Tesis Doctoral

Modelado Dinámico de Pilas de Combustible en el Contexto del Control Automático

Miguel Ángel Rubio González

Licenciado en CC. Físicas

Universidad Nacional de Educación a Distancia

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Informática

Departamento de Informática y Automática

Madrid, 2008

Departamento Informática y Automática
E.T.S. de Ingeniería Informática

Título de la Tesis Modelado Dinámico de Pilas de Combustible en el Contexto del Control Automático

Autor Miguel Ángel Rubio González

Titulación Licenciado en CC. Físicas
Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED)

Directores Alfonso Urquía Moraleda
Sebastián Dormido Bencomo

A LA MEMORIA DE MI PADRE

Agradecimientos

Quiero agradecer a los directores de esta tesis, los profesores Alfonso Urquía y Sebastián Dormido, la oportunidad que me han brindado al dirigir esta tesis doctoral. Por el apoyo que me han dado desde que comencé mi andadura investigadora y la confianza depositada en mi al recomendarme para formar parte del Departamento al que pertenecen. Por poder contar con ellos siempre que lo he necesitado y encontrar siempre palabras de aliento. Por la oportunidad de realizar una estancia en el ZSW de Ulm, Alemania, uno de los centros punteros en el desarrollo de las pilas de combustible, en Agosto de 2007. Quiero agradecer especialmente al profesor Alfonso Urquía todo el trabajo, paciencia y conocimiento que me ha ofrecido sin reservas, y que han sido un pilar básico para mi trabajo científico. Su capacidad de análisis y síntesis de los problemas son para mi un ejemplo a seguir.

Al profesor Domingo Guinea, por darme la oportunidad de acercarme al mundo de las pilas de combustible y a Eugenio Villanueva por su visión realista de la ciencia.

Al profesor Fernando Morilla por ofrecerme una beca en el Laboratorio de Automática antes de acabar la carrera y que me permitió aproximarme al mundo del modelado y del control.

Al profesor Christoph Hartning y a Robert Kuhn por su apoyo y asesoramiento en el ZSW.

A la profesora Carla Martín por compartir sus conocimientos de Dymola conmigo.

Al profesor Victorino Sanz, por sus consejos, su inglés (le debo 15) y su magnesia.

Al profesor Dictino Chaos por sus valiosas recomendaciones y nuestras discusiones inconclusas sobre la ciencia.

También, tengo que agradecer al resto de mis compañeros del despacho 5.06, a los profesores Gonzalo Farías, David Moreno, Oscar Cambra, y como no, al profesor Hector Vargas por todo su apoyo y por compartir muchos cafés "malos".

A Leandro González, Wilton Agila, Alberto García, Juan Manuel Sánchez, Carlos Rivera, Daniel García, Juan Carlos Lievana y David Martín por compartir una experiencia inolvidable en el I.A.I..

A todos los miembros del Departamento de Informática y Automática de la Escuela de Informática de la UNED, por concederme el contrato de investigación que estoy disfrutando durante estos años y por la estancia realizada en Alemania, y que han permitido realizar la presente tesis.

Quiero expresar mi agradecimiento a las personas que más quiero.

A mi padre Tomás, por todo su amor y por haber despertado en mi la curiosidad por conocer. A mi madre Gloria, por el respeto que me ha tenido, y la confianza y el amor que siempre me ha dado.

A Susana, mi amiga y mi compañera, por su paciencia, por su amor y por haber compartido conmigo tantos buenos y malos momentos.

A mi hermana Gloria María, por su amor y por estar ahí siempre que la he necesitado.

Finalmente, a mis viejos amigos, Álvaro, Daniel, Luis, Óscar y Santiago por todo su apoyo y cariño.

Índice

1 Introducción, Objetivos y Estructura **1**

1.1. Introducción 1

1.2. Objetivos 3

1.3. Estructura 5

1.4. Publicaciones, premios y proyectos 6

1.5. Conclusiones 8

2 Modelado de las Pilas de Combustible **9**

2.1. Introducción 9

2.2. Evolución histórica de las pilas de combustible 9

2.2.1. Pilas de combustible de carbonatos fundidos 11

2.2.2. Pilas de combustible de óxido sólido 13

2.2.3. Pilas de combustible alcalinas 14

2.2.4. Pilas de combustible de ácido fosfórico 16

2.2.5. Pilas de combustible de electrolito polimérico 17

2.3. Pilas de combustible de electrolito polimérico 18

2.4. Pilas de combustible poliméricas de metanol directo 19

2.4.1. Parámetros de funcionamiento y diseño 19

2.4.2. Estudios hidráulicos 21

2.4.3. Crossover de metanol 22

2.4.4. Medición de la concentración de metanol 22
2.5. Pilas de combustible poliméricas de hidrógeno 22
2.5.1. Membrana 23
2.5.2. Capas activas 24
2.5.3. Capas difusoras 25
2.5.4. Placas colectoras 26
2.5.5. Componentes auxiliares 28
2.6. Electroquímica de las pilas de combustible PEM 32
2.7. Técnicas de diagnosis 34
2.7.1. Espectroscopía de impedancia eléctrica 35
2.7.2. Interrupción de corriente 39
2.8. Modelado de pilas de combustible PEM 39
2.8.1. Clasificación estructural 40
2.8.2. Clasificación dimensional 45
2.8.3. Clasificación isotermos/no-isotermos 49
2.8.4. Clasificación estacionario/dinámico 49
2.9. Paradigmas y lenguajes para el modelado de pilas de combustible . 50
2.9.1. El paradigma del modelado basado en bloques 51
2.9.2. El paradigma del modelado físico 51
2.9.3. Conceptos básicos del modelado orientado a objetos 54
2.9.4. El lenguaje de modelado Modelica 56
2.9.5. Diferentes aproximaciones al modelado de pilas de combustible 62
2.10. Conclusiones 64

3 Hipótesis de Modelado de *FuelCell*Lib 67

3.1. Introducción 67
3.2. Fenómenos modelados 68
3.2.1. Fenómenos 68
3.2.2. Especies estudiadas 69
3.3. Hipótesis de modelado 70

3.4. Ecuaciones del modelo 72
3.4.1. Capa difusora 75
3.4.2. Capa catalítica 77
3.4.3. Membrana 81
3.4.4. Hipótesis seleccionables 82
3.5. Conclusiones 85

4 Diseño de *FuelCell*Lib 87

4.1. Introducción 87
4.2. Análisis del sistema por reducción 88
4.3. Arquitectura de *FuelCell*Lib 89
4.4. Conectores 91
4.5. Interfaces 93
4.6. Elementos atómicos 96
4.7. Capas 101
4.8. Modelos de pilas 102
4.9. Modelos de cargas 103
4.10. Modelos de fluidos 105
4.11. Casos de estudio 107
4.12. Obtención de la curva de polarización 109
4.13. Documentación de la librería 110
4.14. Conclusiones 110

5 Aplicación de *FuelCell*Lib al Modelado de Pilas de Combustible. Resultados y Discusión 113

5.1. Introducción 113
5.2. Respuesta a un escalón de carga 114
5.3. Curvas I-V 115
5.4. Arrastre electro-osmótico 118
5.5. Encharcamiento del cátodo 120
5.6. Densidad de corriente 125
5.7. Tiempos de simulación 128

5.8. Conclusiones 129

6 Diseño de *GAPI*Lib 131

6.1. Introducción 131

6.2. GA en la optimización de sistemas 132

6.3. Arquitectura de *GAPI*Lib 135

6.3.1. Inicialización 135

6.3.2. Ciclo de ejecución 137

6.4. Estimación de Parámetros de los Modelos de Pilas de Combustible empleando *GAPI*Lib 139

6.4.1. Ajuste del modelo en el proceso de encharcamiento de una celda PEM 140

6.4.2. Ajuste del modelo a curvas de polarización para celdas PEMFC y DMFC 142

6.4.3. Ajuste del modelo en una secuencia de escalones de carga de una celda PEM 147

6.5. Conclusiones 149

7 Diagnosis de PEMFC usando Modelo de 3er orden 151

7.1. Introducción 151

7.2. Circuito equivalente de la PEMFC 152

7.2.1. Modelado de la impedancia Warburg 153

7.2.2. Modelado de la impedancia de la PEMFC 156

7.3. Respuesta de la PEMFC debida a la CI 157

7.4. Estimación de los parámetros electroquímicos a partir de los datos de CI 160

7.5. Diagnóstico durante el encharcamiento 161

7.5.1. Montaje experimental 161

7.5.2. Resultados experimentales 162

7.6. Respuestas ante escalón e impulso 165

7.7. Acumulación de agua en la celda 166

7.8. Conclusiones 167

8 Diagnosis de PEMFC usando Modelo de 2° orden 169

8.1. Introducción 169

8.2. Procedimiento experimental 171

8.3. Modelado de pilas PEMFC 174

8.4. Estimación de la resistencia de membrana 176

8.5. Selección de las señales de voltaje PRBS 177

8.6. Estimación de los parámetros b, c, e y f 179

8.7. Datos experimentales para el caso de estudio 180

8.8. Resultados y caso de estudio 180

8.9. Señales PRBS 185

8.9.1. Análisis en el caso de 2 señales 186

8.9.2. Análisis en el caso de $N + 1$ señales 187

8.10. Conclusiones 189

9 Conclusiones y Trabajos Futuros 193

9.1. Conclusiones 193

9.2. Trabajos futuros 195

Bibliografía 199

ANEXOS 223

A Tabla de símbolos 223

B Librería *FuelCell*Lib 227

Índice de figuras

1.1. Esquema de la producción de energía eléctrica y química de manera descentralizada 3

2.1. Esquema de cada una de las capas que componen la celda PEM y las especies que intervienen 23
2.2. Señal de excitación aplicada en el proceso de espectroscopía de impedancia eléctrica sobre un punto de funcionamiento de la pila de combustible 35
2.3. Ejemplo de diagrama de Nyquist resultado de una medición de espectroscopía de impedancia eléctrica 36
2.4. Equivalente eléctrico a una impedancia Warburg 37
2.5. Esquema de un circuito equivalente Randles para una celda de combustible PEM 38
2.6. Esquema de un circuito de interrupción de corriente 39
2.7. Coordenadas en la pila de combustible 46

3.1. Tensión en circuito abierto calculada de la Ec. (3.1) (——), de la Ec. (3.2) (- - -) y de la Ec. (3.3) (– - –) 73

4.1. Modelado modular y jerárquico de la pila PEM 89
4.2. Elementos que componen la librería *FuelCell*Lib 91

4.3. Ejemplo de modelado de un fenómeno de transporte 97
4.4. Ejemplo de modelado de un volumen de control 98
4.5. Discretización espacial de una capa 101
4.6. Diagrama del modelo de una pila de tres capas 102
4.7. Representación de la resistencia del componente "T_period" 103
4.8. Esquema de la señal de resistencia generada por el modelo "PRB_Load"104
4.9. Esquema de la señal de resistencia generada por el modelo "Step_Load"104
4.10. Esquema de la señal de resistencia generada por el modelo "PRBS" 105
4.11. Esquema de la señal de presión generada por el modelo "Step_Pressure"106
4.12. Esquema de la señal de presión generada por el modelo "Pressure_PRBS" 107
4.13. Diagrama del caso de estudio "FC2Layer" 107
4.14. Diagrama del caso de estudio "FC3Layer" 108
4.15. Diagrama del caso de estudio "FC2Layer_gas" 109
4.16. Ejemplo de la ayuda de uso de la librería *FuelCell*Lib 110

5.1. Diagrama del modelo empleado para la simulación de la respuesta de la celda ante un escalón de carga 114
5.2. Efecto del parámetro C_{dl} en la respuesta dinámica del voltaje de la celda frente a un escalón de carga. C_{dl}= 0 C (A), 0.5 C (B), 1 C (C), 2 C (D) 115
5.3. Efecto del parámetro b_T en una curva de polarización. b_T= 0.2 mV (A), 0.15 mV (B) 116
5.4. Simulación de la curva de polarización para distintas hipótesis de corriente límite. Corriente límite sin efecto de la presión de oxígeno (A), corriente límite con el efecto de presión de oxígeno (B), sin efecto de corriente límite (C) 117
5.5. Efecto del parámetro p_{O_2} como condición de contorno del cátodo, en una curva de polarización. p_{O_2}= 1 atm (A), 2 atm (B), 3 atm (C)118

5.6. Efecto de la hipótesis de modelado de arrastre electro-osmótico sobre la carga de agua a lo largo de cada una de las tres capas: membrana, 10^{-4}m (1), capa catalítica, 2.5 $\cdot 10^{-5}$m (2) y capa difusora 10^{-3}m (3). Sin arrastre electro-osmótico (A), con arrastre electro-osmótico (B) 119

5.7. Se muestra el efecto de la hipótesis de modelado de arrastre electro-osmótico en el flujo de agua líquida en el centro de la membrana. Sin arrastre electro-osmótico (A), con arrastre electro-osmótico (B) 119

5.8. Esquema del proceso de encharcamiento. Etapa1: fase de hidratación de membrana. Etapa2: fase de encharcamiento del cátodo . . 121

5.9. Efecto del parámetro χ_s en la evolución del fenómeno de encharcamiento. χ_s= 0.08 (A), 0.05 (B), 0.03 (C) $\mathrm{Kg}_{H_2O}\mathrm{Kg}_{solid}^{-1}$ 122

5.10. Efecto del parámetro D_{O_2K} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. D_{O_2K}= 2.8$\cdot 10^{-9}$ (A), 2.8$\cdot 10^{-8}$ (B), 2.8$\cdot 10^{-7}$ (C) $\mathrm{m^2s^{-1}}$ 123

5.11. Efecto del parámetro Ai_{oref} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. Ai_{oref}= 0.5 (A), 0.85 (B), 1 (C), 1.28 (D) A $\mathrm{m^{-3}}$ . . 123

5.12. Efecto del parámetro d_a^{mem} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. d_a^{mem}= 0.5 $\cdot 10^{-4}$ (A), 10^{-4} (B), 1.5$\cdot 10^{-4}$ (C), 2$\cdot 10^{-4}$ (D) m 123

5.13. Efecto del parámetro d_a^{act} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. d_a^{act}= 8 $\cdot 10^{-6}$ (A), 4$\cdot 10^{-6}$ (B), 2$\cdot 10^{-6}$ (C), 1$\cdot 10^{-6}$ (D) m 124

5.14. Efecto del parámetro τ en la evolución del fenómeno de encharcamiento. τ= 7 (A), 5 (B), 3 (C), 1 (D) 125

5.15. Distribución de la carga de agua líquida a lo largo de las tres capas para diferentes densidades de corriente. J_e= 0.119 A$\cdot$cm^{-2} (A), 0.404 A$\cdot$cm^{-2} (B), 0.650 A$\cdot$cm^{-2}(C), 1.643 A$\cdot$cm^{-2} (D) 126

5.16. Evolución dinámica de la carga de agua líquida en cada una de las capas del caso B de la Fig. 5.15 (J_e=0.404 A$\cdot$cm^{-2}), en la membrana (a), capa catalítica (b) y capa difusora (c) 127

5.17. Presión parcial de O_2 a lo largo de la capa catalítica para diferentes densidades de corriente, 0.069 A·cm^{-2} (A), 0.413 A·cm^{-2} (B), 1.744 A·cm^{-2} (C), 2.487 A·cm^{-2} (D) 127

6.1. Esquema del proceso de modelado 132

6.2. a) Estructura de los algoritmos genéticos empleados en *GAPI*Lib; b) Nueva generación obtenida a través del crossover 133

6.3. Librería *GAPI*Lib: a) Funciones; b) Archivos de experimentos, indicando en cada caso las llamadas a funciones 136

6.4. Evolución del voltaje de una celda de PEM sometida a un proceso de encharcamiento. Experimental (-), simulación empleando el modelo de *FuelCell*Lib calibrado (- -) 142

6.5. Ajuste del modelo de celda PEM a los datos experimentales de la curva de polarización. (a) Curva de polarización de celda de combustible PEM, experimental (-), modelo ajustado (- -); (b) Error absoluto entre datos experimentales y la simulación del modelo calibrado 146

6.6. Ajuste del modelo de celda DM a los datos experimentales de la curva de polarización. (a) Curva de polarización de celda de combustible de metanol directo, experimental (-), modelo ajustado (- -); (b) Error absoluto entre datos experimentales y la simulación del modelo calibrado 146

6.7. Detalle del ajuste del modelo de pila PEMFC a los datos experimentales de una secuencia de escalones de carga. Experimental (-), modelo ajustado (- -) 148

7.1. Modelos eléctricos de PEMFC: a) modelo completo; b) modelo simplificado 153

7.2. Modelo eléctrico de una PEMFC con la impedancia Warburg calculada a partir de la Ec. (7.5) 155

7.3. Valor exacto($-$) y aproximado($\times$) de la impedancia de Warburg. Valor absoluto 155

7.4. Montaje experimental para la CI: a) circuito equivalente; b) impedancia DC (Z_T) 157
7.5. Datos experimentales de la tensión de la celda debido a la CI . . . 159
7.6. Simulación de la tensión de la celda debida a la CI y el espectro de impedancia para el conjunto de los parámetros seleccionados. Valor de referencia (Ref.) de los parámetros: $\tau_d = 0.5$ s, $C_{dl} = 0.1$ F, $R_d = 6$ mΩ y $R_p = 4$ mΩ. **a)** $\tau_d = \{1$ s $(-)$, Ref. $(--)$, 0.2 s (...), 0.1 s $(-.-)\}$; **b)** $C_{dl} = \{1$ F (-), 0.5 F $(--)$, 0.2 F (...), Ref. $(-.-)\}$; **c)** $R_d = \{20$ mΩ $(-)$, 10 mΩ $(--)$, Ref. (...), 1 mΩ $(-.-)\}$; y **d)** $R_p = \{20$ mΩ $(-)$, 10 mΩ $(--)$, Ref. (...), 1mΩ $(-.-)\}$ 160
7.7. Resultados completos de los experimentos: a) tensión de la celda; b) corriente de la celda y estimación del agua acumulada 162
7.8. Resultados correspondientes a las secuencias de interrupciones de corriente número 8, 10 y 12: a) medidas y ajuste de los voltajes de la celda; b) espectros de impedancia 163
7.9. Resistencia de difusión (R_d) frente a la cantidad de agua acumulada (χ_{H_2O}). Calculada (×), ajustada al polinomio de 3er-orden $(--)$ 164
7.10. Señales de entrada: a) escalón de interrupción; y b) impulso unitario 165

8.1. Montaje experimental: a) representación esquemática; y b) implementación usando un dispositivo N-MOSFET 172
8.2. Simulación de los cambios en la corriente (ΔI) y en el voltaje (ΔV). La resistencia de la membrana es $R_m \simeq \frac{|\Delta V|}{|\Delta I|}$ 176
8.3. Espectro de frecuencia de las dos señales PRBS descritas en la Tabla 8.1 178
8.4. Corriente de drenador de un MOSFET IRFZ48 conectado a una monocelda PEM tal y como se muestra en el esquema de la Fig. 8.1b. El tiempo de interrupción es inferior a los 10^{-5} s 180

8.5. Respuesta a la señal de voltaje PRBS de alta frecuencia aplicada a la puerta del N-MOSFET: a) corriente y voltaje de la celda; y b) espectro en frecuencia de la corriente y del voltaje de la celda . 181
8.6. Espectro EIS correspondiente a los siguiente flujos de aire: (A) 0.61 ml·min^{-1}, (B) 0.51 ml·min^{-1} y (C) 0.32 ml·min^{-1}; y ajuste a modelo de 3er orden (- -) 182
8.7. Estado del interruptor que controla los cambios en la carga durante el proceso de adquisición (1: cerrado; 0: abierto) 182
8.8. Voltaje de la celda durante la aplicación de la señal PRBS de baja frecuencia, para el estado "A" de encharcamiento: datos simulados (puntos) y valores calculados del modelo de impedancia de 2° orden (línea continua) 183
8.9. Diagramas Nyquist y Bode para los modelos de impedancia de 3er orden (—) y de 2° orden (- -), correspondientes a las tres etapas diferentes en el proceso de encharcamiento 184
8.10. Esquema del rango de frecuencias de dos señales PRBS 186
8.11. Esquema del rango de frecuencias del problema general con N+1 señales PRBS 187
8.12. Número de medidas en función del número de señales PRBS, para el rango de frecuencias de 1 s^{-1} a 1000 s^{-1}, y $L = 1$ 189

1

Introducción, Objetivos y Estructura

1.1 Introducción

En la sociedad actual, los modelos de desarrollo están basados en el consumo desmedido de energía (EEA 2007). Estos modelos se han podido mantener hasta la actualidad debido a la abundancia de combustibles fósiles. Sin embargo, es bien sabido que estos combustibles fósiles son un recurso limitado.

En estos momentos la demanda energética es cada vez mayor (Greene et al. 2003). Se han realizado numerosas estimaciones respecto de la evolución del precio y del consumo de los combustibles fósiles. Por ejemplo, se espera que el modelo de consumo energético del petróleo no podrá mantenerse más allá del año 2050. La previsión más optimista nunca supera el año 2100. Esto es debido a la escalada de precios por la escasez de los recursos.

Estos datos están basados en los datos económicos de oferta y demanda de este tipo de fuentes energéticas, pero otro factor fundamental, que afecta muy seriamente a la sostenibilidad del modelo energético, es el efecto que tiene el consumo masivo de combustibles fósiles sobre el medio ambiente. En particular, sobre la producción de CO_2 (EEA 2008, Solomon et al. 2007), que produce el conocido efecto invernadero y el cambio climático (Solomon et al. 2007).

Ante la gravedad del panorama que se plantea, las entidades con capacidad ejecutiva y los países deben tomar de manera unánime la decisión de realizar un cambio del modelo energético actual, debido a que éste es insostenible.

En la actualidad, se están planteando nuevos modelos energéticos sostenibles. Se están proponiendo modelos basados en las fuentes de energía solar, eólica y de biocombustibles (WBG 2005), incluso se está replanteando el uso de la energía nuclear (Esteban 2002). También, se plantean modelos basados en el hidrógeno (NETL 2008): la llamada economía del hidrógeno o sociedad del hidrógeno.

Empresas que en la actualidad se dedican al aprovechamiento de los recursos fósiles, tales como Shell, están preparándose para este cambio (Koning 2002).

Este modelo está siendo aplicado en Islandia con gran éxito (Skúlason & Bjarnason 2003), si bien, el caso de Islandia es especial debido a sus grandes recursos geotérmicos.

El posible éxito del modelo de la sociedad del hidrógeno reside en la descentralización de la producción de la fuente energética (hidrógeno), y el empleo combinado de fuentes de energía como la solar o la eólica para su obtención (DOE 2005). En la Fig. 1.1 se muestra un esquema de cómo, a través de fuentes renovables de energía (energía solar y eólica), se produce la energía necesaria para cubrir las necesidades de una entidad local, ya sea familiar, vecinal o de las ciudades. El hidrógeno juega un papel fundamental en esta estructura, ya que es un elemento de almacenamiento energético químico, que puede ser empleado para su combustión o para la generación de electricidad.

En los modelos de la sociedad del hidrógeno es preciso el uso de dispositivos que permitan obtener energía eléctrica a partir de la energía química del hidrógeno. Estos dispositivos son llamados *pilas de combustible* (Fuel Cell).

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que son capaces de generar energía eléctrica a partir de energía química. Las pilas de combustible pueden ser empleadas tanto para producir grandes potencias, como plantas de generación, como pequeñas potencias, para la alimentación de pequeños dispositivos electrónicos. Las pilas de combustible de membrana polimérica de hidrógeno se encuentran en un punto intermedio de producción de potencia (10W-100kW).

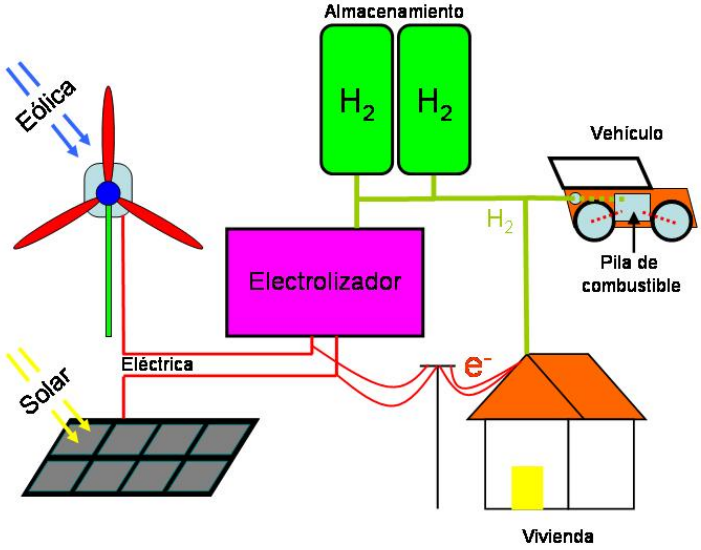


Figura 1.1: Esquema de la producción de energía eléctrica y química de manera descentralizada

Debido a que funcionan a baja temperatura y pueden producir alta densidad de potencia, con gran eficiencia en la conversión energética, son serias candidatas para sustituir a los motores de explosión. Este sistema de generación eléctrica, está considerado como futura fuente de propulsión para los vehículos y como solución para la generación energética en unidades móviles de potencia media-baja.

