSA (MINDEF)	No	No	No	Si	No	100
INSTITUTO DE DESARROLLO Y DISEÑO (INGAR) ; (CONICET - UTN)	Si	No	No	No	No	

Destinatario	Año inicio	Año fin
MINISTERIO DE DEFENSA (MINDEF)	2019-01-01	2020-01-01

Tipo de **Proceso productivo**

Denominación del desarrollo:

**Análisis de alternativas e Ingeniería conceptual y básica ampliada para la reducción, re-uso y/o tratamiento de las aguas residuales de la planta química**

Descripción del proyecto:

**El desarrollo del proyecto contempla los siguientes puntos: 1- Diagnóstico de la situación actual de la generación, tratamiento y vertido de las aguas residuales de la Fábrica Militar Río Tercero (FMRT). 2- Estudio de alternativas para la reducción, re-uso y/o tratamiento de las aguas residuales de la FMRT. 3- Ingeniería conceptual de la alternativa que resulte seleccionada. 4- Ingeniería básica ampliada de la alternativa que resulte seleccionada. 5- Análisis de alternativas para el tratamiento de efluentes de todo el complejo de FMRT e ingeniería básica ampliada de la alternativa que resulte seleccionada.**

Año de **2019** URL:

Área del conocimiento: **Ingeniería Química**  
 Sub-área del conocimiento: **Ingeniería de Procesos Químicos**  
 Campo **Química**  
 Especialidad: **Producción de ácido Nítrico y nitrato de amonio**  
 Palabra **ácido Nítrico, nitrato de amonio, efluentes, recuperación y re-uso**  
 Autor **Aguirre Pio Antonio, Andrada Hugo Roque, Fischer Carlos Daniel, Ruiz Carlos Alberto,**  
 Función desempeñada en el equipo de **Técnico integrante del** Porcentaje **20**  
 Desarrollo con **Si**  
 Posee título con propiedad **No**  
 Transferencia de la **Si**  
 Moneda: **Pesos** Monto total: **1000000.00**

Institución	Ejecuta	Evalua	Adopta	Demand	Promuev	% Financ.
INSTITUTO DE DESARROLLO Y DISEÑO (INGAR) ; (CONICET - UTN)	Si	No	No	No	No	
MINISTERIO DE DEFENSA (MINDEF)	No	No	No	Si	No	100

Destinatario	Año inicio	Año fin
MINISTERIO DE DEFENSA (MINDEF)	2019-01-01	2020-01-01

Tipo de **Proceso productivo**

Denominación del desarrollo:

**Optimización de parámetros productivos de la Fábrica de Alimentos Balanceados. Evaluación de estado actual y propuestas para el mejoramiento gradual en el aprovechamiento del equipamiento existente.**

Descripción del proyecto:

**La producción tecnológica se sintetiza en los siguientes puntos: 1. Análisis del proceso de producción actual. Determinación de cuellos de botella. Determinación de soluciones para aumentar capacidad de producción sin modificaciones de formulaciones y de equipos. 2. Analizar datos históricos de venta y producción 3. Definir un período característico de producción que incluya un conjunto representativo de productos. 4. Evaluar, en base a datos de venta y de registros de producción, la capacidad lograda en dicho período. 5. Generar, en base a nuestra propuesta y en forma acordada con la cooperativa, un plan alternativo de producción para un nuevo período representativo. 6. Este plan será ejecutado por la cooperativa durante el período determinado. 7. Análisis de los resultados logrados con este plan. 8. Estimación del aumento de capacidad de producción por comparación del período histórico mencionado en 1 y el período de ensayo mencionado en 3 y 4. Esta estimación se realizará con acuerdo de la cooperativa. 9. Se entrega a la cooperativa un instructivo con la información necesaria para poder generar los planes óptimos de producción.**

Año de **2015** URL:

Área del conocimiento: **Ingeniería Química**

Sub-área del conocimiento: **Ingeniería Química (plantas, productos)**

Campo **Industrial**

Especialidad:

Palabra

Autor **P. Aguirre, I. Schmidhalter**

Función desempeñada en el equipo de Porcentaje **50**

Desarrollo con **Si**

Posee título con propiedad **No**

Transferencia de la **Si**

Moneda: Monto total:

Institución	Ejecuta	Evalua	Adopta	Demand	Promuev	% Financ.
-------------	---------	--------	--------	--------	---------	-----------

Moneda:

Monto total:

Institución	Ejecuta	Evalua	Adopta	Demand	Promuev	% Financ.
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET)	No	No	No	No	No	100

Destinatario	Año inicio	Año fin
Cooperativa Guillermo Lehmann Ltda.	2015-01-01	2016-01-01

■ **SERVICIOS:**

ROBAINA ESTEBAN; I. SCHMIDHALTER; MIGUEL C MUSSATI; ANDRADA HUGO; AGUIRRE, P. A.. Servicio eventual. *Análisis comparativo de ofertas tecnológicas para el tratamiento de aguas residuales de la empresa Noal SA.* 2018-09-01 - 2019-03-01. Asesoramientos, consultorías y asistencias técnicas. Asesorar para la toma de decisiones tecnológicas. Asesor, investigador o consultor individual. Pesos 250000.00. Otros campos.

I. SCHMIDHALTER; U. SEDRAN; E. MIRÓ. Servicio eventual. *Asesoramiento en la formulación de presentaciones ante organismo de promoción de actividades de transferencia de tecnología.* 2015-12-01 - 2016-01-01. Asesoramientos, consultorías y asistencias técnicas. Asesorar para la toma de decisiones tecnológicas. Profesional integrante del equipo y/o área. Pesos 20000.00. Energia-Bioenergia.

**OTROS ANTECEDENTES**