1.2 Objetivos

A continuación, se describen los objetivos de esta tesis doctoral.

- Con el objetivo de desarrollar un modelo mecanicista (basado en principios básicos físico-químicos) de pila de combustible PEM con pequeño coste computacional, se propondrá un conjunto de ecuaciones e hipótesis que sean capaces de describir el comportamiento de las pilas de combustible PEM. Es deseable que este modelo mantenga un compromiso entre el nivel de descripción de los fenómenos de la pila y el coste computacional de las simulaciones del modelo.

- Un objetivo de esta tesis será desarrollar los modelos de pilas de combustible empleando la metodología de modelado orientado a objetos. Para desarro-

llar estos modelos se pretende emplear un lenguaje de modelado acausal y de orientación a objetos como es el lenguaje Modelica. Los modelos descritos deben ser fácilmente reutilizables, manteniendo una estructura jerárquica y modular de los modelos. Se debe permitir la simulación de modelos en diversos contextos experimentales, simulando fenómenos significativos en el comportamiento de las pilas de combustible PEM.

- Otro objetivo será la realización de simulaciones de los modelos de pila de combustible desarrollados con diferentes configuraciones experimentales. Analizando el efecto sobre las simulaciones de la variación de los parámetros de diseño y de funcionamiento sobre la celda de combustible.

- Otro objetivo será el diseño de una herramienta para la validación de modelos escritos en lenguaje de modelado Modelica, empleando algoritmos genéticos. Esta herramienta, que será completamente escrita en Modelica, debe ser capaz de calibrar parámetros de cualquier modelo escrito en Modelica, sin tener que ser modificados. Esta herramienta se empleará en la identificación de los parámetros de los modelos de pilas de combustible desarrollados previamente a partir de datos experimentales.

- Otro objetivo consiste en la proposición de técnicas de diagnóstico de pila de combustible que puedan ser empleadas en el contexto del control automático. Para cumplir este objetivo se debe proponer un modelo de pila de combustible PEM con bajo coste computacional. Por otro lado, el equipo que sea empleado para esta tarea debe permitir realizar el diagnóstico de la pila sin interferir en su funcionamiento y el sistema que realice el diagnostico debe poder incorporarse a dispositivos portátiles comerciales.

1.3 Estructura

El presente trabajo de tesis se ha estructurado en nueve capítulos. En contenido de cada uno de ellos es el siguiente:

Capítulo 2. En este capítulo se aborda el estado del arte de los campos tratados en esta tesis:

- El desarrollo y fenomenología de las pilas de combustible y en particular las pilas de combustible PEM.
- Métodos de diagnosis en pilas de combustible.
- El modelado de pilas de combustible PEM.
- El modelado de orientación a objetos y lenguajes de modelado.

Capítulo 3. Se muestra el conjunto de fenómenos, hipótesis de modelado y ecuaciones que empleará *FuelCell*Lib para representar los modelos de pila de combustible PEM. Se incluyen un conjunto de hipótesis que describen el mismo fenómeno con diferente nivel de detalle. En el **Anexo A** se presenta la lista de símbolos empleados en la presente tesis.

Capítulo 4. Se muestra como ha sido diseñada la librería *FuelCell*Lib y su estructura, y los componentes que la forman. Los componentes han sido agrupados en paquetes en función de sus características y su nivel de descripción. Se han descrito un conjunto de modelos eléctricos y de fluidos que permiten realizar, junto con los modelos de la celda, gran cantidad de experimentos.

Capítulo 5. Se muestra el uso de modelos de celda de combustible PEM de la librería *FuelCell*Lib para obtener simulaciones en distintos contextos experimentales empleando distintos parámetros de diseño y de funcionamiento. En el **Anexo B** se incluye la documentación de la librería *FuelCell*Lib tal como ha sido generada por Dymola.

Capítulo 6. En este capítulo se presenta *GAPI*Lib como una herramienta de validación de modelos, que permite identificar parámetros del modelo a partir de datos experimentales, empleando algoritmos genéticos. Además, en este capítulo se presenta el uso de la librería *GAPI*Lib para calibrar algunos modelos de *FuelCell*Lib empleando datos experimentales de celdas de combustible PEM de hidrógeno y de metanol directo.

Capítulo 7. Se presenta un modelo de circuito equivalente aplicado al diagnostico del estado de las pilas de combustible a partir de los datos experimentales obtenidos mediante interrupción de corriente. El método descrito se aplica a la diagnosis del proceso de encharcamiento de una celda PEM.

Capítulo 8. Se muestra la continuación del trabajo del capítulo anterior, empleando modelos de menor coste computacional y usando las técnicas de identificación paramétrica para realizar el diagnostico de la pila en funcionamiento con equipos ligeros y baratos, y que permiten ser usados sin interrumpir el funcionamiento de la celda. El método descrito se aplica también en la diagnosis de proceso de encharcamiento de una celda PEM.

Capítulo 9. Se presenta las conclusiones de la presente tesis y los trabajos futuros.

1.4 Publicaciones, premios y proyectos

En esta sección se presentan las publicaciones, premios y proyectos de investigación relacionadas con la presente tesis doctoral.

Publicaciones

El presente trabajo de tesis doctoral ha dado lugar a las publicaciones citadas a continuación.

1. M. A. Rubio, A. Urquia, R. Kuhn y S. Dormido (2008), "Electrochemical parameter estimation in operating proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, Aceptado para publicación.

2. M. A. Rubio, A. Urquia y S. Dormido (2007), "Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption", *Journal of Power Sources*, 171.

3. M. A. Rubio, A. Urquia y S. Dormido (2007), "An approach to the calibration of Modelica models", En: Proceedings de 1st International Workshop on Equation-Based Object-Oriented Languages and Tools, Berlín, Alemania.

4. M. A. Rubio, A. Urquia, L. González, D. Guinea, S. Dormido (2006), "*GAPI*Lib- A Modelica library for model parameter identification using genetic algorithms", En: Proceedings de 5th International Modelica Conference, Viena, Austria.

5. M. A. Rubio (2006):"Identificación de parámetros de modelo empírico de PEMFC y DMFC mediante GA", En: Proceedings del WorkShop Red Nacional de Pilas de Combustible, baterías avanzadas e hidrógeno, CSIC-Universidad, Sevilla, España.

6. A. G. Hombrados, L. Gonzalez, M. A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chimarro, D. Moreno y J. R. Jurado (2005), "Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources*, 151.

7. M. A. Rubio, A. Urquia, L. González, D. Guinea, S. Dormido (2005): "*FuelCell*Lib - A Modelica library for modeling of fuel cells", En: Proceedings de 4th International Modelica Conference, Hamburgo, Alemania.

8. M. A. Rubio, W. Agila, A. G. Hombrados, L. González, E. Villanueva, J. R. Jurado y D. Guinea (2005): "On-line estimation of methanol concentration on DMFC based on cumulative current", En: Proceedings de XXVIII Eurosensors, Roma, Italia.

9. M. A. Rubio, A. Urquia, A. G. Hombrados, W. Agila, L. González, E. Villanueva y D. Guinea (2003): "FuelCell-Lib: Una librería para el modelado orientado a objetos para celda de combustible PEM con Modelica", En: Proceedings de XXV Jornadas de Automática, Ciudad Real, España.

10. M. A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, L. González, S. Ros y D. Guinea (2003): "Carga Electrónica para Pilas de Combustible", En: Proceedings del 2° Workshop de la Red de Pilas de Combustible del CSIC, Benidorm, España.

Premios

La librería *FuelCell*Lib, desarrollada durante el presente trabajo de tesis, ha sido galardonada con los premios siguientes:

1. 2° Premio en el concurso internacional "Best Modelica library award", celebrado con motivo de la 4th International Modelica Conference, Hamburgo, Alemania, 2005.

2. "FuelCell-Lib: Una librería para el modelado orientado a objetos para celda de combustible PEM con Modelica", fue premiada como mejor trabajo en el área temática "MODELADO Y SIMULACIÓN" en las XXV Jornadas de Automática, Ciudad Real, 2004.

Proyectos

Durante la realización de la presente tesis doctoral he participado en el siguiente proyecto de investigación:

- "Herramientas interactivas para el modelado, visualización, simulación y control de sistemas dinámicos", CICYT, DPI 2004-01804, Investigador principal: Prof. Dr. Sebastian Dormido Bencomo.

1.5 Conclusiones

En este capítulo, se han descrito los objetivos, y la estructura de la presente tesis.

2

Modelado de las Pilas de Combustible

2.1 Introducción

En este capítulo se presentan las características del modelado, su capacidad y la aplicación de este al estudio de las pilas de combustible. Se aborda el estado de desarrollo de las pilas de combustible en la actualidad y su evolución histórica. Se muestra el funcionamiento de las pilas de combustible, y en particular las pilas de combustible de membrana polimérica. También, se presentan los modelos más significativos de pila de combustible de membrana polimérica de la literatura. Se muestran los paradigmas y las metodologías del modelado en pilas de combustible empleados por otros autores. Finalmente se muestran las técnicas de diagnosis para el análisis de las pilas de combustible.

2.2 Evolución histórica de las pilas de combustible

La historia de las pilas de combustible es amplia, comienza en 1839 con los primeros estudios de Sir Willian R. Grove de las baterías gaseosas (Grove 1839), continúa en la actualidad con el empleo de pilas de combustible como fuente energética para alimentar automóviles. Sin embargo, su desarrollo ha transitado por periodos en el que se ha mantenido en el olvido, debido a numerosas dificultades técnicas que presentan, y a que su fundamento se ha basado en el aumento de

la eficiencia energética del uso de combustibles, por lo tanto, ha sido un área de interés en periodos de escasez energética. En la actualidad está siendo una de las áreas más activas en el campo de los dispositivos de generación y almacenaje de energía. Las pilas de combustible comienzan su andadura cuando en 1842 Willian R. Grove (Grove 1842) presentó a la comunidad científica lo que llamó ”batería voltaica gaseosa”(gaseous voltaic battery). Este dispositivo consistía en dos electrodos de Platino sumergidos en un electrolito acuoso de ácido sulfúrico, los cuales eran alimentados respectivamente por hidrógeno y oxígeno. Grove conectó eléctricamente cincuenta de estas celdas, generando el potencial suficiente para producir la reacción de electrolisis del agua, produciendo hidrógeno y oxígeno.

Mucho tiempo después, el que sería premio Novel de física, Lord Rayleigh, se interesó por los trabajos de Grove. Rayleigh planteó una nueva versión de la batería gaseosa en 1882 (Rayleigh 1882), mejorando su eficiencia al aumentar la superficie de contacto entre el Platino, los gases reactivos y el electrolito.

En 1889, Ludwig Mond y Carl Langer (Mond & Langer 1889), realizaron un gran avance en el concepto de las baterías gaseosas. Mond y Langer resolvieron el problema asociado a la inmersión de los electrodos en un electrolito líquido, y por lo tanto a la dificultad del acceso de los gases reactivos a los puntos activos. Plantearon un prototipo que permitía retener el electrolito en una matriz sólida no conductora cuya superficie era cubierta por una fina capa de platino u oro. El diseño propuesto por Mond y Langer nos recuerda a diseños de las pilas de combustible planares empleados en la actualidad. Sin embargo, la pila propuesta se degradaba a un ritmo del 10 % por cada hora de funcionamiento.

Casi de manera simultanea, Alder Wright y C. Thomson (Wright & Thompson 1889), realizaron un dispositivo similar al presentado por Mond y Langer, pero en este caso, emplearon una matriz de cerámica no vitrificada para retener el electrolito acuoso de ácido sulfúrico. Además, estudiaron el efecto que se obtenía en el empleo de distintos catalizadores sobre la tensión en circuito abierto, demostrando que el catalizador que obtenía mejores resultados era el platino.

2.2.1 Pilas de combustible de carbonatos fundidos

William Jacques en 1896 (Jacques 1896), consideró la posibilidad de mejorar la conversión energética del carbón que era empleado en las máquinas de vapor, y que obtenían un rendimiento cercano al 10 %. Jacques realizó experimentos para la obtención directa de energía eléctrica a partir de la oxidación del carbón. Realizó prototipos a los que llamó "baterías de carbón", en los que se sumergía material de carbón en un electrolito de hidróxido de potasio, calentado para permanecer en estado fundido. En el seno del electrolito se hacía burbujear aire. El electrolito era albergado en un recipiente de platino, siendo este al mismo tiempo catalizador y electrodo. El resultado de la reacción era ácido carbónico, que envenenaba el electrolito. Los resultados aseguraban rendimientos en la obtención de electricidad mucho más elevados que los obtenidos mediante dinamos en máquinas de vapor. Sin embargo, para el cálculo de la eficiencia, no tubo en cuenta ni la energía del horno empleada para mantener el electrolito fundido, ni el consumo de la bomba de aire del dispositivo. A los trabajos sobre las pilas de combustible de carbón directo de W. Jacques le siguieron los de F. Haber y L. Z. Bruner en 1904 en los que se planteaban el uso de nuevos electrodos y electrolitos. En la misma linea de investigación, empleando distintos tipos de electrodos y electrolitos E. Baur y H. Ehrenberg en 1912 y E. Baur y R. Brunner en 1935. Sin embargo en los trabajos sobre las pilas de combustible de carbón directo cabe destacar a E. Baur y R. Brunner en el empleo de electrolitos sólidos de materiales cerámicos, los cuales facilitaban enormemente el diseño, pero tenían una elevada resistencia interna.

Baur y Preis en 1937 estudiaron la conductividad de numerosos electrolitos, entre ellos algunos basados en circona e yttria, estos fueron los primeros pasos de los electrolitos de las pilas de óxido sólido.

En 1946, Davtyan, basado en los trabajos sobre los electrolitos de Baur y Preis, estudio nuevos electrolitos a la temperatura de funcionamiento de 700 °C, añadiendo a los componentes descritos por estos, algunos carbonatos y óxidos alcalinos, silicatos y tierras raras, mejorando sensiblemente la conductividad iónica.

Los trabajos de Broers en 1958 y posteriormente por Broers y Ketelaar en 1960 en los cuales estudiaban los electrolitos desarrollados por Davtyan, descubrieron que a la temperatura de funcionamiento descrito por este, el electrolito no era sólido, como consideraba Davtyan, sino que tenía una fase fundida y otra sólida . Con esta consideración, decidieron emplear una matriz sólida de óxido de magnesio, que retuviera el electrolito. Realizaron algunos prototipos cuyos materiales se degradaban con el funcionamiento en 72h, empleando aire y gas natural. Uno de los inconvenientes fue la fragilidad de la matriz sólida del óxido de magnesio. Broers y Schenke propusieron el empleo de un electrolito formado por una pasta de los carbonatos descritos anteriormente, a los que se añadía polvo de óxido de magnesio, mejorando la conductividad, no requería una alta pureza del óxido de magnesio y tenía una menor fragilidad.

En el Institute of Gas Technology en los sesenta, se desarrollaron pilas de combustible de carbonatos fundidos basados en los desarrollos de Broers, en los que se usaban electrodos de níquel y plata empleados en baterías. Se emplearon electrolitos de carbonatos fundidos con polvo de óxido de magnesio. Obteniendo una densidad volumétrica de potencia de 23 $W \cdot l^{-1}$. Los modelos pequeños operaron más de 3000 horas sin bajar su rendimiento.

Chambers del Sondes Place Research Institute, en 1961 presentó una pila que producía 35 $W \cdot l^{-1}$ con un rendimiento del 65 % o 95 $W \cdot l^{-1}$ con un rendimiento del 30 % con más de 1500 horas de operación, no se definireron las condiciones de operación.

La Texas Instruments Inc. a principios de los sesenta realizaron un programa para el desarrollo de un dispositivo de generación energética de bajo coste, empleando combustibles baratos, decidiéndose por las pilas de carbonatos fundidos. Después de probar numerosas estructuras, realizaron una pila de 10 celdas, con una densidad superficial de potencia de 32 $mW \cdot cm^{-2}$ a 0.5 V y 600 °C. Esta celda operó ininterrumpidamente durante seis semanas.

En 1962, Sandler de la Westinghouse Electric Corp., empleando un diseño basado en los prototipos de Broers, obtuvo de su pila de combustible 100 $mA \cdot cm^{-2}$

si era alimentada con metano o 135 mA·cm^{-2} si se alimentaba con hidrógeno a 0.7 V. Sin embargo, su pila solo funcionó una semana.

En la actualidad, las pilas de combustible de carbonato fundido (Molten carbonate fuel cell, MCFC) se emplean como plantas de generación para potencias elevadas, en sistemas de ciclo combinados de generación, (del orden de los MW), como el modelo HotModule de UTM (Bischoff 2006). El electrolito está usualmente formado por carbonatos alcalinos retenidos en una matriz de $LiAlO_2$, donde el ión móvil es el CO_3^{2-}. Este tipo de pilas emplean Ni como catalizador debido a su elevada temperatura de funcionamiento, permitiendo el reformado interno de gas natural.

2.2.2 Pilas de combustible de óxido sólido

En 1899 Wilhelm Nernst desarrolló un grupo de conductores de alta temperatura en el desarrollo de filamentos para lamparas de incandescencia, que a diferencia de los metales su conductividad no decrementara cuando aumentaba la temperatura. Estos materiales fueron óxidos de circonio, itrio y torio con tierras raras, que eran capaces de soportar mayores temperaturas y una elevada conductividad.

Los trabajos en el empleo de sólidos cerámicos de Nernst inspiraron a Baur en el desarrollo de las primeras pilas de combustible de óxido sólido. E. Baur y H. Preis emplearon un electrolito de circonia con un bajo porcentaje de óxido de calcio, la cual presentaba a temperaturas que rondaban los 1000 °C una baja resistividad. Desarrollaron un prototipo con 60 % de circona,el 20 % de silicato de litio, el 10 % de itria y 10 % de magnesia sinterizada para dar consistencia al electrolito, la pila funcionaba a 1050 °C, obteniendo 10 W·l^{-1}. Sin embargo estos electrolitos eran excesivamente caros para la realización práctica.

La Westinghouse Research Laboratories en 1962 realizó pilas de combustible con electrolito de circona, itria y óxido de calcio, estudiando el efecto en las proporciones de itria y óxido de calcio más adecuado para dopar la circona, ya que se debía encontrar un compromiso entre la menor degradación asociada al óxido de calcio y a la mayor conductividad de la itria. Probadas en condiciones para ser empleadas como fuentes de energía espaciales, se realizaron electrolitos

de Circona, con el 15 % de óxido de calcio y el 10 % de Itria, obteniendo una densidad de potencia de 47 mA·cm^{-2} y una temperatura de funcionamiento de 1000 °C durante 453 horas.

La General Electric Company en 1963 diseñó una pila de óxido sólido que arrancaba y se mantenía de forma autónoma. La celda operaba a 1093 °C y su electrolito estaba formado por circona dopada con óxido de calcio. El oxígeno o el aire burbujeaba en el cátodo, formado por plata fundida, mantenida en un recipiente de circona. Se alcanzaron densidades superficiales de corriente de hasta 161 mA·cm^{-2} a una tensión de 0.7 V. Estas pilas eran alimentadas directamente con gas natural y funcionaron ininterrumpidamente, sin deteriorarse, 3000 horas.

En la actualidad, las pilas de combustible de óxido sólido (Solid oxide fuel cell, SOFC), permiten el empleo en rangos amplios de potencia, desde pocos KW, como las empleadas en vehículos de BMW (Lamp et al. 2003), hasta plantas de generación de ciclos combinados de varios MW (SIEMENS 2007), el ion móvil que es transportado en el electrolito es O^{2-}, el electrolito son cerámicas conductoras, usualmente formado por circonia ZrO_2 estabilizada con yttria Y_2O_3, este tipo de pilas emplean perovsquitas como catalizadores. Debido a las elevadas temperaturas de funcionamiento de esta tecnología, permite el reformado interno de gas natural y reacciones *water-gas shift* (WGS), con la que se obtiene H_2 a través de vapor de agua y CO_2 combinado con CO, eliminando gran parte del monóxido de carbono, subproducto del proceso de reformado.

2.2.3 Pilas de combustible alcalinas

Durante los primeros desarrollos de las pilas de carbón directo (Jacques 1896), se emplearon electrolitos alcalinos, que fueron desestimados ya que se degradaban rápidamente. Sin embargo, se observó que si se alimentaba la pila con hidrógeno, estos electrolitos daban buenos resultados. Esto decidió a Francis T. Bacon a realizar en 1932 sus primeros estudios (Bacon 1960*b*), empleando electrolitos de hidróxido de sodio, realizando un diseño similar al planteado por Grove con su batería gaseosa, pero en este caso empleando catalizadores como el níquel. Se pudieron emplear catalizadores baratos no precisando el uso de metales nobles

ya que el electrolito no era tan corrosivo como los electrolitos ácidos. En 1949 (Bacon 1960*a*) realizó un pila de combustible en la que mejoraba sustancialmente la limitación de transporte de masa, aumentando la presión de oxígeno, hasta 41 atm y realizando electrodos de níquel porosos con espesor de 4mm. Obteniendo 230 mA·cm^{-2} a 0.8 V, empleando una presión de oxígeno de 27 atm a 200°C de temperatura de funcionamiento. En 1956 se realizó el primer montaje comercial de una pila de combustible. Consistía en una pila de 40 celdas, obteniendo 240 A a 24 V con una presión de 41 atm. Sin embrago, existían problemas asociados pequeña variación de presión (+-0.27 atm) que permitía entre las celdas.

Un gran gran avance fue el alcanzado por E. W. Justi y colaboradores (Justi & Winsel 1961), desarrollando unos electrodos de doble esqueleto (DSK), donde el electrodo está formado por un esqueleto catalizador el cual es envuelto por otro esqueleto de tipo estructural con buenas propiedades conductoras eléctricas. Se obtuvieron densidades de corriente de 400 mA·cm^{-2} a temperatura ambiente y bajas presiones de alimentación.

Basado en los diseños de Bacon, la Pratt & Whitney desarrollaron en 1962 el modelo de pila de combustible PC3A-2, para las misiones Apollo de la NASA (North America Aviation 1962), fueron probadas en condiciones espaciales. Las diferencias de este modelo con el de Bacon consistía en el empleo de menores presiones de funcionamiento, mayor concentración de hidróxido de potasio, elevación de la temperatura y no uso de la circulación del electrolito. Con un peso de 109 Kg era capaz de generar 600 W promedio durante al menos 400 horas empleando 31 celdas. La primera pila de combustible alcalina enviada al espacio fue en la misión Apollo 7 en 1968.

El transbordador Orbiter empleó una pila de combustible desarrollada por la United Technologies Corp. en 1981 (Halpert et al. 1999), en la que se empleaban tres stacks que producían una potencia pico de 12 KW operando a unos 90 °C consiguiendo una densidad de potencia de hasta 450 mA·cm^{-2} durante 2000 horas de operación. Con un peso mucho menor que la pila de combustible empleada en la misión Apollo.

En la actualidad existen varias empresas que comercializan dispositivos de pequeña potencia como el modelo E8 que emplea dos POWERSTACK MC250-1200W de Astris Energi (Energi 2007) que producen 2.4 KW a 48V. El modelo Cascade 6 de la empresa Independent Power Technologies genera 6.25 KW (IPT 2007). Sin embargo el coste de los componentes es aún elevado para ser una alternativa práctica a sistemas estacionarios o móviles ya establecidos (Gülzow 2004).

2.2.4 Pilas de combustible de ácido fosfórico

En 1961 G. V. Elmore y H. A. Tanner desarrollaron una pila que empleaba un electrolito de ácido fosfórico (Elmore & Tanner 1961), que funcionaba a 100 °C, obteniendo una densidad de corriente de 100 mA·cm^{-2}. A pesar de poder funcionar a temperaturas inferiores a los 100 °C, los estudios se dirigieron a la posibilidad de elevar la temperatura, permitiendo el reformado interno del gas natural. Este enfoque se muestra en el proyecto TARGET, desarrollado por United Technologies Corp. en los años 60 y 70, en la que gran número de empresas gasistas deseaban generar electricidad a través del gas natural. Se desarrolló una pila de 12.5 KW para uso residencial en viviendas unifamiliares. Sin embargo, se excedieron los costes por encima de los 150 \$ KW^{-1} y su vida de funcionamiento fue inferior a 40000 horas. Una de las claves que permitió su desarrollo, fue el uso de electrodos de tela de carbón que soportaban el catalizador con negro de carbón, Pt y Teflon. Las pilas de 12.5 KW sólo fueron el punto de partida para realizar numerosos prototipos de platas de alta potencia, hasta llegar a desarrollar la planta de mayor potencia realizada hasta la fecha con pila de combustible (Sammes et al. 2004). La planta 11-MW, que como su nombre indica era capaz de generar 11 MW, desarrollada por la Tokyo Electric Power Co., funcionó entre 1991 y 1997. En la actualidad se comercialzan numerosos plantas residenciales basadas en esta tecnología. El modelo PC25 de la empresa United Technologies Corp. es capaz de generar 200 KW (UTC 2007) de electricidad y 263 KW de calor. La empresa Fuji Electric, comercializa el modelo FP-100, que genera 100 KW, con una eficiencia total del 87 % (Furusho et al. 2007)

2.2.5 Pilas de combustible de electrolito polimérico

La experiencia de las pilas de combustible con electrolito acuoso ácido llevo al desarrollo de electrolitos sólidos, los cuales presentan menores dificultades técnicas. En 1960 W. T. Grubb y L. W. Niedrach de la General Electric presentaron un electrolito sólido ácido (Grubb & Niedrach 1960). El electrolito de Grupp era una membrana de polímero (poliestireno) con terminaciones de cadena con grupos HSO_3^-. La pila alcanzaba sólo una tensión en circuito abierto de 0.3 V y una conductividad equivalente de electrolito acuoso de ácido sulfúrico de 0.5 M, pero precisaba de una hidratación total para su conductividad fuera máxima. El electrolito sólido era poco permeable y no le afectaba la presencia del CO_2.

En 1962 el empleo de una pila con electrolito polimérico de intercambio protónico se impuso a otras opciones como los paneles solares u otras tipos de pilas de combustible como generador eléctrico de la nave de la misión Gemini para orbitar la tierra de la NASA (Grimwood et al. 1962). Una pila de 32 celdas fue diseñada por la General Electric y desarrollada por la McDonnell, la cual era capaz de producir 1 KW de pico. En la primera misión Gemini se utilizaron 2 stacks de 1 KW (Warshay & Prokopius 1989). La pila de combustible operó ininterrumpidamente durante 7 días (Halpert et al. 1999). Entre 1962 y 1965 se emplearon satisfactoriamente seis veces más este modelo de stack de pila de combustible PEM.

A principios de los sesenta Walther Grot desarrollo para DuPont un polímero conductor derivado del Teflon que se llamó Nafion. Este polímero se degradaba más lentamente que sus antecesores. En 1967 membranas de Nafion fueron implementadas en pilas de combustible para la misión de la NASA Biosatellite 2, que duraba 3 meses (Halpert et al. 1999). Sin embargo la dependencia del agua en la membrana en el funcionamiento de este tipo de pilas, hizo que no se volvieran a utilizar en la carrera espacial.

Actualmente hay numerosas empresas que emplean este tipo de pila de combustible, cabe destacar la empresa canadiense Ballard, que han cooperando con la automovilística Mercedes-Daimler AG en vehículos que emplean pilas de com-

bustible PEM. Modelos de pequeña potencia como el Mark9 que ofrece desde una potencia de 4.4 KW con un peso de 7.2 Kg (Ballard 2007*a*) o el Mark902 para uso automovilístico que es capaz de generar 85 KW de manera continuada y un peso inferior a los 100 Kg (Ballard 2007*b*).

Otra empresa como la italiana Nuvera, formada por De Nora Fuel Cells y Epyx Corporation, comercializan pilas para uso residencial como el modelo Avanti que genera 5 KW de electricidad y 7 KW de calor o el modelo PowerFlow 5 para uso automovilístico, que es capaz de generar 5 KW (Nuvera 2007).

Empresas automovilísticas como la General Motors-Opel han desarrollado sus propias pilas de combustible. En 2004, GM-Opel junto con Linde AG y Shell Hydrogen B.V., han realizando el proyecto Marathon, empleando el prototipo HydroGen3 Liquid basado en el modelo Zafira de Opel (GM 2004). El prototipo realizó 10000 Km a lo lago de toda Europa en condiciones climatológicas muy diversas y sin mantenimiento.

2.3 Pilas de combustible con electrolito polimérico

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten convertir directamente la energía química en energía eléctrica. Consisten básicamente en una capa de electrolito que separa dos elementos porosos conductores, el ánodo y el cátodo, los cuales son alimentados de forma continua. Esta es la característica fundamental que diferencia las pilas de combustible de las baterías electroquímicas.

La reacción electroquímica produce una corriente iónica a través del electrolito y una corriente eléctrica a través de un circuito externo a la pila, que puede ser empleado para alimentar dispositivos eléctricos.

Existen numerosos tipos de pilas de combustible, que pueden ser clasificados atendiendo a diferentes criterios (Larminie & Dicks 2000, EG & G Services Parsons 2000): su aplicación, la temperatura de operación, los reactivos que se emplean, el tipo de electrolito o el catalizador empleado, etc. En esta tesis se prestará especial atención a las *pilas de electrolito polimérico*, también denomi-

nadas de *membrana polimérica*. Estas pilas se emplean sobre todo en aplicaciones de baja o media potencia, tales como la alimentación de sistemas portátiles. Su temperatura de funcionamiento está por debajo de 100 °C. Como material catalizador se emplea Pt con otros metales.

Dentro de las pilas de combustible de membrana polimérica se engloban todas aquellas con electrolito sólido polimérico, sean alimentadas con H_2 o con CH_3OH directo. En la literatura en lengua inglesa se referencia este tipo de pilas mediante el acrónimo PEFC (Polymeric Electrolyte Fuel Cell) o SPFC (Solid Polymeric Fuel Cell). En esta tesis, se reservará el acrónimo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) para designar a las pilas de combustible de intercambio protónico de electrolito polimérico alimentadas con hidrógeno (H_2). Asimismo, se empleará el acrónimo DMFC (direct methanol fuel cell) para designar a las pilas de intercambio protónico de electrolito polimérico alimentadas con metanol (CH_3OH) directo. A continuación, se describen algunas características relevantes de las pilas de combustible de metanol directo y de las pilas de combustible PEM.

2.4 Pilas de combustible poliméricas de metanol directo

Las pilas de combustible de metanol directo DMFC, son alimentadas en el ánodo por una disolución diluida de metanol en agua. El cátodo es alimentado con oxígeno o con aire. A diferencia de las pilas de combustible PEM, la catálisis producida en el ánodo es más lenta que la producida en el cátodo (Vidakovic et al. 2005).

2.4.1 Parámetros de funcionamiento y diseño

Debido a la complejidad técnica de las DMFCs, se han realizado numerosos estudios con la finalidad de determinar cuáles son los parámetros de funcionamiento y diseño más significativos en la operación de la pila. A continuación, se resumen algunos de los resultados obtenidos acerca del efecto de los parámetros de

funcionamiento de la pila sobre la **respuesta en las curvas de polarización** (González et al. 2004).

1. Se observa que el aumento de la temperatura incrementa la densidad de corriente en las curvas de polarización, alcanzando un óptimo entorno a los 70 ° C, en las condiciones descritas en (Ge & Liu 2005). En todo caso, la temperatura no debe superar la temperatura de ebullición de la disolución de metanol.

2. El caudal de disolución de metanol se muestra como un limitador de la densidad de corriente, obligando a emplear flujos elevados cuando se alcanzan densidades de corriente altas (Ge & Liu 2005).

3. El aumento de la presión de oxígeno o aire de alimentación del cátodo mejora el comportamiento de la DMFC, debido fundamentalmente a los dos fenómenos siguientes. Por una parte, debido a que supone un incremento en la presión parcial de uno de los componentes de la reacción, lo cual conlleva un incremento en la tensión en circuito abierto. Esta dependencia está descrita mediante la ecuación de Nerst (Larminie & Dicks 2000). Por otra parte, debido a que produce una disminución de la difusión (crossover) de metanol desde el ánodo hasta el cátodo (Cruickshank & Scott 1998).

4. La concentración de la disolución de metanol tiene gran relevancia en el comportamiento de la DMFC (Barragán et al. 2002, González et al. 2004). El valor de la concentración suele oscilar entre los [0.1-4] M (Ge & Liu 2005), alcanzando un óptimo entorno a los 2 M, si bien el óptimo depende fuertemente de los parámetros de diseño.

Otros trabajos estudian el efecto sobre las curvas de polarización de distintas topologias, tales como la estructura en serpentín con distintos espesores de canal o la estructura de canales paralelos empleando distintos flujos de disolución de CH_3OH en el ánodo (Yang & Zhao 2005).

Se ha estudiado el efecto de varios parámetros de funcionamientos sobre la **dinámica de la celda**. Algunos de ellos son: la concentración de la disolución de

CH_3OH, la presión de O_2 en el cátodo y flujo de disolución de CH_3OH. El estudio de la dependencia de la respuesta dinámica frente a estos parámetros, se han realizado midiendo la tensión de la celda frente pulsos de corriente (Argyropoulos et al. 2000*a*), así como la respuesta frecuencial empleando métodos espectroscopía de impedancia eléctrica (Mueller & Urban 1998, Mueller et al. 1999, Diard et al. 2003, Nakagawa & Xiu 2003, Oedegaard 2006, Jeon et al. 2007).

2.4.2 Estudios hidráulicos

Existen numerosos estudios hidráulicos de las disoluciones de metanol en los sistemas de canales. El problema estudiado es la aparición de fase gaseosa, formada por CO_2 y CO. Las burbujas generadas dificultan el tránsito de la disolución líquida, ya que éstas se adhieren a las paredes de los canales y se precisan un flujo elevado para extraerlas.

Se han realizado estudios de visualización de las burbujas de CO_2 (Lu & Wang 2004) con el objetivo de comparar el comportamiento de dos capas difusoras: el papel de carbón tratado superficialmente con sustancias hidrófobas y la tela de carbón sin tratar. Los resultados obtenidos indican que cuando se usa papel de carbón tratado con sustancias hidrófobas que producen burbujas de mayor tamaño, no distribuidas uniformemente, y sobre todo y más importante, que precisan de flujos más elevados para su extracción. El motivo es que las sustancias hidrófobas tienen una mayor tensión superficial, manteniendo las burbujas adheridas a la superficie de la capa difusora.

En este sentido, cobra especial importancia la existencia de CO en presencia del catalizador. El empleado habitualmente suele ser Pt, perdiendo su eficiencia, en este sentido es fundamental el empleo de catalizadores binarios o ternarios, es habitual el empleo de catalizadores Pt/Ru con un porcentaje de Ru que oscila entre el 10-40 % (Iwasita 2002). Podemos encontrar estudios de modelos hidráulicos en stacks de DMFC (Argyropoulos et al. 2000*b*), en los que se estudian la distribución de burbujas y de los flujos, concluyendo que se presentan serias dificultades en la homogeneidad de distribución en el flujo en cada celda del un stack cuando este excede de 10 celdas.

2.4.3 Crossover de metanol

Un área de interés dentro del estudio de las DMFCs es el crossover de metanol, ya que es uno de los factores de sobrepotencial más importante en las DMFC. Se denomina crossover de metanol a la migración del metanol desde el ánodo al cátodo, a través de la membrana, produciendo un potencial mixto en el cátodo (Barragán et al. 2002).

El crossover es debido a los gradientes de concentración de metanol entre el ánodo y el cátodo, y al arrastre electro-osmótico. Se puede observar que cuando aumenta la concentración de la disolución (Barragán et al. 2002), el flujo de la disolución (Gurau & Smotkin 2002) o la temperatura, se produce un aumento en el crossover de metanol. Por el contrario, cuando aumenta la densidad de corriente (Hikita et al. 2001), la presión en el cátodo (Cruickshank & Scott 1998) o el espesor de la membrana (Jung et al. 1998), el crossover disminuye.

2.4.4 Medición de la concentración de metanol

Debido al empleo de las DMFC en sistemas portátiles de baja potencia, tiene especial relevancia la medición de la concentración de metanol de las disoluciones aplicadas. En (Rubio et al. 2005) se ha presentado una alternativa al empleo de cromatógrafos para el cálculo de la concentración de la disolución, ya que estos sólo pueden ser utilizados en laboratorio, debido a su tamaño y peso. Este método consiste en el empleo de la estimación en linea de la concentración de metanol, calculado a partir de la corriente producida por la DMFC, despreciando el crossover y la evaporación de CH_3OH.

2.5 Pilas de combustible poliméricas de hidrógeno

Esta tesis está centrada en el estudio de las pilas PEM alimentadas con H_2. En este apartado se describe con cierto detalle su funcionamiento.

La celda de combustible PEM está formada por siete partes fundamentales (véase la Fig. 2.1): la capa activa, la capa difusora, los terminales del ánodo y

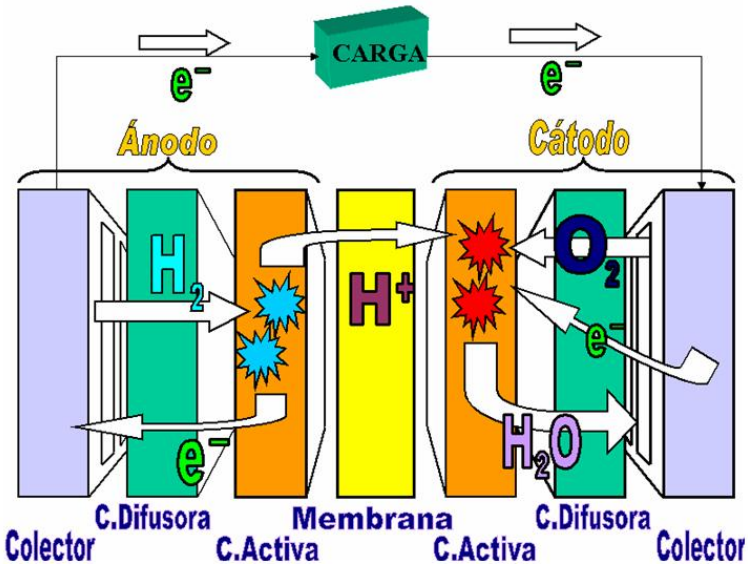


Figura 2.1: Esquema de cada una de las capas que componen la celda PEM y las especies que intervienen

del cátodo, y finalmente la membrana que los separa. Además, hay que añadir un conjunto de componentes auxiliares necesarios para su funcionamiento, tales como los sellos, el sistema de refrigeración, sistema de humectación, control de tensión u otros que facilitan su estudio, como son los bancos de ensayos. A continuación se describe cada uno de los componentes.

2.5.1 Membrana

La membrana consiste en un electrolito sólido polimérico, que se coloca entre las capas catalíticas del ánodo y del cátodo. A través de ella, los protones migran del ánodo al cátodo junto con agua. La estructura física del electrolito polimérico está generalmente constituida por un *politetrafluoretileno* (PTFE) sulfonado. La estructura de este material contiene cadenas largas de PTFE, en cuyos extremos se anclan grupos SO_3^- (Larminie & Dicks 2000). Estas terminaciones tienen una fuerte tendencia a capturar protones.

La propiedad fundamental de este electrolito polimérico es que, cuando se encuentra bien hidratado, permite el movimiento libre de los protones en el seno de su estructura, siendo impermeable al H_2 y al O_2. Así, se puede observar una

fuerte dependencia entre la carga de agua de la membrana y su conductividad (Thampan et al. 2000).

La temperatura de operación de las pilas PEM de baja temperatura debe ser inferior a aproximadamente 90 °C. Esta limitación es debida a que a temperaturas superiores a ésta se produce el paso del agua de fase líquida a fase gaseosa.

Se han realizado estudios para mantener la hidratación de la membrana incluyendo dentro del electrolito cerámicas, de tipo sílica, con cualidades fuertemente hidrofílicas, (Carbone et al. 2007). El problema de la deshidratación de la membrana a altas temperaturas es parcialmente solucionado empleando composites, que pueden operar por encima de los 150 °C debido a que su conductividad no tiene una dependencia tan acusada con la hidratación (Savadogo 2004).

Las celdas de combustible PEM habitualmente emplean como membrana el polímero comercial Nafion desarrollado por DuPont^{TM}, u otros con similares propiedades estructurales o químicas, tales como GORE PRIMEA (MEA) (Gore 2007) o las membranas fabricadas por la compañía Dow Chemical.

La conductividad protónica del Nafion es muy elevada: del orden de 0.083 S·cm^{-1} (Zawodzinski et al. 1991). La conductividad de estos electrolitos sólidos depende directamente del espesor, con lo cual debe buscarse un equilibrio entre conductividad y sus propiedades mecánicas. Los espesores de las membranas de Nafion suelen oscilar entre las 25.4 μm del modelo $N-111-IP$ y las 254 μm del modelo $NE-1110$ (DuPont^{TM} 2002).

Se han desarrollado otros distintos tipos de polímeros conductores, como el polímero PEEK sulfonado (S-PEEK) (Soczka-Guth et al. 1999) que muestra una alta conductividad y durabilidad.

2.5.2 Capas activas

Las capas activas suelen estar constituidas por una fina capa de catalizador y un soporte físico, que suele ser carbón. Habitualmente se emplea como catalizador en la capa activa el platino, con un porcentaje de rutenio para inhibir el efecto de envenenamiento por monóxido de carbono. También se usan junto con estos Co y Mo, sobre todo en el cátodo, ya que además favorecen la catálisis de la

reacción (Antolini 2004). Cuando se emplea H_2 en presencia de CO, la relación óptima en el ánodo que permite obtener los menores sobrepotenciales es de Pt:Ru en proporción 1:1, constituyendo el 20 % en peso y el resto formado por carbón (Antolini 2004).

Normalmente, la capa catalítica se deposita sobre la superficie de la capa difusora (Wan & Zhuang 2007, Jurado et al. 2002), tanto del ánodo como del cátodo, o bien sobre la propia membrana (Passos et al. 2006, Wilson & Gottesfeld 1992). Se ha conseguido reducir la carga de Pt hasta 0.05 mg·cm^{-2} en el ánodo y a 0.2 mg· cm^{-2} en el cátodo, sin sobrepotenciales significativos, empleando $H_2/Aire$. En el caso de emplear H_2 obtenido a través de reformado, con presencia a CO del orden de 100 ppm (Gasteiger et al. 2004), se ha conseguido disminuir la carga de catalizador hasta 0.05 mg· cm^{-2} en el ánodo de Pt/Ru, empleando el procedimiento de producción de la tinta descrito en (Gasteiger et al. 2003).

El envenenamiento por CO puede afectar también al cátodo por efecto del crossover a través de la membrana. Este efecto puede ser disminuido si se mantiene la membrana completamente hidratada (Qi et al. 2002).

2.5.3 Capas difusoras

Las capas difusoras (Gas Diffusion Layer/Media, GDL/GDM) deben estar formadas por un material poroso que permita el acceso de los gases y del agua a la capa catalítica. Al mismo tiempo, el material difusor debe ser buen conductor para permitir el movimiento de los electrones entre las placas colectoras y las capas catalíticas.

Normalmente, la capa difusora está formada por material de carbón, papel o tela, apropiados tanto por sus propiedades conductoras como por su resistencia a la corrosión. Asimismo, también se emplean espumas metálicas.

El espesor de la capa difusora debe ser lo más pequeño posible (Jordan et al. 2000), para minimizar la resistencia óhmica y la limitación por transporte de masa.

El empleo de un tamaño de poro medio apropiado y de una morfología adecuada es fundamental (Wilde et al. 2004), ya que materiales con poros superiores

a 60 μm (Prasanna et al. 2004) permiten la acumulación de gotas de agua que dificultan el transporte de masa. El empleo de tratamiento hidrofóbico con PTFE es fundamental (Jordan et al. 2000, Shimpalee et al. 2007, Wilde et al. 2004) para mejorar la evacuación del agua, permitiendo un mejor transporte de masa. Sin embargo, dado que el PTFE aumenta la resistencia óhmica, su empleo no puede ser excesivo, alcanzándose valores óptimos entorno al 20 % del volumen de PTFE (Prasanna et al. 2004). Habitualmente las empresas fabricantes de materiales para pilas proporcionan el conjunto de membrana, electrodos y capas catalíticas ya ensamblados (MEA, Membrane Electrode Assembly).

2.5.4 Placas colectoras

Las funciones fundamentales de las placas colectoras son mantener la estructura mecánica del stack, separar los gases de las monoceldas y distribuir adecuadamente los gases en el interior de cada celda. Actualmente es uno de los componentes más costosos, ya que habitualmente se realiza en grafito o metales mecanizados (Tawfik et al. 2007). Sus características fundamentales son las siguientes (Cooper 2004):

- Su *elevada conductividad eléctrica*, ya que se ha de minimizar el sobrepotencial óhmico de la pila. Por esta razón, se emplean materiales metálicos con la superficie pasivada para protegerla de la corrosión (Davies et al. 2000), composites conductores (Middelmana et al. 2003, Besmann et al. 2000, Cho et al. 2004, Oha et al. 2004) o grafitos de alta densidad (Hermann et al. 2005, Mehta & Cooper 2003, Cooper 2004).

- Su *elevada conductividad térmica*, ya que debe evacuarse la gran cantidad de calor que se produce en cada celda cuando se genera alta densidad de corriente (Mehta & Cooper 2003, Cooper 2004).

- Su *impermeabilidad a los gases*, ya que las placas bipolares no deben permitir la difusión de los gases en su seno. Esta tarea es especialmente complicada al emplear H_2, debido a su pequeño tamaño molecular. Por esta

razón, es necesario realizar procesos de electrodeposición o baños químicos en materiales porosos como el grafito (Mehta & Cooper 2003, Cooper 2004).

– Su diseño debe permitir la *adecuada distribución de los gases*. Se han diseñado gran cantidad de topologías para la distribución de los gases, cada una de las cuales ofrece diferentes propiedades. A continuación, se describen algunas de estas topologías (Gasteiger et al. 2003, Pasaogullari & Wang 2002, Hertwig et al. 2002).

Topologías de canales

A continuación, se describen tres topologías empleadas habitualmente.

– *Canales en serpentín*. El canal o los canales recorren de un extremo a otro de la celda formando un serpentín. De esta manera, se busca maximizar longitud de los canales garantizando un flujo elevado de gas en toda la GDL, facilitando con ello la extracción de agua. Sin embargo, los sistemas de serpentín simple, formados con un solo canal, presentan problemas de caída de presión a lo largo del canal. Este problema puede evitarse empleando varios canales (serpentín múltiple) en paralelo (Zhukovsky & Pozio 2004). Se han realizado estudios de las dimensiones adecuadas de los canales de serpentín, obteniéndose valores óptimos cercanos a los 1.5 mm de ancho, 1.5 mm de profundidad y el menor valor posible de anchura de la costilla (Kumar & Reddy 2003).

– *Canales paralelos*. Los canales, dispuestos en paralelo, distribuyen los gases de un extremo a otro de la celda. La característica fundamental de estos sistemas es que mantienen homogénea la presión de la celda. Sin embargo, tienen dificultades en mantener homogéneo el flujo, llegándose en algunos diseños a tener un flujo casi inexistente en algunos puntos, lo cual puede ser muy negativo para la evacuación del agua producida (Barreras et al. 2008). Se han obtenido estructuras de canales paralelos empleando materiales de gran ligereza, tales como láminas metálicas moldeadas (Merida et al. 2001).

– *Canales interdigitados.* Esta topología consiste en un conjunto de canales no conectados directamente entre sí, de tal modo que el gas es obligado a transitar por la GDL (Larminie & Dicks 2000, Nguyen & Knobbe 2003, Wang & Liu 2004). La ventaja fundamental de este diseño es que la limitación de corriente por defecto de masa en la capa catalítica es reducida. Sin embargo, se presenta un elevado gradiente de presión debido a la fuerte resistencia a la difusión que encuentran el gas y el agua. Por este motivo, esta topología suele emplearse en los ánodos.

2.5.5 Componentes auxiliares

Las pilas de combustible PEM emplean varios componentes necesarios para su funcionamiento, que son descritos a continuación (Pukrushpan et al. 2004):

Sellos

Los sellos se emplean para asegurar la estanqueidad de las celdas. Habitualmente se colocan entre la membrana y la placa colectora, si bien esto depende del diseño de la celda y del stack. En algunos casos, se integran junto con la MEA (Membrane Electrode Gasket Assembly, MEGA) (Pozio et al. 2002). Se realizan habitualmente en materiales como la silicona u otros polímeros elásticos con capacidad para soportar altas temperaturas e inertes químicamente.

Se han realizado estudios sobre la degradación de los sellos de silicona (Husar et al. 2007, Tan et al. 2007), ya que la durabilidad de los sellos repercute directamente en la del stack. La legislación referente a la seguridad no es permisiva con escapes de H_2.

Sistemas de refrigeración y de control de la temperatura

Los sistemas de refrigeración y de control de la temperatura son los encargados de extraer el calor resultante de la reacciones electroquímicas de las celdas de un stack. El efecto de este calor es la elevación de la temperatura y la posible deshidratación de las membranas. Esta función de refrigeración es imprescindible

cuando la superficie activa de cada celda es grande o cuando el número de celdas es elevado, ya que en ambos casos la superficie expuesta a la convección del calor es relativamente menor.

Estos sistemas también se utilizan para elevar la temperatura de la celda durante su arranque, con el fin de mejorar su rendimiento. Al realizar el diseño de los stacks, habitualmente se introduce una celda de refrigeración cada cierto número de celdas. Dicha celda de refrigeración está formada por un material conductor eléctrico con un sistema de canales, el cual permite el paso de los líquidos o gases encargados de captar el calor producido en el stack y sacarlo al exterior. Un diseño sencillo consiste en el empleo de ventilación forzada, la cual se activa cuando la temperatura excede un valor determinado. También se emplean en stacks de mayor potencia circuitos de líquidos con alta capacidad calorífica y baja conductividad eléctrica, como la glicerina o aceites refrigerantes, transitando por las celdas de refrigeración y saliendo fuera del stack hasta un disipador térmico. Se han desarrollado soluciones a los problemas de homogeneidad de la temperatura asociada a los sistemas tradicionales de refrigeración, estudiándose numerosas topologías de canales para optimizar la homogeneidad de la temperatura en las placas colectoras (Chen et al. 2004). El trabajo desarrollado por (Senn & Poulikakos 2004) presenta una alternativa para homogeneizar la temperatura entre el ánodo y el cátodo de cada celda de stack. Otros trabajos presentan alternativas al empleo de placas de refrigeración, integrando en las propias placas terminales canales de refrigeración con distintas topologías (Promislow & Wetton 2005, Lasbet et al. 2006).

Control de la tensión

El control de la tensión de la pila. Existen varias razones para adaptar la señal de salida de una pila PEM:

1. La tensión del stack depende de número de celdas que la componen, por lo tanto, no puede ser modificado en función de cada aplicación.

2. La salida de corriente de la pila es continua, por lo tanto, necesita una adaptación si empleamos dispositivos alimentados por corriente alterna.

3. La tensión de salida del stack depende de sus condiciones de funcionamiento (presiones de los gases, temperatura, demanda de corriente, etc.). Esta variabilidad debe ser controlada mediante rectificadores u otros dispositivos, tales como supercondensadores o baterías convencionales. Esto sistemas son empleados en algunos vehículos con pila de combustible PEM, (Honda 2007, GM 2007).

Humectadores

Los humectadores son dispositivos que permiten administrar de manera controlada la cantidad de agua en fase gaseosa necesaria para el funcionamiento de la pila. Posibilitan el correcto funcionamiento del stack cuando el agua producida en el cátodo por la reacción electroquímica, o las condiciones de operación, no son adecuadas para mantener correctamente hidratada la membrana (Sun et al. 2007, Guvelioglu & Stenger 2007).

Los humectadores son empleados habitualmente en sistemas de laboratorio. Sin embargo, habitualmente no son incluidos junto con las pilas comerciales, ya que éstas pueden funcionar sin humectador mediante mecanismos de autohumectación (Larminie & Dicks 2000, Yang et al. 2006, Santis et al. 2004, Pukrushpan et al. 2004).

Los humectadores consisten habitualmente en un tanque de agua destilada con temperatura controlada, por la que se hacen pasar mediante burbujeo los gases de alimentación. Así, el nivel de humedad es controlado con el flujo del gas, el nivel de agua de los tanques y la temperatura del agua. Otros sistemas más complejos inyectan vapor de agua a una temperatura dada.

Compresores

Los compresores son empleados cuando se alimenta el cátodo del stack con aire. El empleo de estos dispositivos permite ahorrar en volumen y en peso, puesto que evitan tener que almacenar el oxígeno y aumenta su autonomía del sistema, ya que

el aire puede extraerse del medio. Como características negativas, cabe destacar que los compresores consumen energía, tienen un peso elevado en el conjunto del stack y proporcionan un menor rendimiento debido a la menor presión parcial del oxígeno en el aire.

Estaciones de ensayo

Las estaciones de ensayo consisten en un conjunto de dispositivos que permiten controlar un conjunto grande de parámetros de funcionamiento de una celda o pila de combustible PEM (Arbin 2007, H_2ECOnomy 2007), permitiendo realizar gran número de experimentos. Típicamente, una estación de ensayo está compuesta por las partes fundamentales citadas a continuación.

- *Gestión de gases*, que permite controlar la presión y caudal de los gases de alimentación. Habitualmente está constituido por un conjunto de válvulas, controladores de presión y de flujo másico (Bronkhorst 2007, McMillan 2007). Asimismo, se han planteado algunas alternativas al uso de controladores de flujo másico, empleando sistemas de control y válvulas (Agila et al. 2003).

- *Gestión térmica de la pila*, la cual controla la temperatura de la celda y habitualmente la temperatura de los gases de alimentación.

- *Gestión de humedad*, que controla el nivel de humedad de los gases de alimentación, mediante los elementos humectadores descritos previamente.

- *Gestión de la carga*, que permite desarrollar el conjunto de experimentos asociados a la corriente y tensión de la pila. Se emplean cargas electrónicas para obtener tanto curvas de polarización (respuesta estacionaria) como la respuesta dinámica. Estas cargas electrónicas se pueden realizar mediante componentes puramente resistivos (Rubio et al. 2003) o mediante dispositivos semiconductores tipo MOS (Fideris 2007).

- *Sensorización*, es el conjunto de sensores que informan sobre el estado de la celda y la realimentación de los actuadores del banco de ensayos. Se

emplean habitualmente dispositivos llamados espectrómetros de impedancia eléctrica o impedancímetros (Electrical Impedance Spectrometers, EIS), que permiten realizar un estudio del estado de la celda en el laboratorio. Este tema será desarrollado en la Sección 2.7.

2.6 Electroquímica de las pilas de combustible PEM

Las reacciones producidas tanto en el ánodo como en el cátodo se pueden expresar por separado mediante las siguientes expresiones (Larminie & Dicks 2000, EG & G Services Parsons 2000, Pukrushpan et al. 2004, Hoogers 2003).

Ánodo:

$$2H_2 \longleftrightarrow 4H^+ + 4e^- \tag{2.1}$$

Cátodo:

$$4H^+ + O_2 + 4e^- \longleftrightarrow 2H_2O \tag{2.2}$$

La reacción completa producida puede ser expresada mediante la ecuación siguiente:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow H_2O \tag{2.3}$$

La energía utilizable en esta reacción es calculada partiendo de la función de Gibbs de un sistema, G, en términos de la entalpía H y la entropía S (Larminie & Dicks 2000, Carrette et al. 2001, EG & G Services Parsons 2000).

$$G = H - TS \tag{2.4}$$

donde T es la temperatura del sistema. Expresando la energía molar libre de Gibbs, $\bar{g}_f$, en función de la entalpía molar de formación, $\bar{h}_f$, y de la entropía molar, $\bar{s}$, se obtiene la expresión siguiente:

$$\bar{g}_f = \bar{h}_f - T\bar{s} \tag{2.5}$$

Puede calcularse la variación en la energía molar libre de Gibbs en la reacción mostrada en la Ec. (2.3), considerando la temperatura constante, mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{h}_f - T\Delta\bar{s} \tag{2.6}$$

donde $\Delta\bar{h}_f$ puede calcularse a partir de la expresión siguiente (Larminie & Dicks 2000, Hoogers 2003),

$$\Delta\bar{h}_f = \left(\bar{h}_f\right)_{H_2O} - \left(\bar{h}_f\right)_{H_2} - \frac{1}{2}\left(\bar{h}_f\right)_{O_2} \tag{2.7}$$

Asimismo, se puede expresar la variación de la entropía molar $\Delta\bar{s}$, como la diferencia entre la entropía molar $\bar{s}$de los productos y los reactivos,

$$\Delta\bar{s} = \left(\bar{s}\right)_{H_2O} - \left(\bar{s}\right)_{H_2} - \frac{1}{2}\left(\bar{s}\right)_{O_2} \tag{2.8}$$

Empleando la Ec. (2.6) a la temperatura de 100 °C obtenemos una energía molar libre de Gibbs de -225.2 KJ·mol^{-1}, donde el signo negativo indica que la reacción genera energía.

La energía libre de Gibbs calculada no es toda ella convertida en energía eléctrica. Definiremos la eficiencia máxima como el cociente entre el incremento de entalpía molar y el incremento de la energía libre de Gibbs asociada, tal y como podemos ver en la Ec. (2.9), cuando tenemos la reacción de Ec. (2.3) en equilibrio (Rao et al. 2004, Dante et al. 2005).

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} \tag{2.9}$$

El límite teórico de la eficiencia dependerá, por lo tanto, de la temperatura de operación de la celda y no está sujeto a la reducción de eficiencia por las irreversibilidades que se muestran en el ciclo de Carnot de las máquinas térmicas. La eficiencia teórica inferior al 100 % es debida al aumento de entropía de las reacciones químicas y a otras irreversibilidades, que veremos en siguientes apartados. En las pilas de combustible, a diferencia de las máquinas térmicas, el límite teórico de eficiencia disminuye con la temperatura, pudiendo ser incluso inferior al de las

máquinas térmicas a temperaturas elevadas. En la práctica la eficiencia máxima de una celda PEM esta alrededor del 80 % (Larminie & Dicks 2000, EG & G Services Parsons 2000, Dante et al. 2005) a una temperatura entre 25-100 °C, cuando el sistema está en equilibrio.

Puede relacionarse la tensión en circuito abierto de la celda, E, con el trabajo eléctrico realizado cuando el sistema no tiene ningún tipo de irreversibilidad, que es igual a la energía libre de Gibbs, tal y como se muestra en la Ec. (2.10) (Shen et al. 2004, Carrette et al. 2001),

$$\Delta \bar{g}_f = -z_e F E_{oc} \tag{2.10}$$

donde z es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday y E la tensión en circuito abierto de la celda. En el caso de la reacción mostrada en la Ec. (2.3), se obtiene

$$E_{oc} = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} \tag{2.11}$$

donde z es igual a 2, ya que es el número de electrones involucrados en la Ec. (2.3). Por lo tanto, el valor de la tensión de la celda en equilibrio, E, a presión estándar de los gases y a 25 °C, es de 1.25 V.

2.7 Técnicas de diagnosis

Algunas de las variables electroquímicas más importantes en las pilas de combustible no son mensurables mediante sensores. Estas variables muestran el estado de funcionamiento de la celda. Se han desarrollado algunas técnicas que permiten identificar algunas de estas variables. A continuación se explican dos de las técnicas más empleadas.

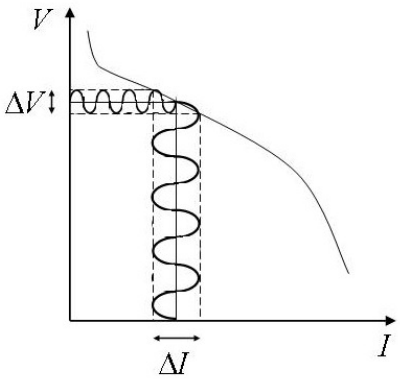


Figura 2.2: Señal de excitación aplicada en el proceso de espectroscopía de impedancia eléctrica sobre un punto de funcionamiento de la pila de combustible

2.7.1 Espectroscopía de impedancia eléctrica

La técnica de espectroscopía de impedancia eléctrica (Electrical Impedance Spectroscopy, EIS) ha sido ampliamente empleada en el estudio de todo tipo de procesos electroquímicos, dispositivos semiconductores y procesos de corrosión (Macdonald 1987). Los espectrógrafos son dispositivos que generan una señal sinusoidal de voltaje de excitación $v(\omega)$ de pequeña amplitud entre las placas terminales de la pila de combustible a estudiar, como se puede ver en la Fig. 2.2 (Macdonald 1987, Lasia 1999).

La señal generada provoca una corriente $i(\omega)$ de pequeña amplitud y la misma frecuencia. Este proceso se realiza para un número de frecuencias que representen el rango de estudio. El rango estudiado habitualmente en una pila PEM oscila entre los 0.01-1 Hz y los 1-10 KHz (Merida et al. 2006, Yuan et al. 2006, Hombrados et al. 2005, Wagner 2002). Este rango representa el rango frecuencial de los procesos más significativos en la pila PEM.

Los resultados de la EIS habitualmente se representan mediante diagramas de Nyquist, como se muestra en la Fig. 2.3. Los resultados obtenidos se ajustan a modelos de circuitos eléctricos equivalentes (Macdonald 1987, Lasia 1999). Los componentes eléctricos empleados son habitualmente resistencias, condensadores e inductancias puras. Algunos procesos electroquímicos no son representados adecuadamente mediante componentes eléctricos con una relación constitutiva lineal.

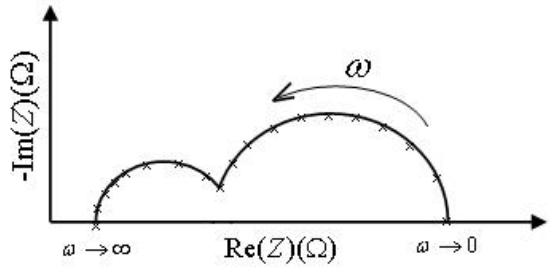


Figura 2.3: Ejemplo de diagrama de Nyquist resultado de una medición de espectroscopía de impedancia eléctrica

Este tipo de fenómenos está frecuentemente relacionados a una distribución de tiempos de relajación. Para modelar este tipo de fenómenos, se definen la impedancia de longitud finita de Warburg o impedancia de Warburg, cuyo valor se muestra en la Ec. (2.12) en el dominio de Laplace y los elementos de fase constante (Constant Phase Element, CPE) para modelar las pseudo-capacitancias (Macdonald 1987, Lasia 1999).

$$Z_W(s) = R_d \frac{\tanh\sqrt{\tau_{\mathrm{d}}\mathrm{s}}}{\sqrt{\tau_{\mathrm{d}}\mathrm{s}}} \tag{2.12}$$

Esta ecuación es equivalente a la expresión en una dimensión de la segunda ecuación de difusión de Fick. Su equivalente eléctrico una red RC de longitud finita, tal y como se puede ver en la Fig. 2.4, donde cada elemento r y c tiene un valor asociado a la dimensión del medio.

Para caracterizar las capacidad de doble capa Z_{CPE}, se definen los elementos de fase constante (CPE, Constant Phase Element), tal y como se muestra en la Ec. (2.13) en el dominio de Laplace.

$$Z_{CPE} = C_{dl} \frac{1}{s^{\alpha}} \tag{2.13}$$

C_{dl} es la constante de la capacitancia de doble capa y α es un parámetro independiente de la frecuencia. El parámetro α puede tomar un valor en el intervalo de [0,1] (Macdonald 1987). Se considera una capacitancia ideal cuando α toma valor 1 y una resistencia ideal cuando α toma valor 0.

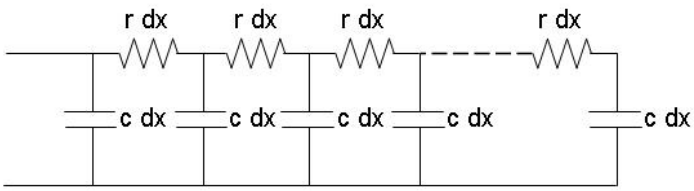


Figura 2.4: Equivalente eléctrico a una impedancia Warburg

Es habitual representar el comportamiento dinámico de la celda PEM mediante circuitos eléctricos Randles, tal y como se muestra en la Fig. 2.5 (Yuan et al. 2006, Hombrados et al. 2005, Boillot et al. 2006, Iftikhar et al. 2006, Sadli et al. 2006). Donde, de manera simétrica se representa independientemente la contribución de la impedancia del ánodo, del cátodo y de la membrana. La capacidad de doble capa se representa mediante elementos CPE, tanto en el ánodo Z^a_{CPE}, como en el cátodo Z^c_{CPE}. La resistencia de polarización se representa por una resistencia pura, R_p tanto en el ánodo, como en el cátodo. La impedancia asociada a los procesos de difusión en el ánodo y el cátodo se representan mediante impedancias Warburg Z_W. La resistencia de la membrana se representa mediante una resistencia pura R_m.

Como se puede ver en la Fig. 2.2, la linealidad de la señal obtenida a través del espectrómetro de impedancia compleja será mayor cuanto menor sea la señal de estímulo, siempre que lo permita la relación señal ruido. Para garantizar la linealidad del sistema, el voltaje de estímulo no debe superar el voltaje térmico V_T, definido en la Ec. (2.14). A la temperatura de 25°C tiene un valor alrededor de los 25 mV (Macdonald 1987).

$$V_T = \frac{RT}{F} \tag{2.14}$$

A continuación se citan algunos de los trabajos más relevantes en el área de EIS aplicado en el estudio de las pilas de combustible. En (Andreaus et al. 2002) se presenta el efecto del espesor de la membrana, la densidad de corriente y la humectación en el ánodo sobre los espectros de impedancia de una pila PEM. Se ha analizado de manera teórica el efecto de la resistencia de polarización,

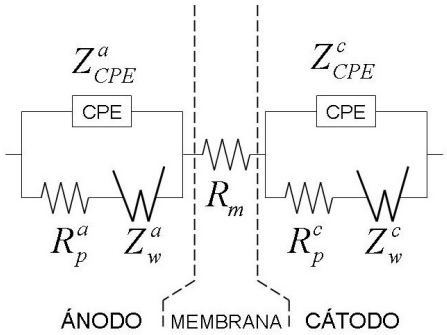


Figura 2.5: Esquema de un circuito equivalente Randles para una celda de combustible PEM

los procesos difusivos del oxígeno y el transporte de agua en los espectros de impedancia (Paganin et al. 1998). Se han analizado usando EIS diferentes parámetros de funcionamiento en un stack de 500W, tales como la temperatura, el flujo de alimentación y el nivel de humedad (Yuan et al. 2006). En (Ciureanu & Wang 1999) se analiza el efecto de absorción de CO en la catálisis del ánodo, mediante la espectroscopía simétrica (alimentación de ánodo y cátodo con el mismo gas) de H_2. En este trabajo se pone de manifiesto el incremento de la impedancia cuando hay presencia de CO en el H_2. Este estudio analizó este efecto para diferentes concentraciones de CO. En (Merida et al. 2006) se analiza el efecto del encharcamiento y el secado de un stack de cuatro celdas mediante la espectroscopía de impedancia. La dificultades de introducir electrodos de referencia en una pila PEM es solventada en (Kuhn et al. 2006), empleando un electrodo en el interior de la membrana que permite separar las contribuciones de la impedancia del ánodo y del cátodo. En este trabajo no se emplean circuitos equivalentes, sino que se emplean ecuaciones de estado. En (Wagner 2002) se proponen circuitos Randles para ajustar el comportamiento eléctrico de una celda PEM. El análisis de los espectros de impedancia a lo largo de la curva de polarización le permite separar la contribución de los sobrepotenciales (difusión, membrana, activación en el ánodo y el cátodo).

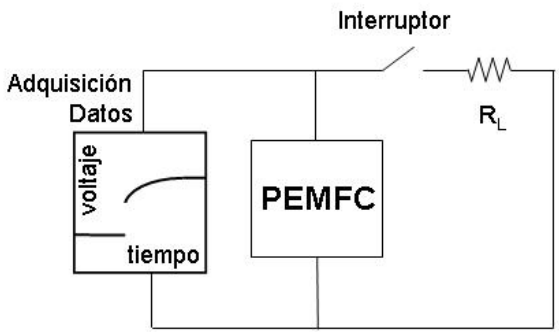


Figura 2.6: Esquema de un circuito de interrupción de corriente

2.7.2 Interrupción de corriente

Mediante el sencillo circuito que se muestra en la Fig. 2.6 se puede provocar una interrupción de corriente en una celda de combustible. Observando el circuito equivalente Randles de la Fig. 2.5, observamos que ante una interrupción de corriente se producirá un salto instantáneo en la tensión, que será proporcional a la suma de la resistencia de membrana y de cualquier resistencia óhmica en serie con la pila (Larminie & Dicks 2000). Para poder obtener el resultado correcto de estas resistencias, es preciso una elevada frecuencia de adquisición de datos y minimizar en lo posible el efecto de la inductancias asociado a los materiales conductores de la pila y a los cables de medición. Esta fue la técnica aplicada por (Mennola et al. 2002) para calcular el sobrepotencial puramente óhmico en serie, interrumpiendo la corriente y adquiriendo los datos con un periodo de 1μs.

2.8 Modelado de pilas de combustible PEM

El modelado es un área muy activa dentro del estudio de las pilas de combustible. Parte de los estudios realizados en el área de la electroquímica de las baterías (Srinivasan & Hurwitz 1967, Giner & Hunter 1969, Newman & Tiedemann 1975, Springer & Raistrick 1989) han encontrado aplicación en el modelado de pilas de combustible. Hay numerosos enfoques del modelado aplicado al estudio de las pilas de combustible En los siguientes apartados clasificaremos estos por su estructura, la dimensionalidad, dependencia térmica y dependencia temporal.

2.8.1 Clasificación estructural

En esta sección se presentarán el conjunto de modelos clasificados por sus diferentes estructuras. Clasificaremos los modelos, como modelos analíticos, modelos semi-empíricos y modelos mecanicistas, en orden creciente a su carga computacional y complejidad de los procesos estudiados.

Analíticos

Los modelos analíticos de pilas de combustible son modelos sencillos, con muy pequeña carga computacional, que suelen relacionar la corriente y la tensión de la celda con parámetros físicos y de funcionamiento.

Los modelos analíticos suelen ser estacionarios y muestran una limitación en sus resultados, ya que los parámetros que los conforman deben ser calculados en cada entorno de funcionamiento. Esto quiere decir que un modelo no podrá ser aplicado directamente sobre otra pila de combustible, sino que debe ser ajustado de manera experimental previamente.

Se han descrito algunos modelos analíticos en la literatura. En (Standaert et al. 1996) se muestra un modelo isotermo de una MCFC. Encontramos en (Larminie & Dicks 2000) una formulación general de modelos analíticos estacionarios, que relacionan la corriente de la celda con la tensión de la celda y con algunos parámetros físicos concentrados. Estos modelos son válidos para varios tipos de pilas de combustible, ya que habitualmente permiten obtener la curva de polarización de la pila, mediante una sustracción de sobrepotenciales sobre la tensión teórica de la reacción electroquímica (Ghadamian & Saboohi 2004, Santarelli et al. 2006). En otros trabajos se incluye, además del estudio de la curva de polarización, el estudio térmico en pilas PEM de temperatura intermedia (Cheddie & Munroe 2006). En (Renganathan et al. 2006) se presenta una solución analítica a la resistencia de la membrana NAFION 112, en función de la humedad y las presiones relativas de los reactivos de ánodo y cátodo. Finalmente, se ha planteado mediante modelos sencillos la expresión de la curva de polarización

mediante sobrepotenciales en diferentes condiciones de funcionamiento y con distintos parámetros de diseño (Squadrito et al. 1999).

Semi-Empíricos

Los modelos semi-empíricos combinan las relaciones teóricas entre la variables, obtenidas a través de principios físicos básicos, con otras relaciones obtenidas a partir de datos experimentales. El grupo de J.C. Amplhett y R.F. Mann han desarrollado varios modelos semi-empíricos de un stack específico como es el modelo Mark IV de Ballard (Amphlett et al. 1995) Así mismo se han desarrollado modelos estacionarios generalistas, comparando los modelos Mark IV y Mark V de Ballard con otros modelos de la literatura (Amphlett et al. 1995).

Por otra parte, se han desarrollado algunos modelos dinámicos basados en el stack de Ballard (Yu et al. 2005). Estos estudios parten del cálculo de los sobrepotenciales de la celda en función tanto de parámetros de funcionamiento (la presión de los gases de alimentación de la celda, la temperatura y la densidad de corriente), como de parámetros de diseño (el espesor de membrana y el área activa).

En (Candusso et al. 2006) se plantea un modelo estacionario que representa curvas de polarización mediante numerosos parámetros y algunas relaciones electroquímicas, que representan el comportamiento de un stack de 5 KW. Se han planteado modelos de mayor complejidad en que son en gran parte modelos mecanicistas, en los cuales se considera también las leyes de conservación y transporte de masa, y el sobrepotencial óhmico es calculado empíricamente (Pisani et al. 2002). En otros modelos se plantea el estudio de problemas específicos como el encharcamiento y secado de la pila, y se propone un modelo que permite comparar el funcionamiento de la membrana Nafion 117 y Dow (Maggio et al. 2001).

Mecanicista

En los modelos mecanicistas las variables se relacionan mediante ecuaciones basadas en principios físico-químicos básicos. El modelado mecanicista en pilas de

combustible es una disciplina que se ha desarrollado ampliamente en los últimos tiempos.

En (Giner & Hunter 1969) se planteó el primer modelo para electrolito polimérico. Estaba basado en modelos de pilas de ácido fosfórico, aprovechando las similitudes de los electrodos porosos. A pesar de todo, el electrolito era considerado como un electrolito líquido.

Uno de los primeros modelos de pila de combustible fue desarrollado por Springer et al. (Springer & Zawodzinsky 1991). Este es un modelo 1D, isotermo y estacionario, desarrollado en el Laboratorio Nacional de Los Alamos. Ya en este modelo se estudió el transporte de agua en la membrana y la influencia de la conductividad de la membrana (Nafion). Springer deduce a través de su modelo el incremento de la resistencia de membrana con el incremento de la densidad de corriente, proponiendo el empleo de membranas más finas.

Poco después, Bernardi et al. (Bernardi & Verbrugge 1992) publicaron un modelo que, al igual que el modelo de Springer et al., era estacionario, 1D e isotermo. Sin embargo, se incluyen algunas consideraciones como el estudio de los factores que definían la limitación de corriente. Se estudian la mezcla de distintas fases, líquidas y gaseosas, y de distintas especies. Se estudia el efecto de la porosidad de los electrodos. Se propone un modelo de capa catalítica, llamado modelo macro-homogéneo, en el que se considera que el catalizador, el electrolito, el material conductor y los poros se encuentran homogéneamente distribuidos en todo el volumen del catalizador. Sin embargo, este modelo muestra limitaciones ya que considera que la membrana se encuentra completamente hidratada y que las fracciones molares de cada fase son constantes.

Uno de los primeros modelos que tiene en cuenta en los procesos térmicos y de 2D es el propuesto en (Nguyen & Knobbe 2003). Es un modelo estacionario, en el que se estudia el transporte de masa en sentido perpendicular a las capas y en el sentido de los canales del ánodo y del cátodo. El estudio térmico se realiza analizando el flujo de gases a través de los canales de ánodo y del cátodo, suponiendo que la membrana, los electrodos y las costillas de los canales son sólidos. También, se tuvieron en cuenta los procesos de evaporación-condensación

del agua, asumiendo la aproximación de que el agua formaba pequeñas gotas, con lo cual puede considerarse que el agua ocupa un volumen despreciable.

En (Wang et al. 1998, Zhou & Liu 2001) se propone un modelo tridimensional con algoritmos CFD (Computational Fluid Dynamics) con un concepto de modelado innovador, ya que se plantea un modelo mediante un dominio único, concepto introducido en (Gurau et al. 1998). El dominio único consiste en considerar que en todos los volúmenes de control estudiados en cada capa están presentes todos fenómenos modelados, no teniendo que precisar condiciones de contorno internas.

Se han estudiado los efectos del defecto de masa en (Baschuk & Li 2000). Mediante un modelo 1D, analizaron los efectos del defecto de masa por efecto de encharcamiento del cátodo. Se analizó el sobrepotencial de limitación de corriente producido por la disminución de la presión parcial de oxígeno en la zona catalítica debida a la presencia de agua. En (Um et al. 2000) se propone un modelo dinámico 2D, mediante el cual en este trabajo se estudia el efecto del defecto de masa de hidrógeno en el ánodo. Se puede observar que cuando se emplea hidrógeno procedente del reformado se produce un sobrepotencial a altas densidades de corriente, ya que la presión parcial del hidrógeno en el gas que alimenta el ánodo es significativamente inferior al del hidrógeno puro.

Uno de los fenómenos más importantes en el estudio de las pilas PEM es el efecto del agua sobre su funcionamiento. Los primeros modelos que estudiaron los efectos de difusión de agua en la membrana se muestran en (Springer & Zawodzinsky 1991, Fuller & Newman 1993, Nguyen & Knobbe 2003, Kulikovsky 1993). Las dificultades en introducir más de una fase en los algoritmos de CFD han hecho que en (Berning et al. 2002, Mazumder & Cole 2003) no se tenga en cuenta el efecto del transporte de agua, haciendo la aproximación de baja humedad. Otros modelos con CFD tiene en cuenta los efectos de la fase líquida en membrana (Um et al. 2000, Dutta & Shimpalee 2000) teniendo en cuenta el efecto de arrastre electro-osmótico.

En el área del modelado se hicieron inicialmente esfuerzos importantes en caracterizar los sobrepotenciales debidos a la membrana, ya que era el elemento diferenciador respecto al electrolito empleado en otros tipos de pilas de combus-

tible de baja temperatura. El modelo de membrana propuesto en (Verbrugge & Hill 1990) estudia la distribución del agua y considera la membrana como un electrolito líquido en el cual se produce una disolución de agua. En este sentido (Fuller & Newman 1993), describe el transporte de agua en la membrana en función de la temperatura. En (Springer & Zawodzinsky 1991) se emplearon los primeros datos experimentales de los coeficientes de arrastre electro-osmótico y coeficientes de difusión en el Nafion, pero no tuvieron en cuenta ni el efecto de difusión de agua en los electrodos ni el efecto de la presión parcial sobre la difusión del agua en cada una de las capas estudiadas. Además, el modelo de Springer et al. subestima el flujo de agua asociado al arrastre electro-osmótico, discrepando de los resultados experimentales obtenidos con altas densidades de corriente.

En (Berning et al. 2002) se propone un modelo basado en las permeabilidades hidráulicas de la membrana y de los electrodos. Este modelo les permitió calcular la velocidad del agua para diferentes densidades de corriente. También, les permitió analizar el efecto de la capa hidrofóbica de los electrodos en altas densidades de corriente, observando que se producía un aumento de la presión hidrostática y del flujo de agua en el sentido cátodo-ánodo. Estas consideraciones les permitieron determinar la cantidad adecuada de agua para hidratar la membrana en el arranque de la pila y para mantenerla correctamente hidratada para una determinada densidad de corriente. A diferencia del modelo de Bernardi et al., que considera que la cantidad de agua en el electrolito es constante, el modelo de Springer et al. estudia la variación del contenido de agua en la membrana.

En (Eikerling & Kornyshev 1998) se muestra un modelo 1D que tiene en cuenta los fenómenos en la membrana, tales como el arrastre electro-osmótico y el flujo de agua debido al gradiente de la presión hidráulica entre el ánodo y el cátodo. Así mismo, analiza el efecto de la corriente y la tensión sobre los parámetros de la membrana.

En (Wöhr et al. 1998) se estudia el efecto del agua en stacks. Se deduce de estos modelos que la temperatura en el interior del stack es superior al de las monoceldas. Esto supone una deshidratación de la membrana y por lo tanto una disminución en el rendimiento del stack. Los modelos mostrados en (Nguyen

& Knobbe 2003) indican que el efecto de la difusión hacia el ánodo del agua producida en el cátodo para una alta densidad de corriente, no es suficiente para mantener la membrana correctamente hidratada.

2.8.2 Clasificación dimensional

Los modelos pueden ser clasificados dimensionalmente en modelos 0D, 1D, 2D y 3D, dependiendo del número de dimensiones espaciales que se emplean en los modelos de pilas combustible. Los modelos 1D, 2D, 3D son habitualmente modelos mecanicistas. Normalmente, cuanto mayor es la dimensionalidad de un modelo mayor es su carga computacional.

Modelos 0D

Dentro de los modelos 0D se incluyen todos aquellos que no muestran ninguna dependencia con las variables espaciales. Todos los modelos analíticos mostrados en la Sección 2.8.1 se consideran 0D al no tener ningún tipo de dependencia espacial.

Modelos 1D

En los modelos 1D, la variable espacial habitualmente más estudiada es la dirección perpendicular a las capas que conforman la pila (Springer & Zawodzinsky 1991, Bernardi & Verbrugge 1992, Broka & Ekdunge 1997, Bevers et al. 1997, Baschuk & Li 2000, Rowe & Li 2001). En la representación de la pila de combustible mostrada en la Fig. 2.7 la dimensión analizada correspondería con la variable x.

El modelo de (Springer & Zawodzinsky 1991) describe la dependencia de la densidad de corriente con el flujo de agua a través del Nafion 117, en función de la coordenada x.

En (Bernardi & Verbrugge 1992) se muestra la concentración del H_2 y el O_2 en las capas catalíticas y en la membrana a lo largo de la coordenada x, considerando la permeabilidad de la membrana a los gases. También, se muestra la dependencia de la velocidad del agua con la coordenada espacial en cada una de las capas.

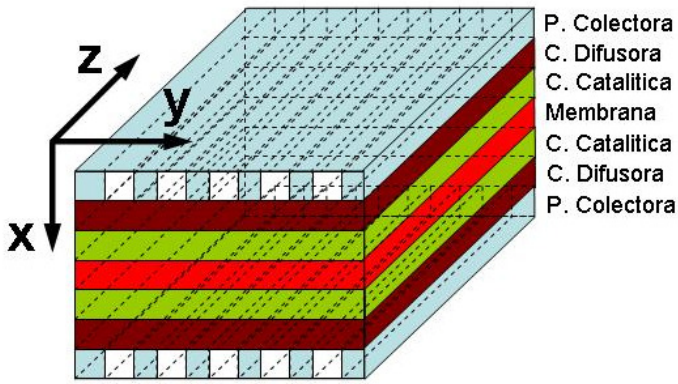


Figura 2.7: Coordenadas en la pila de combustible

En (Broka & Ekdunge 1997) se muestra de dependencia espacial de la concentración de oxígeno y sobrepotencial en la capa catalítica para diferentes densidades de corriente.

En (Bevers et al. 1997) se formula un modelo dinámico donde se representa la dependencia espacial de la presión de oxígeno en la capa catalítica con diferentes densidades de corriente y porosidades. Sin embargo, no se muestran simulaciones dinámicas.

En (Rowe & Li 2001) se muestra la dependencia espacial, a lo largo de cada una de las capas modeladas (membrana, ánodo y cátodo), de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el cátodo, para diferentes densidades de corriente.

Modelos 2D

Los modelos 2D, se pueden dividir en dos grupos en función de qué direcciones son estudiadas.

- Un grupo analiza el comportamiento fluidodinámico de las especies a lo largo del canal. En la Fig. 2.7, correspondería con las direcciones x y z. Algunos de estos modelos consideran únicamente los cambios en las condiciones de contorno. Esto quiere decir que son un conjunto de modelos 1D relacionados entre si mediante variables del canal (variación en las concentraciones de las especies, presiones, etc.). Estos modelos son llamados pseudo-2D o modelos 1+1D (Springer et al. 1993, Weber et al. 2004). La simulaciones de

los modelos pseudo-2D precisan menor carga computacional que los modelos estrictamente 2D. Existen numerosos modelos estrictos 2D que estudian el comportamiento de la celda a lo largo del canal. En la mayoría de estos modelos se consideran las regiones como materiales isotrópicos. Los modelos consideran que el agua en fase líquida no afecta a la conducción a través de los canales, sólo se considera los efectos de evaporación-condensación. La fluidodinámica de los canales es habitualmente modelada mediante las ecuaciones de Navier-Stokes (Nguyen & White 1993, Fuller & Newman 1993, van Bussel et al. 1998, Um et al. 2000, Wang et al. 2001). Este tipo de modelos 2D permiten predecir las caída de concentración de oxígeno a lo largo de los canales, producidos por una limitación en el transporte de masa. Los resultados de (Fuller & Newman 1993) muestran que la densidad de corriente a lo largo del canal es homogénea, ya que las caídas de concentración no son significativas.

- Otros modelos estudian el comportamiento fluidodinámico de las especies a través de la capa difusora y de las costillas de los canales. Por lo tanto, las direcciones analizadas serán las señaladas como x e y en la Fig. 2.7. Estos modelos son especialmente interesantes para el estudio de la topología interdigitada, ya que el flujo de alimentación debe transitar a través de la capa difusora.

  En (Natarajan & Nguyen 2001) se plantea un modelo dinámico del cátodo, analizando la membrana, la capa catalítica, la capa difusora y la placa terminal. En este modelo se estudia el comportamiento de la celda con distribución de canales convencional, donde los procesos difusivos son predominantes. Su trabajo concluye que la capa difusora debe ser lo más fina posible y alcanzar una elevada porosidad, en compromiso con no incrementar en exceso el sobrepotencial óhmico.

  En (Kulikovsky et al. 1999) se presenta un modelo estacionario que demuestra la existencia de zonas muertas de catálisis en la zona central de cada canal, proponiendo ahorro de catalizador mediante una disminución de car-

ga de catalizador en las zonas de muertas, sin una pérdida de densidad de corriente significativa.

En (Yi & Nguyen 1999) se plantea un modelo estacionario para una topología interdigitada. Las simulaciones concluyen que la reducción del espesor de la capa difusora en las topología interdigitada mejoran el comportamiento de las celdas. Además, cuando se emplea aire se observa que aumentando el flujo de gases se produce un aumento en la densidad de corriente. El flujo de gases puede incrementarse bien aumentado la diferencia de presión entre la entrada y la salida, o bien reduciendo el tamaño de las costillas entre los canales. Sin embargo, este modelo sólo considera el agua en fase vapor, no considerando los problemas asociados a la presencia de agua líquida en el electrodo y por lo tanto la limitación de corriente por transporte de masa.

Modelos 3D

Los modelos 3D estudian las tres coordenadas espaciales de la pila. Al igual que en los modelos pseudo-2D, se han desarrollado análogamente los modelos pseudo-3D, que consisten en modelos 1D en sentido perpendicular a cada una de las capas estudiadas (dirección x) como los mostrados anteriormente, conectados mediante condiciones de contorno a modelos fluidodinámico 2D (Kulikovsky 2001). Debido a la elevada carga computacional de estos modelos, suelen ser modelos estacionarios que son simulados empleando software comercial como por ejemplo Fluent (Hontañón et al. 2000, Dutta & Shimpalee 2000, Pasaogullari & Wang 2002, Kumar & Reddy 2003) o CFX de ANSYS (Berning et al. 2002). La mayoría de estos modelos se centran en el estudio fluidodinámico de diferentes configuraciones de canales. Algunos trabajos estudian el comportamiento de la topología de canales en serpentín (Dutta & Shimpalee 2000, Nguyen et al. 2004, Kumar & Reddy 2003). Otros estudian la topología interdigitada (Um & Wang 2004). Se han realizado estudios comparando la topología de canales paralelos con la interdigitada (Hu et al. 2004), así como comparando todas estas topologías entre si (Pasaogullari & Wang 2002). También en (Kumar & Reddy 2003) se ha analizado el efecto de las dimensiones de los canales y su forma (circular, cuadrada

o triangular) sobre el consumo de hidrógeno y la caída de presión en los canales, empleando espumas metálicas como material difusor.

2.8.3 Clasificación isotermos/no-isotermos

En los modelos isotermos (Springer & Zawodzinsky 1991, Bernardi & Verbrugge 1992, Yi & Nguyen 1999, Um et al. 2000) se considera que la temperatura es constante durante la simulación, mientras que en los modelos no-isotermos la temperatura puede variar en función del tiempo.

En (Fuller & Newman 1993, Nguyen & White 1993) se propusieron modelos en los cuales se contempla la conducción calorífica pero no se define ninguna fuente calorífica. En otros trabajos (Wöhr et al. 1998, Yi & Nguyen 1999, Rowe & Li 2001), se han incluido efectos térmicos, tales como la generación de calor por conducción eléctrica (efecto Joule), o el calor generado por la reacción electroquímica. En (Dutta & Shimpalee 2000, Maggio et al. 2001, Berning et al. 2002) se han formulado estudios térmicos en modelos 3D.

El análisis térmico puede ser especialmente importante cuando se analizan los efectos de la deshidratación de la membrana producida por el aumento de la temperatura.

2.8.4 Clasificación estacionario/dinámico

Los modelos pueden ser clasificados, atendiendo a la dependencia temporal de sus variables, en modelos dinámicos o estacionarios. En la actualidad se han desarrollado un número menor de modelos de celda PEM dinámicos que estacionarios.

A su vez, podemos clasificar los modelos dinámicos en modelos mecanicistas, modelos de circuito equivalente y modelos de caja negra. Los modelos mecanicistas describen relaciones físico-químicas complejas entre las variables, mientras que los modelos de circuito equivalente sólo representan la dinámica de la respuesta eléctrica de la celda, estando compuestos de componentes eléctricos, que representan de manera simplificada algunos procesos significativos en la celda de combustible. Los modelos de caja negra relacionan algunas de las variables de

funcionamiento de la pila mediante funciones de transferencia, cuyos parámetros no definen propiedades físico-químicas concretas.

En (Bevers et al. 1997, Um et al. 2000, Costamagna 2001, Ceraolo et al. 2003) se muestra algunos modelos mecanicistas dinámicos. Existen modelos de circuitos eléctricos equivalentes (Macdonald 1987) utilizados para caracterizar numerosos sistemas electroquímicos.

Los modelos eléctricos equivalentes son empleados juntos con las técnicas EIS, para caracterizar las pilas de combustible (Wagner 2002, Iftikhar et al. 2006, Yuan et al. 2006, Sadli et al. 2006, Boillot et al. 2006, Fouquet et al. 2006, Reggiani et al. 2007). La técnica EIS y los circuitos equivalentes son descritos con más detalle en la Sección 2.7.

2.9 Paradigmas y lenguajes para el modelado de pilas de combustible

El uso de lenguajes de modelado orientado a objetos ha crecido gradualmente desde los comienzos de la década de 1990, constituyendo en la actualidad una alternativa al modelado mediante diagramas de bloques. En esta sección se describen las diferencias entre el modelado basado en diagramas de bloques y el paradigma del modelado físico, el cual está íntimamente relacionado con el modelado orientado a objetos acausal. Asimismo, se describen los conceptos básicos del modelado orientado a objetos y las características que deben tener los entornos de simulación que soportan este tipo de lenguajes.

El lenguaje de modelado orientado a objetos empleado en este trabajo de tesis es Modelica. En esta sección se discuten algunas de las capacidades más relevantes de Modelica, mostrando algunos ejemplos que ilustran cómo se ha sacado partido de esas capacidades en el diseño y programación de las librerías *GAPI*Lib y *FuellCell*Lib.

Finalmente, se describen diferentes aproximaciones al modelado de pilas de combustible, incluyendo las siguientes: (1) la programación de los algoritmos nu-

méricos necesarios para la simulación del modelo usando algún lenguaje de programación, como puede ser C o Fortran; (2) el uso de herramientas comerciales para la simulación de modelos fluido-dinámicos, como puede ser la herramienta FLUENT; (3) el uso de entornos de simulación para el modelado gráfico basado en bloques, como puede ser Matlab/Simulink; y finalmente, (4) el empleo de lenguajes de modelado orientados a objetos, como puede ser Modelica.

2.9.1 El paradigma del modelado basado en bloques

El modelado mediante diagramas de bloque puede ser considerado como una evolución del paradigma del modelado analógico (Astrom et al. 1998). Requiere del empleo de modelos explícitos, descritos mediante ecuaciones diferenciales ordinarias, y en los cuales la causalidad computacional queda definida explícitamente.

Estas restricciones condicionan seriamente la tarea de modelado (Astrom et al. 1998). Por ejemplo, puede ser preciso introducir dinámicas ficticias en el modelo con el fin de evitar el establecimiento del sistema con ecuaciones simultáneas. El programador debe manipular el modelo para transformar sus ecuaciones en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (Ordinary Differential Equations, ODE), lo cual supone un esfuerzo añadido a la tarea de modelado. Sin embargo, la principal ventaja de este paradigma, es que una vez obtenido el sistema de ecuaciones, la integración numérica (el proceso de simulación) de los sistemas ODE es una área madura y está bien desarrollada. ACSL, EASY5 y SIMULINK son algunos ejemplos de lenguajes de simulación de propósito general que permiten el modelado gráfico mediante diagramas de bloques.

2.9.2 El paradigma del modelado físico

El paradigma del modelado físico está basado en la metodología de modelado modular. Normalmente, las etapas básicas del modelado físico son las siguientes (Astrom et al. 1998, Steward 1981):

- Definición de la estructura del sistema y partición del sistema en subsistemas

- Definición de la interacción entre subsistemas
- Descripción del comportamiento interno de cada subsistema, independientemente de los demás, en términos de balances de materia, de energía y momento, y de las relaciones constitutivas de los medios.

El modelo se representa mediante ecuaciones diferenciales, algebraicas y discretas, las cuales son disparadas mediante eventos. Se trata, por tanto, de modelos DAE híbridos.

Algunos ejemplos de lenguajes de modelado orientado a objetos son ABACUSS II (ABACUSS 2005), ASCEND (Piela 1989), Dymola (Elmqvist 1978), EcosimPro (EcosimPro 2007), gPROMS (Barton 1992), MODE.LA (MODEL.LA 2001, Stephanopoulos et al. 1990) y Modelica (Modelica 2007). Dymola fue el primer lenguaje de modelado que apareció en el mercado (Cellier 1993). El lenguaje Modelica (Modelica 2007, Fritzson et al. 2002) ha sido diseñado por desarrolladores de los lenguajes de modelado orientado a objetos Allan, Dymola, NMF, ObjectMath, Omola, SIDOPS+, Smile y por desarrolladores de modelos en distintas áreas. Este lenguaje pretende servir como formato estándar para la representación externa de los modelos, facilitando el intercambio de los mismos entre diferentes desarrolladores y herramientas.

La característica común a estos lenguajes de modelado es la metodología de orientación a objetos, la descripción acausal del modelo y la necesidad de que el entorno de simulación manipule simbólicamente las ecuaciones del modelo (Urquia & Dormido 2002*a*). Estos lenguajes soportan una descripción declarativa de los modelos basada en ecuaciones (modelado orientado a ecuaciones) en vez de basada en asignaciones. La información de qué variable debe ser resuelta de cada ecuación no se incluye en el modelo (modelado acausal). Esto permite una mejor reutilización de los modelos, ya que las ecuaciones no especifican una dirección en concreto en el flujo de datos. Y por lo tanto, un modelo puede ser empleado en más de un contexto de flujo de datos. Los programas que soportan estos lenguajes de modelado implementan algoritmos para decidir de manera automática qué ecuación emplear para calcular cada variable desconocida.

Las manipulaciones simbólicas que realizan estos programas sobre los modelos, pueden clasificarse en dos tipos atendiendo a su propósito. En primer lugar, las manipulaciones cuya finalidad es traducir la descripción orientada a objetos del modelo en un modelo plano (Fritzson et al. 2002). El modelo plano consiste un el conjunto de ecuaciones y funciones del modelo, eliminando toda la orientación a objetos. En segundo lugar, la manipulaciones cuya finalidad es transformar el modelo plano de tal manera que pueda ser resuelto eficientemente. Este segundo tipo de manipulaciones incluye:

- La formulación eficiente de las ecuaciones del modelo completo, eliminando las variables redundantes y las ecuaciones triviales que son obtenidas de la conexión de submodelos.
- La ordenación de las ecuaciones.
- La manipulación simbólica de aquellas ecuaciones en las cuales las variables desconocidas aparecen linealmente.
- La reducción del índice del sistema a cero o uno (Brenan et al. 1996, Mattsson & Söderlind 1992, Pantelides 1988)

Los entornos de modelado precisan, para la simulación de los sistemas DAE híbridos tener las siguientes características:

- El algoritmo de la simulación debe ser apropiado para la simulación de sistemas híbridos.
- Debe realizarse un tratamiento adecuado de los eventos discretos (Elmqvist et al. 1993), que incluye su detección, la determinación del instante de disparo (Elmqvist et al. 1993, Cellier 1979, Cellier et al. 1993, Elmqvist et al. 1994) y la solución del problema del reinicio.
- Debe emplear algoritmos para la manipulación simbólica de sistemas lineales de ecuaciones simultaneas y el tearing de las ecuaciones no lineales (Elmqvist & Otter 1994).

Además, los entornos de simulación necesitan incluir al menos un algoritmo para resolver sistemas DAE, como puede ser DASSL (Brenan et al. 1996).

2.9.3 Conceptos básicos del modelado orientado a objetos

La práctica del modelado físico empleando lenguajes de modelado orientado a objetos reduce considerablemente el esfuerzo de modelado. La metodología de modelado orientado a objetos facilita el diseño, la programación, la reutilización y el mantenimiento de los modelos. Como consecuencia, reduce el coste de modelado (Piela 1989, Nilsson 1989). Esta metodología de diseño incorpora conceptos como el modelado modular y jerárquico (Urquia & Dormido 2002*a*).

Las etapas básicas en la aplicación de la metodología del modelado modular son las siguientes (Steward 1981). En primer lugar, se define de la estructura del sistema y se divide en subsistemas. A continuación, se define de la interacción entre los subsistemas. Finalmente, se describe el comportamiento de cada subsistema, independientemente del de los demás.

Para posibilitar el modelado modular, el lenguaje de modelado debe permitir describir cada submodelo independientemente de los otros, la conexión entre los submodelos y la abstracción, que es la capacidad de usar un submodelo sin conocer sus detalles internos.

Una manera de favorecer la abstracción es distinguir, al describir el submodelo, entre su interfaz y su descripción interna. Los interfaces describen la interacción entre el modelo y su entorno. La descripción interna contiene la información acerca de la estructura y comportamiento del modelo.

La abstracción y la modularización están relacionados con el encapsulado de la información, según el cual sólo las variables de la interfaz del modelo son accesibles desde otros modelos. El encapsulado de la información facilita la modificación, las pruebas y el mantenimiento de los modelos (Nilsson 1993).

De la misma manera, la descripción jerárquica de los modelos facilita su diseño, programación, mantenimiento y reutilización. Consiste en describir el modelo progresando desde un menor nivel de detalle hacia niveles mayores de detalle: el modelo es dividido en submodelos, los cuales a su vez son divididos en subsubmodelos y así sucesivamente.

La descripción modular y jerárquica de los modelos permite clasificarlos en primitivos y compuestos. Los modelos primitivos (o atómicos) son aquellos que no están compuestos por otros submodelos. Contienen, por tanto, las ecuaciones que describen el comportamiento del sistema. Los modelos compuestos (o moleculares) están formados por un conjunto de modelos primitivos o compuestos conectados entre sí (Urquia & Dormido 2002*a*).

La metodología del modelado orientado a objetos está basada en los tres conceptos descritos previamente: la abstracción, el encapsulado de la información y la modularización. Otros conceptos importantes son el de clase e instanciación de una clase (Nilsson 1989). Una clase es la descripción de un conjunto de objetos con propiedades similares. Los modelos son representados como clases y no como instanciaciones de clases, ya que habitualmente un modelo es la descripción de un tipo de sistema y no la descripción de un sistema en particular. La simulación se realiza sobre una instanciación del modelo (Urquia & Dormido 2002*a*).

La composición y la especialización son las dos formas fundamentales de reutilizar los modelos. La composición es la capacidad de definir nuevos modelos mediante la conexión de modelos definidos previamente. La especialización es la capacidad de definir un nuevo modelo especializando otros modelos previamente definidos. La herencia es una forma de compartir información mediante la especialización: la subclase hereda todos los atributos de la superclase (o superclases, en el caso de la herencia múltiple). Así pues, la subclase puede ser considerarse como un refinamiento o especialización del concepto general definido en la superclase, al cual se le añade nuevos componentes o ecuaciones.

La parametrización es un concepto clave relacionado con la reutilización de los modelos. Un parámetro de un modelo es cualquiera de sus propiedades que pueden ser modificadas con el objetivo de adaptar el modelo a sus diferentes aplicaciones. En un sentido amplio, un parámetro puede ser tan simple como una variable y tan complejo como la estructura de un submodelo (Modelica 2007).

Otro concepto relacionado con la reutilización de los modelos es el polimorfismo. Dos modelos son polimórficos cuando sus interfaces tienen la misma estructura y tienen el mismo número de grados de libertad, los cuales se definen

como la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones que lo describen. El polimorfismo es la primera condición que deben satisfacer aquellos modelos que pueden ser usados en el mismo contexto y que puedan ser intercambiados sin modificar el resto del sistema (Barton 1992). Frecuentemente, los modelos polimórficos tienen una superclase en común: su interfaz.

2.9.4 El lenguaje de modelado Modelica

Los modelos de las librerías *FuelCell*Lib y *GAPI*Lib han sido desarrollados empleando el lenguaje de modelado Modelica. A continuación, se describen algunas de las características fundamentales de este lenguaje de modelado, de las cuales se ha sacado partido en el desarrollo de estas librerías.

Causalidad computacional

Modelica permite describir los modelos de manera acausal. Es decir, empleando ecuaciones. Así mismo, Modelica permite describir el modelo usando asignaciones, es decir, sentencias en las cuales se asigna a una variable el valor obtenido de evaluar una expresión. Por tanto, Modelica permite combinar la descripción causal de algunas partes del modelo con la descripción acausal de otras. Las ecuaciones deben ser definidas en secciones *equation* y las asignaciones en secciones *algorithm*. Tanto en la definición de las ecuaciones como en la definición de las asignaciones, Modelica soporta la notación matricial.

La mayoría de los modelos contenidos en *FuelCell*Lib son descritos de manera acausal. Es decir, mediante ecuaciones en las cuales no se especifica la causalidad computacional. Por ejemplo, la ecuación del flujo protónico en la capa catalítica forma parte de un modelo que describe el transporte de especies. Dicha ecuación ha sido escrita de la forma siguiente:

```
exa1.je = ks*(exa2.vs - exa1.vs)/da;
```

donde `exa1.je` representa el flujo protónico, `exa2.vs` y `exa1.vs` la tensión en los puntos entre los que se establece el flujo, `ks` la resistencia del electrolito al tránsito protónico y `da` el espesor. Puesto que `ks` y `da` son parámetros a los cuales se

asigna un valor conocido, esta ecuación puede ser usada, dependiendo del resto de ecuaciones del modelo, para calcular el flujo protónico o una de las tensiones.

Funciones

Modelica permite definir funciones, cuya operación es descrita mediante una secuencia de asignaciones. En otras palabras, las funciones pueden ser usadas para agrupar código algorítmico con el fin de facilitar su reutilización y mejorar la legibilidad de los modelos. Las funciones pueden ser llamadas desde las ecuaciones y desde las asignaciones que componen la descripción de los modelos.

La librería *GAPI*Lib está básicamente compuesta de funciones, cada una de las cuales describe de manera algorítmica una de las operaciones a realizar en la estimación de parámetros empleando algoritmos genéticos.

Por ejemplo, la función *Fit_Order* realiza la ordenación de un conjunto de individuos en función de su validez. Se introducen como argumentos de entrada a la función todos los individuos, acompañados de su valor de validez, y se obtiene como salida de la función la lista de individuos ordenados en sentido decreciente de este parámetro.

Orientación a objetos

Modelica es un lenguaje modelado orientado a objetos y como tal facilita la aplicación de dicha metodología. En concreto, soporta herencia múltiple, la descripción modular y jerárquica de los modelos, el encapsulado de la información y facilita la abstracción.

Modelica soporta la herencia múltiple. Tal y como se describió previamente, esta propiedad permite a un modelo heredar información de varios modelos "superclase" o "clase padre". Esta característica es especialmente útil para la reutilización de los modelos.

Modelica soporta la descripción modular y jerárquica de los modelos. Los modelos de *FuelCell*Lib explotan ambas capacidades, ya que la pila se ha descrito mediante la conexión de los modelos de las capas que la conforman. A su vez, cada una de estas capas ha sido modelada mediante la conexión de un cierto

número de volúmenes de control, que representan la discretización espacial del medio, y determinados fenómenos de transporte de especies entre estos volúmenes de control.

Modelica facilita el encapsulado de la información. En concreto, permite ocultar aquellas variables de un modelo que no forman parte de su interfaz. Todas las variables auxiliares de *FuelCell*Lib y *GAPI*Lib se consideran *protected*, lo cual hace que estas variables no puedan interaccionar con el resto del sistema, facilitando la comprensión en el proceso del modelado.

Modelica facilita la abstracción, al proporcionar una clase específica, denominada *connector*, para describir la interfaz de los modelos. De esta forma, el lenguaje permite diferenciar claramente entre la interfaz del modelo y su descripción interna. En todos los modelos desarrollados en la librería *FuelCell*Lib se ha hecho una clara distinción entre la definición de las interfaces, definidas mediante clases *connector*, y la descripción interna, definida como una subclase de la interfaz.

Anotaciones

Modelica permite incluir anotaciones (sentencias *annotation*) en el código de los modelos, cuya función incluye, por una parte, describir los atributos gráficos del icono y diagrama gráficos del modelo, y por otra, describir la documentación en código HTML del modelo. Esta información es actualizada y empleada por los entornos de simulación con editores gráficos de modelos, como es el caso de Dymola.

Se ha definido un icono gráfico para cada uno de los modelos de volúmenes de control, fenómenos de transporte, capas, interfaces, componentes eléctricos, etc. de la librería *FuelCell*Lib, con el fin de facilitar su instanciación y conexión empleando el editor gráfico de modelos de Dymola. Asimismo, todos los modelos de la librería *FuelCell*Lib han sido documentados usando código HTML embebido, dentro de sentencias *annotation*, de tal manera que el usuario de la librería disponga de información acerca de su uso y también de la forma en que han sido diseñados.

Parametrización

En Modelica, se consideran *parámetros* aquellas variables del modelo independientes del tiempo, a las cuales puede asignarse valor con el fin de adaptar el modelo a la aplicación en concreto a la que se destina. Por ejemplo, en la librería *FuelCell*Lib se han definido como parámetros de los modelos todas aquellas propiedades físicas cuyo valor no varía a lo largo de la simulación, tales como la conductividad electrónica y protónica de las capas, los coeficientes de difusión de los gases, la temperatura, el espesor de los materiales, etc.

Asimismo, Modelica permite definir como parámetro la clase de un objeto, este tipo de clases se denominan clases reemplazables. De este modo al instanciar o heredar un modelo puede redefinirse la clase de aquellos de sus componentes cuya clase es reemplazable.

Inicialización

Modelica permite formular separadamente el modelo a emplear en la fase de inicialización y el modelo a emplear durante la simulación. En las secciones *initial equation* e *initial algorithm* pueden definirse ecuaciones o asignaciones válidas únicamente en la fase de inicialización. Es decir, válidas únicamente para la resolución del modelo en el instante inicial de la simulación.

Descripción del experimento

El lenguaje Modelica incluye un conjunto de instrucciones para la experimentación con el modelo, que permiten modificar el valor de los parámetros del modelo, establecer los parámetros de la simulación (tiempo inicial y final, intervalo de comunicación, método numérico de integración, etc.), manipular ficheros de datos (lectura y escritura de datos en ficheros), realizar operaciones sobre los datos obtenidos como resultado de la simulación, etc. Esta capacidad del lenguaje Modelica permite programar experimentos complejos a realizar sobre los modelos de manera sencilla. Empleando los comandos para la definición de experimentos, pueden programarse ficheros *script* (con extensión .mos) que automaticen la eje-

cución de una batería de simulaciones y el tratamiento en cada caso de los datos de entrada y salida de las simulaciones.

La librería *FuelCell*Lib contiene ficheros .mos en los cuales se han definido experimentos, tales como la obtención de curvas de polarización. Para obtener la curva de polarización se han realizado tantas réplicas de la simulación como puntos conforman la curva.

Igualmente, en la librería *GAPI*Lib se ha empleado el lenguaje de comandos de Modelica para la programación de los algoritmos genéticos. La aplicación de las técnicas de identificación de parámetros mediante algoritmos genéticos requieren de la realización de gran número de simulaciones de los modelos a evaluar, de operaciones y manipulaciones sobre los resultados de las simulaciones, del almacenamiento en memoria de dichos resultados, etc. Toda esta secuencia de simulaciones y operaciones sobre los datos ha sido preprogramada empleando el lenguaje para la definición de experimentos de Modelica y puede ser ejecutada sin intervención del usuario.

Eventos y funciones con varias ramas

Modelica permite la descripción de eventos en el estado y de ecuaciones de tiempo discreto. Para ello, se emplea la cláusula *when*, así como las funciones *reinit* y *pre*. Estos recursos del lenguaje para la descripción de eventos han sido ampliamente empleados en la librería *FuelCell*Lib. Un ejemplo de ello es la parte de tiempo discreto de los modelos de las cargas eléctricas, contenidas en el paquete *Loads* de *FuelCell*Lib.

Asimismo, Modelica permite definir funciones con varias ramas. Se emplea para ello la sentencia *if-then-else*. Este tipo de sentencias han sido empleadas en la librería *FuelCell*Lib para la definición, por ejemplo, de los fenómenos de transporte cuyo sentido es reversible en tiempo de simulación.

Por otra parte, Modelica permite definir conjuntos de ecuaciones que serán o no incluidos en el modelo en función del valor que tome una determinada condición booleana. Para ello se emplean los bloques *if-then-end if*.

Este recurso del lenguaje se utiliza en *FuelCell*Lib para definir modelos alternativos, correspondientes a diferentes conjuntos de hipótesis. De esta manera, el usuario del modelo puede escoger, simplemente mediante la asignación de valor a unos determinados parámetros, qué conjunto de hipótesis quiere emplear en cada réplica de la simulación. El valor de los parámetros escogido por el usuario habilitan determinado conjunto de ecuaciones, correspondientes a la hipótesis seleccionada, y eliminan del modelo las ecuaciones correspondientes al resto de hipótesis acerca del mismo fenómeno.

Por ejemplo, el efecto del arrastre electro-osmótico en la membrana es incluido o no en el modelo en función de valor que el usuario asigne al parámetro `ModHyp3`. Con el fin de ilustrar por completo el empleo de esta funcionalidad del lenguaje Modelica, se muestra el código, perteneciente a la clase *tp_mem*, que permite considerar o no el efecto del arrastre electro-osmótico:

```
//   LIQUID WATER TRANSPORT EQUATIONS
 //*******************************************************************
 // HYP3------>Case 1:  No Electro-Osmotic Drag effect
 //*******************************************************************
 if not ModHyp3 == 1 then
   exa1.jwl = -((rom/massh2o)*Dwl*(exa2.Xs - exa1.Xs)/da);
 end if;
 //*******************************************************************
   //*******************************************************************
 // HYP3------>Case 2:  Electro-Osmotic Drag effect
 //*******************************************************************
 if ModHyp3 == 1 then
   exa1.jwl = -((rom/massh2o)*Dwl*(exa2.Xs - exa1.Xs)/da) + ndrag*(exa1.jp/F);
 end if;
```

Librerías

El lenguaje Modelica permite agrupar las clases en librerías denominadas *packages*. Esto facilita la organización de las clases en librerías, atendiendo a su finali-

dad, características, etc. Puede definirse librerías a distintos niveles jerárquicos, es decir, un package puede contener a su vez otros y así sucesivamente.

Las librerías *FuelCell*Lib y *GAPI*Lib están estructuradas en *packages*, en los que se agrupan los modelos en función de sus características y finalidad. Por ejemplo, *FuelCell*Lib está compuesta por los *packages Units*, *casestudies*, *Basics*, etc. A su vez, el paquete *Basics* contiene el *package Loads*, etc.

Asimismo, Modelica permite "encapsular" un package, de tal modo que sea necesario importarlo para poder acceder a las clases que lo componen. Esta capacidad de definir packages encapsulados facilita y hace más robusta la gestión de las librerías de modelos.

Modelica cuenta con un conjunto de librerías estándar. Estas librerías pueden ser empleadas gratuitamente y pretenden marcar ciertas directrices estandarizadoras referentes al modelado en el ámbito para el cual están concebidas. Por ejemplo, en lo referente a la selección de las variables de la interfaz de los modelos, la nomenclatura, etc.

Una de las librerías estándar de Modelica es la destinada al modelado de circuitos eléctricos. La librería *FuelCell*Lib ha sido diseñada haciendo compatible sus componentes eléctricos con los de la librería eléctrica estándar de Modelica.

2.9.5 Diferentes aproximaciones al modelado de pilas de combustible

En esta sección se describen cuatro aproximaciones diferentes al modelado de pilas de combustible. En primer lugar, el empleo de herramientas para el análisis de sistemas fluidodinámicos. A continuación, se citarán algunos trabajos en los que se han programado los algoritmos de simulación empleando algún lenguaje de programación. Seguidamente, se describirán algunas herramientas que permiten la descripción de los modelos de la pila empleando la metodología del modelado gráfico basado en bloques. Finalmente, se describirá el empleo de lenguajes de modelado orientado a objetos de propósito general.

Entornos de simulación para análisis fluidodinámico

Los programas de análisis fluidodinámico, como es el software FLUENT (Hontañón et al. 2000, Dutta & Shimpalee 2000, Pasaogullari & Wang 2002, Kumar & Reddy 2003), CFX (Berning et al. 2002) o STAR-CD (Wang & Wang 2006) no están concebidos para soportar el modelado orientado a objetos. Por otra parte, estas herramientas están diseñados para la el análisis de los sistemas en el estacionario.

Otras herramientas comerciales, como GCTool (GCTool 2007), emplean código secuencial escrito en el lenguaje de programación C, para simular modelos dinámicos de pilas de combustible 0D.

Codificación de los algoritmos empleando lenguajes de programación

El paquete de integración LIMEX (Nowak 1999) ha sido empleado para simular el modelo 1D dinámico presentado en (Wöhr et al. 1998).

Para simular el modelo descrito por (Natarajan & Nguyen 2001), se realizan las simulaciones empleando el método descrito por (Nguyen & White 1998) para 2D, extensible a 3D. Para ello, el algoritmo de la simulación se programó directamente en un lenguaje de programación no especificado en la referencia.

Modelado gráfico basado en bloques

El entorno de simulación orientado a bloques Matlab/Simulink (Matlab 2008) se ha empleado para simular modelos dinámicos mecanicistas de celda de combustible PEM (Ceraolo et al. 2003). También, se ha empleado este lenguaje para el desarrollo de la herramienta comercial Emmeskay (Emmeskay 2008), que permite realizar modelos 0D de pilas de combustible.

La módulo comercial de ingeniería química de modelado dinámico de FEMLAB (FEMLAB 2008), permite simular modelos mecanicistas 2D de pilas de combustible. Esta herramienta emplea código Matlab.

Se han simulado modelos dinámicos de pilas de combustible mediante funciones de transferencia (Golbert & Lewin 2004). Las simulaciones se realizaron empleando los diagramas de bloques de Matlab/Simulink.

Sin embargo, los entornos que soportan el formalismo del modelado gráfico basado en bloques proporcionan capacidades para la reutilización de los modelos inferiores a las que proporcionan los entornos que soportan el modelado orientado a objetos (Astrom et al. 1998).

Modelado orientado a objetos

Se han desarrollado otros modelos de pilas de combustible en el lenguaje Modelica, empleando la metodología de la orientación a objetos (D.Steinmann & Treffinger 2000). Estos modelos de pila de combustible únicamente son capaces de mostrar el comportamiento estacionario de las pilas de combustible y no muestran dependencia de sus variables con la coordenada espacial.

Así, los modelos de pilas de combustible desarrollados en *FuelCell*Lib, que permiten el modelado dinámico 1D de pilas PEM, suponen un avance sobre el estado actual del arte.

2.10 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado una visión histórica del desarrollo de las pilas de combustible. En la actualidad, este desarrollo se ve motivado por la necesidad inminente de proponer una solución alternativa al uso de combustibles fósiles, debido en parte a su escasez, y en parte a su efecto nocivo sobre el medio ambiente. Las pilas de combustible son una opción para la generación de energía eléctrica, especialmente en sistemas portátiles.

También, se ha presentado un conjunto de fenómenos y problemas derivados del empleo de las pilas de combustible, y en particular de las pilas de combustible PEM, planteando el conjunto de ventajas y de problemas que derivan de su uso.

El empleo de las pilas de combustible, y en particular de las pilas de combustible PEM, precisa del uso de sistemas de control. Se han descrito dos técnicas

para la diagnosis del estado de la pila: la espectroscopía de impedancia y la interrupción de corriente. La técnica de diagnosis basada en EIS no ha sido concebida para su aplicación en sistemas comerciales portátiles. Asimismo, las técnicas de interrupción de corriente únicamente permiten estimar el valor de la resistencia de la membrana. En consecuencia, la diagnosis de pilas en este tipo de aplicaciones es un tema de investigación abierto, que se abordará en los Capítulos 7 y 8.

Por otra parte, la complejidad de estos sistemas hace que el modelado de la celda pueda jugar un papel muy importante. Por ello, se ha presentado un visión amplia del modelado de las pilas de combustible, enfatizándose el hecho de que el modelado es una herramienta muy potente para realizar avances en el desarrollo de las pilas, y en concreto en las pilas PEM.

El modelado de pilas de combustible es un campo de investigación muy activo, en el cual comienzan a aplicarse los paradigmas del modelado modular, jerárquico y orientado a objetos.

El lenguaje de modelado Modelica es un lenguaje orientado a objetos que permite realizar una descripción acausal de los modelos. Esto facilita la reutilización del código, permitiendo que el desarrollo y mantenimiento de los modelos pueda realizarse de manera más eficiente. Asimismo, el entorno de simulación Dymola, que soporta el lenguaje Modelica, constituye el estado del arte. Por estos motivos, las librerías realizadas a lo largo de este trabajo de tesis (*FuelCell*Lib y *GAPI*Lib), han sido desarrolladas empleando el lenguaje Modelica y el entorno de simulación Dymola.

3

Hipótesis de Modelado de *FuelCell*Lib

3.1 Introducción

La librería *FuelCell*Lib ha sido desarrollada para disponer de una herramienta que permita analizar el comportamiento de las pilas de combustible, especialmente en el caso de las celdas de combustible PEM. Se ha buscado alcanzar un compromiso entre el coste computacional de las simulaciones y la precisión de los datos obtenidos, ya que para poder encontrar aplicación en el ámbito del control las simulaciones deben poder realizarse en un corto espacio de tiempo.

Los modelos empleados en el desarrollo de *FuelCell*Lib pueden clasificarse dentro de los modelos mecanicistas, ya que los fenómenos modelados son generalmente estudiados desde los principios básicos físico-químicos, aunque se han introducido algunas relaciones semiempíricas como se verán en la Sección 3.2. Por estas razones, la librería fue diseñada para modelar espacialmente en 1D (en la dirección ortogonal a las capas de la celda de combustible), permitiendo simular modelos dinámicos, que son los usados en el ámbito del control.

Los modelos desarrollados en *FuelCell*Lib hasta el momento son isotermos, y aunque muestran dependencia con la temperatura, ésta permanecerá constante durante las simulaciones. Los modelos han sido desarrollados en el lenguaje Modelica, ya que este lenguaje ofrece un conjunto de facilidades para el diseñador y el usuario, como ya se discutió en el Sección 2.9.

La librería *FuelCell*Lib se desarrolló con el objetivo de su libre distribución, por esta razón, la versión *FuelCell*Lib v.1.00 está disponible en la web de la organización de Modelica desde Enero de 2005 y su uso es gratuito.

3.2 Fenómenos modelados

En esta sección se recopila el conjunto de fenómenos estudiados en *FuelCell*Lib. En las pilas PEM, los fenómenos producidos en el cátodo dominan a los fenómenos producidos en el ánodo (Bevers et al. 1997, Broka & Ekdunge 1997), por esta razón, en *FuelCell*Lib se han modelado los fenómenos más significativos de cátodo para reducir el coste computacional de las simulaciones. Estos fenómenos son descritos a continuación.

3.2.1 Fenómenos

- *FuelCell*Lib es capaz de simular las reacciones electroquímicas que se produce en la capa catalítica del cátodo.
- Los modelos son dependientes de la temperatura. Sin embargo, no se estudia la conducción del calor, ni la generación calorífica por la reacción electroquímica, ni por la conducción de las especies.
- Conducción de los electrones en el material conductor de la capa catalítica y la capa difusora.
- Conducción de protones en el material conductor protónico (normalmente polímeros tipo Nafion) en la capa catalítica y en la membrana.
- Fenómeno de encharcamiento por agua en fase líquida de los materiales porosos.
- Se puede describir los fenómenos de corriente límite debidos tanto a la caída de concentración de oxígeno en la capa catalítica debida a la reacción electroquímica, como los debidos al fenómeno del encharcamiento.

- Se suministrará junto con los modelos de la pila, elementos eléctricos que permitirán la simulación experimental, como las interrupciones de corriente por medio de escalones de resistencia y las secuencias aleatorias de carga que no aparecen en la librería eléctrica estándar de Modelica.

Estos fenómenos permiten realizar los siguientes experimentos sobre el modelo y análisis:

- Se puede estudiar el comportamiento de las variables en una dimensión espacial: la dirección perpendicular a las capas descritas de la pila. El flujo de las especies es especialmente interesante en esta dirección. Cabe destacar los siguientes fenómenos: acceso del combustible a las zonas activas de la capa catalítica, conducción de electrones y protones, y fenómenos de secado y encharcamiento en capa catalítica, capa difusora y membrana.

- Se puede estudiar la dinámica de las variables en un rango de tiempos grande. Desde la respuesta escalón de carga (del orden de μs), a fenómenos de caída de tensión por encharcamiento de los materiales porosos del cátodo (del orden de horas).

*FuelCell*Lib contiene modelos de componentes eléctricos que no se encuentran en la librería estándar de Modelica, y que permiten producir interrupciones de corriente, bien por medio de escalones en el valor de la resistencia, o bien por medio de secuencias de valores aleatorios en la resistencia de carga. A parte de ello, los modelos de pilas de combustible compuestos usando *FuelCell*Lib pueden ser conectados a los componentes eléctricos contenidos en la librería estándar de Modelica.

3.2.2 Especies estudiadas

En *FuelCell*Lib se ha considerado el comportamiento de las especies siguientes (véase la Tabla 3.1): agua en fase líquida y gaseosa, oxígeno en fase gaseosa, y conducción protónica y electrónica en cada una de las tres capas.

Como se muestra en la Tabla 3.1, no se ha considerado ni la existencia de oxígeno ni la conducción electrónica en la membrana. Tampoco se ha considerado

Tabla 3.1: Especies estudiadas en *FuelCell*Lib

Especie	Membrana	Capa catalítica	Capa difusora
Agua en fase gaseosa	X	X	X
Agua en fase líquida	X	X	X
Oxígeno	-	X	X
Conducción protónica	X	X	-
Conducción electrónica	-	X	X

la conducción protónica en la capa difusora. Sin embargo, estas limitaciones son únicamente conceptuales, ya que la existencia de las especies en las capas depende de los parámetros asociados a los coeficientes de transporte de dichas especies. De esta manera, se podría analizar casos en los que la membrana tiene una cierta permeabilidad al oxígeno.

Así mismo, se considera la difusión en medios porosos de H_2O en fase líquida y gaseosa, y de O_2 . Los elementos porosos tienen definidos parámetros de porosidad y tortuosidad. Se tiene en cuenta el equilibrio entre la fase gaseosa y líquida del agua en el material poroso.

3.3 Hipótesis de modelado

A continuación, se describen las hipótesis de modelado fundamentales empleadas en la librería *FuelCell*Lib.

- Los modelos descritos en *FuelCell*Lib representan el cátodo y la membrana de una celda de combustible PEM, ya que los fenómenos que repercuten de manera más significativa en el comportamiento de la celda se producen en el cátodo.

- La reacción electroquímica de hidrógeno producida en el ánodo es significativamente más rápida que la producida en el cátodo (Broka & Ekdunge 1997, Bevers et al. 1997).

- Las restricciones en el transporte de combustible se producen esencialmente en el cátodo, debido al fenómeno de encharcamiento y a la mayor difusibidad del hidrógeno respecto al oxígeno-aire.

- Se considera que los gases involucrados en los modelos se comportan como gases ideales. Se supone que el sistema es isotermo.
- Se supone que el flujo de los fluidos es lo suficientemente pequeño como para asumir que se conserva la cantidad de movimiento.
- La difusión en las capas porosas (capa difusora y capa catalítica) se produce en un medio de porosidad y tortuosidad homogénea. Se considera un solo tamaño de poro.
- La porosidad y la tortuosidad homogénea en la capa catalítica, unida a la consideración de la distribución homogénea de catalizador y electrolito conductor protónico, permiten hacer una aproximación a los modelos macrohomogéneos (Bernardi & Verbrugge 1992, Springer & Zawodzinsky 1991).
- Los materiales descritos en cada una de las capas se consideran isótropos. Es decir, se considera que la geometría de los materiales no favorece direcciones preferentes en el comportamiento de las variables.
- Los modelos son aproximados a modelos 1D, en los cuales las variables son estudiadas en la dirección perpendicular a las capas.
- El sistema se considera isotermo. La temperatura de la celda se considera uniforme en cada una de las capas estudiadas. De esta manera, se desprecia el efecto de producción de calor por reacción electroquímica, por efecto Joule del movimiento electrónico, o por el movimiento protónico en el seno del electrolito.
- El movimiento de los gases en el seno de los materiales es debido a los gradientes de concentración.
- Los gradientes de presión se consideran pequeños.
- La concentración de protones en el seno del electrolito conductor protónico se considera constante y uniforme. De esta manera se puede suponer que el electrolito polimérico tiene las propiedades de un conductor eléctrico.

- No se ha considerado el crossover de oxígeno en la membrana.
- Así mismo, las siguientes hipótesis pueden ser incluidas opcionalmente por el usuario: la existencia de pseudo-capacitancia en la capa catalítica, la influencia del tamaño de poro en la difusión Knudsen, el efecto de arraste electro-osmótico en el electrolito y la conductividad del electrolito dependiente de la carga de agua.

3.4 Ecuaciones del modelo

Este apartado muestra el conjunto de ecuaciones que conforman los modelos de *FuelCell*Lib. Se describen el conjunto de ecuaciones empleadas en cada capa.

Voltaje termodinámico

En (Larminie & Dicks 2000) se considera que el voltaje termodinámico en equilibrio de una celda está descrito por la expresión mostrada en la Ec. (3.1). Se considera que la celda está en equilibrio termodinámico cuando se encuentra en circuito abierto.

$$E_{oc} = E_{ref} + \frac{RT}{2F}\ln(\frac{p_{O_2}^{1/2}p_{H_2}}{p_{H_2O}}) \tag{3.1}$$

Sin embargo, se ha observado que existe una mayor dependencia de la temperatura, como se muestra en (Bernardi & Verbrugge 1992), donde se propone la expresión mostrada en la Ec. (3.2).

$$E_{oc} = E_{ref} - 0.9 \times 10^{-3}(T - 298) + \frac{RT}{2F}\ln(\frac{p_{O_2}^{1/2}p_{H_2}}{p_{H_2O}}) \tag{3.2}$$

Si la presión de H_2, de O_2 y de H_2O es de 1 bar, la tensión de referencia E_{ref} vale 1.23V.

También se contempla una expresión de la tensión termodinámica de la celda dependiendo únicamente de la temperatura, como se muestra en la Ec. (3.3) (West & Fuller 1996).

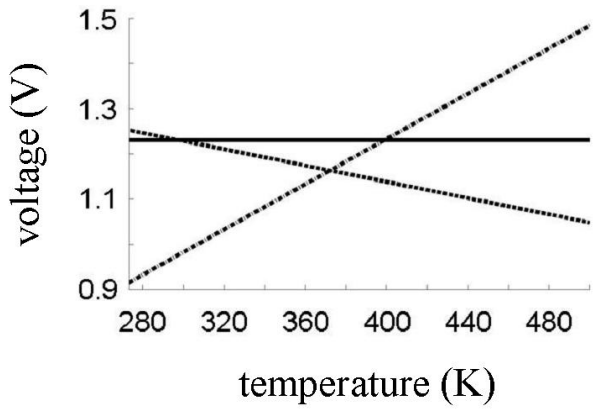


Figura 3.1: Tensión en circuito abierto calculada de la Ec. (3.1) (——), de la Ec. (3.2) (- - -) y de la Ec. (3.3) (– - –)

$$E_{oc} = 0.02329 + 0.0025T \tag{3.3}$$

En *FuelCell*Lib se han considerado las expresiones mostradas en las Ecs. (3.1), (3.2) y (3.3) permitiendo al usuario que defina en cada caso, cuál de estas tres expresiones quiere emplear para la descripción del voltaje termodinámico en equilibrio. Puede observarse el efecto de la T sobre cada una de la expresiones en la Fig. 3.1.

Balance de masa en medios porosos

El balance de masa de los gases en medios porosos se expresa mediante la Ec. (3.4).

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\varepsilon p}{T}\right) = -\nabla \cdot J \tag{3.4}$$

Donde R es la constante de los gases, ε es el volumen de poro del medio, p la presión parcial de la especie en estudio, T la temperatura del volumen de control y J el flujo de la especie estudiada. Si se considera que el sistema es isotermo (la temperatura no depende del tiempo) y se analiza únicamente en una dirección, se obtiene la Ec. (3.5).

$$\frac{p}{RT}\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{RT}\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{dJ}{dx} \tag{3.5}$$

Transporte de gases en medios porosos

Pueden considerarse cuatro tipos de transporte de masa en los medios porosos: flujo de Knudsen, flujo viscoso, flujo difusivo ordinario y de superficie (Mason & Malinauskas 1983). De estos cuatro se consideran únicamente el flujo Knudsen y el flujo difusivo ordinario. No se tiene en cuenta el flujo viscoso, ya que como se indicó en la Sección 3.3 se considera que los gradientes de las presiones de los gases son lo suficientemente pequeños como para despreciar el transporte debido a los gradientes de presión. Así mismo, se desprecia el efecto de difusión de superficie, ya que no se consideran efectos de absorción de superficie.

El flujo de Knudsen describe el transporte de gases en poros estrechos, considerando que las partículas no interaccionan entre sí (no se producen colisiones). De esta manera, se puede expresar el flujo de Knudsen mediante la Ec. (3.6).

$$-\nabla p = \frac{RT}{\frac{\varepsilon}{\tau^2} D_k} J_k \tag{3.6}$$

El término τ representa la tortuosidad del material difusor y D_k corresponde al coeficiente de difusión de Knudsen. En este caso, se analizan el flujo de masa para una mezcla de gases, que puede ser expresada de manera sencilla mediante la Ec. (3.7), ya que se considera que cada molécula se mueve independiente de otras, tanto si son de la misma especie, como si hay una mezcla de N especies.

$$-\nabla p = \sum_{i=1}^{N} \frac{RT}{\frac{\varepsilon}{\tau^2} D_{ik}} J_{ik} \tag{3.7}$$

La difusión ordinaria es descrita mediante la Ley de Difusión de Fick. Si existe una única especie, esta Ley está descrita por la Ec. (3.8).

$$-\frac{\varepsilon}{\tau^2} \nabla p = \frac{RT}{D} J \tag{3.8}$$

Para estudiar una mezcla de gases, se debe emplear la Ley de Stefan-Maxwell (véase la Ec. (3.9)), que puede obtenerse de la Ley de Fick en el caso particular de una mezcla binaria de gases. En este caso, se estudia la difusión de oxígeno y agua en fase vapor.

$$-\frac{\varepsilon}{\tau^2}\nabla p_j = \sum_{i=1,i\neq j}^{k} \frac{RT}{D_{ij}p_c}\left(p_i J_j - p_j J_i\right) \tag{3.9}$$

D_{ij} representa el coeficiente binario de difusión y p_c la presión total de los gases. El término de difusión binario se define mediante la expresión de la Ec. (3.10).

$$D_{ij} = D_{ij_0}\left(\frac{p_c}{p_c^{ref}}\right)\left(\frac{T}{T^{ref}}\right)^{1.5} \tag{3.10}$$

D_{ij_0} representa el coeficiente de difusión binario para la presión total de referencia, p_c^{ref}, a la temperatura de referencia, T^{ref}.

En la Ec. (3.11) se muestra la expresión completa del flujo de la mezcla de gases, incluyendo la contribución de la difusión de la mezcla binaria de gases y el flujo de Knudsen.

$$\nabla p_j = -\frac{RT}{\frac{\varepsilon}{\tau^2}}\left(\frac{J_j}{D_{jk}} + \sum_{i=1,i\neq j}^{k} \frac{1}{D_{ij}p_c}\left(p_i J_j - p_j J_i\right)\right) \tag{3.11}$$

3.4.1 Capa difusora

Balance de O_2

El balance de O_2 se puede expresar mediante la Ec. (3.12).

$$\frac{p_{O_2}}{RT}\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \frac{\varepsilon_g}{RT}\frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\frac{dJ_{O_2}}{dx} \tag{3.12}$$

ϵ_g es el volumen de poro en el material difusor. p_{O_2} y J_{O_2} son la presión y flujo de oxígeno respectivamente.

Balance de H_2O en fase vapor

El balance de H_2O se puede expresar mediante la Ec. (3.13).

$$\frac{p_{H_2O}}{RT}\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \frac{\varepsilon_g}{RT}\frac{\partial p_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{dJ^g_{H_2O}}{dx} - \frac{\alpha_v \beta}{RT}(p_{H_2O} - p^{sat}_{H_2O}) \tag{3.13}$$

Los términos p_{H_2O} y $J^g_{H_2O}$ representan la presión y el flujo de agua en fase vapor, respectivamente. En las ecuaciones de balance de agua aparece un término que relaciona la condensación y la evaporación del agua. Se considera que las dos fases se encuentran en equilibrio. El estado de equilibrio depende de la superficie específica del material difusor.

Balance de H_2O en fase líquida

El balance de H_2O líquida se puede expresar mediante la Ec. (3.14)

$$\frac{\rho_s}{M_{H_2O}}\frac{\partial \chi_s}{\partial t} = -\frac{dJ^l_{H_2O}}{dx} + \frac{\alpha_v \beta}{RT}(p_{H_2O} - p^{sat}_{H_2O}) \tag{3.14}$$

Donde ρ_s es la densidad del sólido y M_{H_2O} es la masa molar del agua. χ_s y $J^l_{H_2O}$ son la carga y el flujo de agua líquida, respectivamente.

Transporte de oxígeno

El transporte de oxígeno se puede expresar mediante la Ec. (3.15).

$$\frac{dp_{O_2}}{dx} = -\frac{RT}{\frac{\varepsilon}{\tau^2}}\left(\frac{J_{O_2}}{D_{O_2K}} + \frac{1}{p_c D_{O_2/H_2O}}\left(p_{H_2O}J_{O_2} - p_{O_2}J^g_{H_2O}\right)\right) \tag{3.15}$$

El término τ representa la tortuosidad del material difusor, p_c es la presión total y D_{O_2/H_2O} es el coeficiente binario de difusión del O_2 y del H_2O en fase gaseosa. El término D_{O_2K} determina el coeficiente de difusión Knudsen para el O_2.

Transporte de gas H_2O

El transporte de agua en fase gaseosa se puede expresar mediante la Ec. (3.16).

$$\frac{dp_{H_2O}}{dx} = -\frac{RT}{\frac{\varepsilon}{\tau^2}}\left(\frac{J^g_{H_2O}}{D_{H_2OK}} + \frac{1}{p_c D_{O_2/H_2O}}\left(p_{O_2}J^g_{H_2O} - p_{H_2O}J_{O_2}\right)\right) \tag{3.16}$$

El término D_{H_2OK} determina el coeficiente de difusión Knudsen para el H_2O en fase vapor.

Transporte de H_2O líquida

El transporte de agua en fase líquida se puede expresar mediante la Ec. (3.17).

$$J^l_{H_2O} = -\frac{\rho_s}{M_{H_2O}} D_{H_2O} \frac{d\chi_s}{dx} \tag{3.17}$$

El término D_{H_2O} representa al coeficiente de difusión del agua líquida en el material difusor. Se considera que el flujo de agua líquida está producido por un gradiente de concentración de agua líquida. Se considera que la difusión superficial es predominante (Bevers et al. 1997).

Conducción electrónica

La conducción electrónica se puede expresar mediante la Ec. (3.18).

$$J_e = -\sigma_s \varepsilon_s \frac{dV_s}{dx} \tag{3.18}$$

V_s es la tensión del sólido, J_e la corriente electrónica y σ_s es la conductividad electrónica del medio sólido. La conducción electrónica depende de la conductividad del sólido difusor y de la porosidad del medio poroso.

3.4.2 Capa catalítica

Balance de O_2

El balance de oxígeno se puede expresar mediante la Ec. (3.19).

$$\frac{p_{O_2}}{RT}\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \frac{\varepsilon_g}{RT}\frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\frac{dJ_{O_2}}{dx} - \frac{1}{4F}\frac{dJ_e}{dx} \tag{3.19}$$

El último término representa el efecto de la reacción electroquímica, manifestando el defecto en la concentración de oxígeno asociado al consumo de éste en la reacción electroquímica, lo cual se relaciona en la ecuación con la corriente eléctrica generada.

Balance de H_2O en fase vapor

El balance de agua en fase gaseosa se puede expresar mediante la Ec. (3.20).

$$\frac{p_{H_2O}}{RT}\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \frac{\varepsilon_g}{RT}\frac{\partial p_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{dJ^g_{H_2O}}{dx} + \frac{1}{2F}\frac{dJ_e}{dx} - \frac{\alpha_v \beta}{RT}(p_{H_2O} - p^{sat}_{H_2O}) \tag{3.20}$$

En esta expresión, el segundo término del lado derecho de la ecuación, al igual que en la Ec. (3.19), muestra que el balance de agua en la capa catalítica depende de la reacción electroquímica. En este caso, hay un aumento de la concentración de agua proporcional a la corriente eléctrica producida por la reacción electroquímica.

Balance de H_2O liquida

El balance de agua en fase líquida se puede expresar mediante la Ec. (3.21).

$$\frac{\rho_s}{M_{H_2O}}\frac{\partial \chi_s}{\partial t} = -\frac{dJ^l_{H_2O}}{dx} + \frac{\alpha_v \beta}{RT}(p_{H_2O} - p^{sat}_{H_2O}) \tag{3.21}$$

Transporte de O_2

El transporte de oxígeno se puede expresar mediante la Ec. (3.22).

$$\frac{dp_{O_2}}{dx} = -\frac{RT}{\frac{\varepsilon}{\tau^2}}\left(\frac{J_{O_2}}{D_{O_2K}} + \frac{1}{p_c D_{O_2/H_2O}}\left(p_{H_2O}J_{O_2} - p_{O_2}J^g_{H_2O}\right)\right) \tag{3.22}$$

Transporte de H_2O en fase vapor

El transporte de agua en fase gaseosa se puede expresar mediante la Ec. (3.23).

$$\frac{dp_{H_2O}}{dx} = -\frac{RT}{\frac{\varepsilon}{\tau^2}}\left(\frac{J^g_{H_2O}}{D_{H_2OK}} + \frac{1}{p_c D_{O_2/H_2O}}\left(p_{O_2}J^g_{H_2O} - p_{H_2O}J_{O_2}\right)\right) \tag{3.23}$$

Transporte de H_2O líquida

El transporte de agua en fase líquida se puede expresar mediante la Ec. (3.24).

$$J^l_{H_2O} = -\frac{\rho_s}{M_{H_2O}} D_{H_2O} \frac{d\chi_s}{dx} + J^l_{H_2O_{DRAG}} \tag{3.24}$$

El flujo de agua líquida depende del gradiente de concentración de agua líquida y del arrastre electro-osmótico asociado a la conducción protónica de la membrana alojada en la capa activa. El coeficiente de arrastre electro-osmótico se expresa en la Ec. (3.45). Esta ecuación también es válida para el arrastre electro-osmótico en la membrana.

Conducción protónica

La conducción protónica se puede expresar mediante la Ec. (3.25).

$$J_p = -K_p \varepsilon_m \frac{dV_e}{dx} \tag{3.25}$$

V_e representa la tensión en el electrolito, J_p la corriente protónica, K_p la conductividad protónica y ε_m el volumen de material de electrolito. La conducción protónica está producida por un gradiente de potencial en el material conductor protónico.

Conducción electrónica

La conducción electrónica se puede expresar mediante la Ec. (3.26).

$$J_e = -\sigma_s \varepsilon_s \frac{dV_s}{dx} \tag{3.26}$$

Reacción electroquímica

La reacción electroquímica se puede expresar mediante la Ec. (3.27).

$$\Delta J_e = a_{act} i_0^{ref} \frac{p_{O_2}}{p^0_{O_2}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta_D\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\eta_D\right) \right] \tag{3.27}$$

Donde i_0 es la corriente de intercambio a circuito abierto, a_{act} es la superficie específica activa de la capa catalítica, $p^0_{O_2}$ es la presión parcial de referencia de oxígeno, α_a y α_c son los coeficientes de transferencia de carga de ánodo y de cátodo, y η_D es el sobrepotencial entre el sólido y el electrolito. La Ec. (3.27) es la expresión de Butler-Bolmer de la reacción electroquímica. En ella, la contribución correspondiente al ánodo se puede considerar despreciable (Bevers et al. 1997, Ceraolo et al. 2003, Broka & Ekdunge 1997), ya que la cinética de cátodo es significativamente más lenta, como se considera en la Sección 3.3. La expresión final de la reacción electroquímica se muestra en la Ec. (3.28), que corresponde a función de Tafel.

$$\Delta J_e = -a_{act} i_0 \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\eta_D\right) \tag{3.28}$$

El modelo macro-homogéneo empleado para caracterizar la geometría de la capa catalítica hace subestimar el efecto de sobrepotencial asociado al defecto de masa para altas densidades de corriente.

Para subsanar esta subesimación del defecto de masa, se sustituye en la Ec. (3.27) el término del cociente entre la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) y la presión parcial de oxígeno de referencia ($p^0_{O_2}$), por un conjunto de funciones que representen de manera más adecuada el fenómeno del defecto de masa para altas densidades de corriente. Para caracterizar este fenómeno se introducen en el modelo las Ecs. (3.29)-(3.31).

$$i_o = i_o^{ref}\left(1 - \frac{J_e}{J_l}\right) \tag{3.29}$$

$$J_l = \left(\frac{p_{O_2}}{p^0_{O_2}}\right) J_{\text{lím}} \tag{3.30}$$

$$J_{\text{lím}} = \frac{A_{act} D_{effO_2}}{\delta} \tag{3.31}$$

A_{act} representa la superficie activa de la capa catalítica y δ corresponde, en el caso del modelo macro-homogéneo, a la anchura de la capa catalítica (Genevey 2001).

3.4.3 Membrana

Balance de H_2O en fase gaseosa

El balance de agua en fase gaseosa se puede expresar mediante la Ec. (3.32).

$$\frac{p_{H_2O}}{RT}\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \frac{\varepsilon_g}{RT}\frac{\partial p_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{dJ^g_{H_2O}}{dx} - \frac{\alpha_v \beta}{RT}(p_{H_2O} - p^{sat}_{H_2O}) \tag{3.32}$$

Balance de H_2O en fase líquida

El balance de agua en fase líquida se puede expresar mediante la Ec. (3.33).

$$\frac{\rho_s}{M_{H_2O}}\frac{\partial \chi_s}{\partial t} = -\frac{dJ^l_{H_2O}}{dx} + \frac{\alpha_v \beta}{RT}(p_{H_2O} - p^{sat}_{H_2O}) \tag{3.33}$$

Transporte de H_2O en fase líquida

El transporte de agua en fase líquida se puede expresar mediante la Ec. (3.34).

$$J^l_{H_2O} = -\frac{\rho_s}{M_{H_2O}} D_{H_2O}\frac{d\chi_s}{dx} + n_{drag}\frac{J_p}{F} \tag{3.34}$$

Transporte de H_2O en fase gaseosa

El transporte de agua en fase gaseosa se puede expresar mediante la Ec. (3.35).

$$-\frac{\varepsilon_g}{\tau^2}\frac{dp_{H_2O}}{dx} = \frac{RT}{D^g_{H_2O}} J^g_{H_2O} \tag{3.35}$$

Transporte protónico

El transporte protónico se puede expresar mediante la Ec. (3.36).

$$J_p = -K_p \varepsilon_m \frac{dV_e}{dx} \tag{3.36}$$

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{g_0} \left[1 - \left(\frac{\chi_s}{\chi_s^{\text{máx}}} \right)^m \right] \tag{3.37}$$

El volumen de poro de la Ec. (3.37) viene determinada por la carga de agua del material poroso.

$$\chi_s^{\text{máx}} = \frac{\rho_{H_2O}^l}{\rho_s} \frac{(1 - \varepsilon_s - \varepsilon_m)}{\varepsilon_s} \tag{3.38}$$

La carga máxima de agua del material poroso viene determinada por el volumen de poro. En el caso de la capa difusora, no existiría la parte correspondiente al volumen de material de electrolito.

$$\varepsilon_s = 1 - \varepsilon_{g_0} - \varepsilon_m \tag{3.39}$$

$$p_{H_2O}^{sat} = p_{0_{H_2O}}^{sat} \exp \left[\left(\frac{1}{T_0^{sat}} - \frac{1}{T} \right) \frac{L_v M_{H_2O}}{R} \right] \tag{3.40}$$

$$\begin{aligned} L_v = {} & 1.73287 \cdot 10^6 + 1.03001 \cdot 10^{-4} T - 4.47755 \cdot 10^1 T^2 + \\ & 7.6629 \cdot 10^{-2} T^3 - 5.5058 \cdot 10^{-5} T^4 \end{aligned} \tag{3.41}$$

Las Ecs. (3.40) y (3.41) representan el cálculo de la presión de saturación, que depende esencialmente de la temperatura.

3.4.4 Hipótesis seleccionables

En la librería *FuelCell*Lib se permite la elección de distintas hipótesis de modelado. A continuación se describe el conjunto de hipótesis seleccionables.

Difusión Knudsen

Se permite elegir entre considerar que el coeficiente de difusión de Knudsen sea constante (Gurau et al. 1998) o bien considerar que es dependiente del tamaño de poro. Ambas alternativas son mostradas en las Ecs. (3.42) y (3.43), respectivamente.

$$D_{Knudsen} = D_{Knudsen_0} \tag{3.42}$$

$$D_{jKnudsen} = \frac{4}{3} r_p \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_j}} \tag{3.43}$$

Arrastre electro-osmótico

El término $J^l_{H_2O_{DRAG}}$ de la Ec. (3.24) es debido al arrastre de las moléculas de agua por la corriente de protones. Puede ser considerado constante, o bien tener la forma mostrada en la Ec. (3.44).

$$J^l_{H_2O_{DRAG}} = n_{drag} \frac{J_p}{F} \tag{3.44}$$

$$n_{drag} = \frac{2.5 L_{SO_3} \varepsilon_m}{22} \tag{3.45}$$

$$n_{drag} = 0.0029 L^2_{SO_3} + 0.05 L_{SO_3} - 3.4 \cdot 10^{-19} \tag{3.46}$$

La Ec. (3.45), que está determinada experimentalmente, depende del volumen de electrolito y de la carga de agua (Springer & Zawodzinsky 1991). La hipótesis del arrastre electro-osmótico mostrada en la Ec. (3.46) es también empírica, pero depende únicamente de la carga de agua (Dutta & Shimpalee 2000) (en el Nafion). El arrastre electro-osmótico depende del término L_{SO_3}, esto es debido a que los electrolitos poliméricos, que están compuestos de fluoroetileno sulfonado, contienen una cantidad importante de grupos HSO_3, que tienen un comportamiento hidrofílico. De esta manera, podemos caracterizar la carga de agua de este tipo de electrolitos como dependiente de la relación de grupos de SO_3^- (Larminie & Dicks 2000).

Así, se puede definir el término L_{SO_3} del arrastre electro-osmótico, bien como una constante, o bien, mediante la expresión mostrada en la Ec. (3.48), la cual depende de la carga de agua. En la Ec. (3.47) se muestra el valor constante del

arrastre electro-osmótico para el NAFION, calculado empíricamente en saturación de vapor a $30°C$.

$$L_{SO_3} = 14 \tag{3.47}$$

$$L_{SO_3} = \frac{\chi_s}{\left(\frac{\rho_m}{M_m}\right) - (0.0126\chi_s)} \tag{3.48}$$

Pseudo-capacitancia

Se permite elegir entre considerar el efecto eléctrico de la capacidad de doble capa, como se muestra en la Ec. (3.49), o considerar que no existe el efecto capacitivo.

$$\Delta J_{e_T} = \Delta J_e + C_{dl}\frac{\partial \eta}{\partial t} \tag{3.49}$$

C_{dl} es el valor de la capacidad de doble capa y η es el valor local del sobrepotencial entre el material conductor electrónico y el electrolito.

Conductividad del electrolito

La conductividad de la membrana puede ser descrita como una constante, mediante la Ec. (3.50) (Springer & Zawodzinsky 1991), o mediante la Ec. (3.51) (van Bussel et al. 1998).

$$K_p = (0.005139L_{SO_3} - 0.00326)e^{1268\left[\frac{1}{303} - \frac{1}{273+T}\right]} \tag{3.50}$$

$$\begin{aligned} K_p &= 0.005638 + 0.00020217\chi_s + 0.0022154\chi_s^2 - 0.0002772\chi_s^3 + \\ &+1.4657 \cdot 10^{-5}\chi_s^4 - 2.7746 \cdot 10^{-7}\chi_s^5 \end{aligned} \tag{3.51}$$

3.5 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el conjunto de ecuaciones e hipótesis empleadas en la construcción de la librería *FuelCell*Lib. Estos modelos, basados en principios físico-químicos básicos, describen el comportamiento dinámico de una celda de combustible PEM.

El modelo de la celda PEM permite representar el comportamiento de las variables analizadas en una dimensión (dirección perpendicular de las capas), por medio del empleo de ecuaciones en derivadas parciales. Las ecuaciones e hipótesis descritas en este capítulo permiten modelar cada una de las capas que forman el cátodo de la celda de combustible (membrana, capa catalítica y capa difusora). Además, los modelos descritos en este capítulo permiten la descripción de cinco especies de manera simultánea (oxígeno, agua en fase vapor y fase líquida, y corriente electrónica y protónica) y sus interacciones.

Los modelos descritos en este capítulo permiten describir los fenómenos más relevantes que tienen lugar en la celda. Por ejemplo, los modelos descritos permiten reproducir el fenómeno del encharcamiento del cátodo, el secado de la membrana, el fenómeno de arrastre electro-osmótico, la difusión en medios porosos de líquidos y gases, la coexistencia de agua en fase líquida y vapor, la reacción electroquímica del cátodo y la capacitancia de doble capa, entre otros.

Además, se han incluido un conjunto de hipótesis de modelado alternativas, que permiten representar los mismos fenómenos con distintos niveles de detalle.

4

Diseño de *FuelCell*Lib

4.1 Introducción

En este capítulo se describe el diseño y la metodología con que fue construida la librería *FuelCell*Lib.

Primeramente, se expone cómo han sido modelados los fenómenos electroquímicos mediante la descomposición del sistema en volúmenes de control y fenómenos de transporte, que representan el balance y el transporte de las especies, respectivamente.

Seguidamente, se muestra la arquitectura de la librería *FuelCell*Lib, describiendo los paquetes que la componen.

A continuación, se describen los conectores, las interfaces y los modelos de los volúmenes de control y fenómenos de transporte de cada una de las capas descritas en *FuelCell*Lib. Seguidamente, se muestran los modelos de las capas y la técnica de discretización espacial empleada. También, se describen los modelos de celda de combustible PEM compuestos con los modelos de la librería *FuelCell*Lib. Finalmente, se describen los casos de estudio incluidos en la librería *FuelCell*Lib, en la que se emplean algunos de los modelos de celda de combustible, modelos eléctricos y de fluidos, incluidos también en la librería *FuelCell*Lib.

4.2 Análisis del sistema por reducción

La forma habitual de enunciar los balances de masa, energía y momento es a través de la definición de un volumen de control (Urquia & Dormido 2002*b*). El interior del medio se considera un continuo con propiedades uniformes (Bird et al. 1975, Incropera & DeWitt 1996).

Los volúmenes de control intercambian masa y energía con su entorno, a través de determinados planos de control. Las ecuaciones de transporte describen estas interacciones.

La descomposición del sistema en volúmenes de control y fenómenos de transporte es una estrategia poderosa de modelado. Todas las interacciones entre los volúmenes de control pueden considerarse como fenómenos de transporte.

Esta estrategia de modelado, consistente en la descripción del sistema mediante volúmenes de control que interactúan entre sí a través de fenómenos de transporte, ha sido aplicada en *FuelCell*Lib en el modelado de los fenómenos de flujo y electroquímicos de las pilas PEM. En concreto, en los modelos de los volúmenes de control (uno por cada capa de la pila) se establecen los balances molares y de carga de las especies. En los modelos de los fenómenos de transporte (uno por cada capa de la pila) se describe el transporte de las especies.

Cada una de las capas de la pila es discretizada espacialmente en un conjunto de volúmenes de control. Entre cada dos volúmenes de control adyacentes, un modelo de los fenómenos de transporte describe el flujo de especies entre los volúmenes de control. De esta manera, cada una de las capas (membrana, capa catalítica y capa difusora) es modelada mediante la conexión de modelos de volúmenes de control y fenómenos de transporte, tal como se muestra en la Fig. 4.1.

Por otra parte, en la librería *FuelCell*Lib se incluyen modelos eléctricos que permiten realizar una amplia variedad de experimentos. Los componentes eléctricos consisten en una colección de resistencias eléctricas cuyo valor obedece a distintas funciones temporales. Estos componentes son compatibles con los componentes eléctricos de la librería estándar de Modelica.

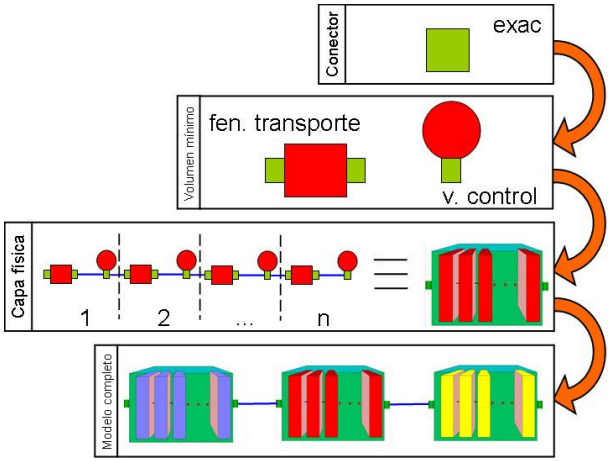


Figura 4.1: Modelado modular y jerárquico de la pila PEM

Finalmente, la librería *FuelCell*Lib se completa con un conjunto de modelos de fluidos, que permite introducir condiciones de contorno de presión de gases variables en el tiempo. Estos modelos permiten realizar gran variedad de experimentos sobre las pilas.

4.3 Arquitectura de *FuelCell*Lib

La librería *FuelCell*Lib está compuesta por los siguientes paquetes (véase la Fig. 4.2):

- El paquete "basics", que contiene los modelos siguientes:
  - Todas las clases de conectores que son usados por los modelos descritos en *FuelCell*Lib.
  - Las clases que describen las interfaces entre los diferentes tipos de conector. Estas clases permiten la interacción de los modelos de la celda con los componentes eléctricos y de fluidos.
  - Los modelos atómicos, que describen los volúmenes de control y fenómenos de transporte de la membrana, la capa catalítica y la capa difusora.

  - Modelos de componentes eléctricos para realizar experimentos con los modelos de celda. Estos modelos están agrupados en un paquete, denominado “Loads”.

- El paquete “Layer1D” contiene los modelos de las tres capas: membrana, capa catalítica y capa difusora. Estos modelos están descritos mediante la composición de los elementos atómicos contenidos en el paquete “basics”.

- El paquete “Gas_Functions” contiene los modelos de fluidos, que se emplean para realizar experimentos con los modelos de celda.

- El paquete “casestudies” contiene modelos de pilas conectadas a modelos eléctricos y de fluidos. Los modelos de este paquete están compuestos usando los modelos de las capas del paquete “Layer1D”, las interfaces del paquete “basics”, los modelos eléctricos del paquete “Loads” y los componentes de fluidos del paquete “Gas_Functions”.

Cada paquete de la librería *FuelCell*Lib está compuesto por modelos de características similares. Esto facilita el uso de la librería, ya que los modelos se agrupan en función de sus propiedades y de su nivel jerárquico en la descripción de la pila. Así, el paquete “basics” contiene los modelos de nivel jerárquico inferior. Los modelos del paquete “Layer1D” son de nivel jerárquico intermedio. Finalmente, los modelos de celdas polarizadas del paquete “casestudies” corresponden en la descripción al nivel jerárquicamente superior.

Por otra parte, podemos clasificar los paquetes en función del tipo de conectores de sus modelos. De esta manera, los modelos de los paquetes “basics” y “Layer1D” tiene conectores electroquímicos (del tipo “exac”), los del paquete “Loads” tienen conectores eléctricos (del tipo “Electric_terminal”) y los del paquete “Gas_Functions” tienen conectores de flujo (del tipo “Gas_terminal”).

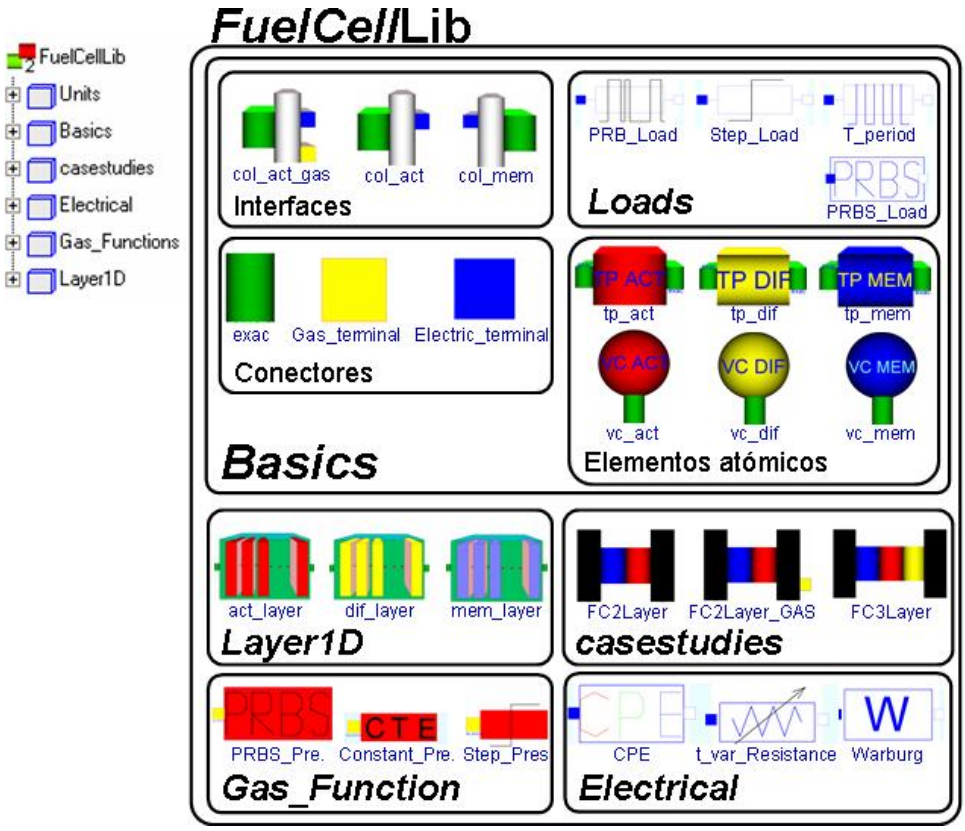


Figura 4.2: Elementos que componen la librería *FuelCell*Lib

4.4 Conectores

Se han definido tres tipos de conectores en *FuelCell*Lib:

- La clase de conector "exac" permite conectar entre sí los modelos de los volúmenes de control y los fenómenos de transporte, y también conectar éstos a los modelos de las interfaces.
- La clase de conector "Electric_terminal" es esencialmente igual al conector eléctrico de la librería estándar de Modelica. Por tanto, permite conectar los modelos de la celda a los componentes eléctricos estándar de Modelica.
- La clase de conector "Gas_terminal" permite conectar elementos de fluidos al modelo de la celda.

A continuación, se indica qué variables forman parte de cada clase de conector. Las variables se han clasificado en "across" y "through", siguiendo el procedimiento

estándar en Modelica, en función de que deban ser igualadas en el punto de conexión (variables de tipo "across"), o bien, su suma deba ser igualada a cero en el punto de conexión (variables de tipo "through").

Conector electroquímico "exac"

El conector "exac" representa el flujo de las especies descritas en la Sección 3.2.2. En la Tabla 4.1 se indican las variables que componen este conector.

Tabla 4.1: Clasificación de las variables del conector "exac"

Especie	*across*	*through*
Agua en fase gaseosa	p_{H_2O}, presión parcial (Pa)	$J^g_{H_2O}$, flujo (mol·m^{-2}·s^{-1})
Agua en fase líquida	$\chi_{s_{H_2O}}$, carga (Kg$_{H_2O}$·Kg$^{-1}_{solido}$)	$J^l_{H_2O}$, flujo (mol·m^{-2}·s^{-1})
Oxígeno	p_{O_2}, presión parcial (Pa)	J_{O_2}, flujo (mol·m^{-2}·s^{-1})
Conducción protónica	V_e, voltaje (V)	J_e, corriente (A·m^{-1})
Conducción electrónica	V_s, voltaje (V)	J_s, corriente (A·m^{-1})

Todos los conectores del tipo "exac" se emplean en la construcción de los modelos básicos electroquímicos de la librería *FuelCell*Lib. Por esta razón, podemos decir que los modelos de celda de combustible PEM descritos en el librería *FuelCell*Lib son de dominio único.

Conector eléctrico "Electric_terminal"

El conector "Electric_terminal", que sigue el estándar de Modelica, permite conectar modelos de componentes eléctricos. Las variables de este conector se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2: Clasificación de las variables del conector "Electric_terminal"

Especie	*across*	*through*
Conducción electrónica	v_s, voltaje (V)	J_s, corriente (A·m^{-1})

Conector de fluidos “Gas_terminal”

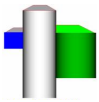
El conector “gas_terminal” permite conectar elementos de fluidos. Las variables del conector son mostradas en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Clasificación de las variables del conector “Gas_terminal”

Especie	*across*	*through*
Oxígeno	p_{O_2}, presión parcial (Pa)	J_{O_2}, flujo (mol·m^{-2}·s^{-1})
Agua en fase gaseosa	p_{H_2O}, presión parcial (Pa)	$J^g_{H_2O}$, flujo (mol·m^{-2}·s^{-1})

4.5 Interfaces

Las interfaces describen la interacción entre modelos de diferentes dominios. En la librería *FuelCell*Lib se han considerado los tres dominios siguientes: el dominio electroquímico de los fenómenos producidos en las celdas de combustible, el dominio eléctrico, y el dominio de la conducción de los gases. *FuelCell*Lib contiene las interfaces que se describen a continuación.



Interfaz eléctrico del ánodo “col_mem”

La interfaz “col_mem” desempeña las dos funciones siguientes:

- En primer lugar, permite conectar la capa terminal que representa al ánodo, con elementos eléctricos. Éstos pueden ser, bien elementos de la librería eléctrica estándar de Modelica, o bien elementos eléctricos de *FuelCell*Lib.
- Asimismo, permite definir las condiciones de contorno para el ánodo, para lo cual deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones.
  - *Condiciones de contorno impuestas por las hipótesis de modelado* (véase la Tabla 4.4). De acuerdo a las hipótesis de modelado descritas en la Sección 3, la presión de oxígeno en el ánodo debe ser nula, ya que

no se considera el crossover a través de la membrana. El voltaje del sólido y del electrolito se consideran nulos por convenio.

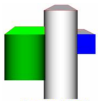
– *Condiciones de contorno a definir por el diseñador del modelo de la pila* (véase la Tabla 4.5). Sólo se podrá fijar la variable de estado, o su variable "through" asociada. Esto quiere decir, por ejemplo, que si se quiere fijar la presión de agua gaseosa (p_{H2O}), no se podrá definir restricciones en la variable flujo de agua en fase gaseosa (J^g_{H2O}), y viceversa. Lo mismo aplica para la carga de agua en fase líquida y su variable through asociada: el flujo de agua en fase líquida.

Tabla 4.4: Condiciones de contorno ligadas a las hipótesis de modelado

Símbolo	Descripción	Valor
p_{O_2}	Presión de oxígeno	0
J_{O_2}	Flujo de oxígeno	0
v_s	Voltaje en el sólido	0
v_e	Voltaje en el eléctrolito	0

Tabla 4.5: Condiciones de contorno no definidas por las hipótesis de modelado

Símbolo	Descripción
$\chi_{s_{H_2O}}$	Carga de agua en fase líquida
$J^l_{H_2O}$	Flujo de agua en fase líquida
p_{H_2O}	Presión de agua en fase vapor
$J^g_{H_2O}$	Flujo de agua en fase vapor



Interfaz eléctrica del cátodo "col_act"

La interfaz "col_cat" tiene la función de conectar la capa terminal del cátodo a otros componentes eléctricos cuyos conectores sigan el estándar de Modelica.

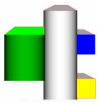
La razón de no emplear un sólo interfaz eléctrico, reside en la posibilidad de definir sobrepotenciales asociados al ánodo y al cátodo. Pueden establecerse condiciones de contorno en la interfaz "col_cat" sobre la presión o el flujo de oxígeno, sobre la presión o el flujo de agua gaseosa, y sobre la carga o el flujo de agua líquida (véase la Tabla 4.6). Al igual que en la interfaz "col_mem", no se

pueden establecer condiciones de contorno simultáneamente sobre una variable across y su variable through asociada.

Esta interfaz tiene también la función de calcular la tensión teórica en circuito abierto de la pila, tal y como se muestra en la Sección 3.4. Este valor será compartido como variable global *outer* con los componentes de la capa catalítica.

Tabla 4.6: Variables sobre las que definir condiciones de contorno

Símbolo	Descripción
p_{O_2}	Presión de oxígeno
J_{O_2}	Flujo de oxígeno
$\chi_{s_{H_2O}}$	Carga de agua en fase líquida
$J^l_{H_2O}$	Flujo de agua en fase líquida
p_{H_2O}	Presión de agua en fase vapor
$J^g_{H_2O}$	Flujo de agua en fase vapor



Interfaz eléctrico y gaseoso del cátodo “col_act_gas”

La interfaz “col_cat_gas” tiene la misma funcionalidad que la interfaz “col_cat”, pero se añade la capacidad de definir las condiciones de contorno para la presión de alguno de los gases, mediante los componentes del paquete “Gas_Functions”. Esta interfaz permite conectar los tres dominios descritos: el electroquímico, el eléctrico y el de fluidos.

Las variables sobre las que el usuario debe definir las condiciones de contorno son mostradas en la Tabla 4.7. Se ha supuesto que los componentes de fluidos definen la presión de oxígeno. Al igual que sucede en las dos interfaces anteriormente descritas, no se pueden imponer condiciones de contorno simultáneamente sobre una variable across y su variable through asociada.

Tabla 4.7: Condiciones de contorno a definir por el usuario

Símbolo	Descripción
$\chi_{s_{H_2O}}$	Carga de agua en fase líquida
$J^l_{H_2O}$	Flujo de agua en fase líquida
p_{H_2O}	Presión de agua en fase vapor
$J^g_{H_2O}$	Flujo de agua en fase vapor

4.6 Elementos atómicos

Los elementos atómicos, que se encuentran agrupados en el paquete "basics", describen las relaciones físicas entre las variables. Pueden ser clasificados en dos tipos: los fenómenos de transporte de las especies y los volúmenes de control, en los cuales se establece el balance de materia. Se define un modelo de volumen de control y un modelo de fenómeno de transporte de especies para cada capa. Como se describió en la Sección 4.2, éstos son los componentes básicos que permiten realizar la discretización espacial de cada capa.

Relación de los conectores y la descripción interna

Los modelos de transporte de las especies empleados en *FuelCell*Lib describen el flujo de las especies entre los volúmenes de control. El sentido del flujo de cada especie varía en tiempo de simulación dependiendo del valor que tengan en cada instante las propiedades del medio contenido en los volúmenes de control entre los cuales se establece dicho flujo. Asimismo, las propiedades del flujo de especies dependen de las propiedades del medio contenido en el volumen de control del cual parte el flujo.

A continuación, se describe brevemente la manera en que se ha modelado la propiedad de bidireccionalidad del flujo. Para ello nos valdremos de un ejemplo. Se considera el modelo mostrado en la Fig. 4.3 . Dicho modelo tiene dos conectores del mismo tipo, llamados "Exac1" y "Exac2". Cada uno de ellos está formado por una variable *across*, llamada v, y una variable through, llamada v_f. Así pues, siguiendo la "notación punto" que emplea Modelica para designar a las variables de los conectores, las variables del conector "Exac1" son $Exac1.v$ y $Exac1.v_f$, y las variables del conector "Exac2" son $Exac2.v$ y $Exac2.v_f$.

Las variables v_f y v, internas a la definición del fenómeno de transporte, se calculan según se muestra en las Ecs. (4.1) y (4.2).

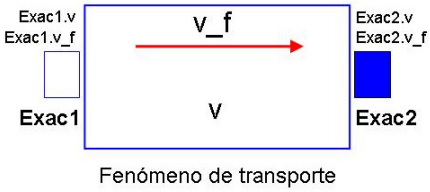


Figura 4.3: Ejemplo de modelado de un fenómeno de transporte

$$v_f = Exac1.v_f = -Exac2.v_f \tag{4.1}$$

$$v = \begin{cases} Exac1.v & Exac1.v_f \geq 0 \\ Exac2.v & Exac2.v_f > 0 \end{cases} \tag{4.2}$$

La variable v_f se relaciona con las variables *through* de los conectores mediante la Ec. (4.1). Según se muestra en la Ec. (4.2), la variable v (interna al fenómeno de transporte) será igual a $Exac1.v$ cuando v_f sea mayor o igual a cero, e igual a $Exac2.v$ cuando v_f sea negativo. Este comportamiento puede describirse en Modelica de la forma siguiente:

```
v = if Exac1.v_f >= 0 then Exac1.v else Exac2.v;
```

En la Fig. 4.4 se muestra un ejemplo de un volumen de control empleado en la librería *FuelCell*Lib. Contiene un conector, llamado "Exac1", que está compuesto por una variable *across* (v) y una variable through (v_f). Desde la descripción interna del modelo, se referencia a estas dos variables del conector empleando la notación punto, es decir: $Exac1.v$ y $Exac1.v_f$.

En los volumen de control empleados en *FuelCell*Lib se realiza una asignación directa entre las variables *across* y *through* del conector y las correspondientes magnitudes de la descripción interna, tal como se muestra en las Ecs. (4.3) y (4.4).

$$v_f = Exac1.v_f \tag{4.3}$$

$$v = Exac1.v \tag{4.4}$$

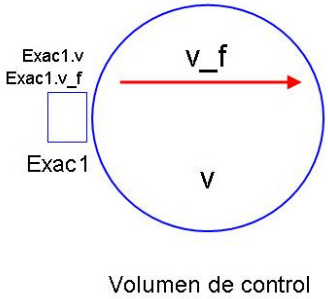


Figura 4.4: Ejemplo de modelado de un volumen de control

Volumen de control en la capa difusora

El volumen de control de la capa difusora, "vc_dif", contiene los balances de materia de las tres especies siguientes: oxígeno, agua en fase vapor y agua líquida. Estos balances son los descritos en las Ecs. (3.12)-(3.14). Además, contiene las ecuaciones que imponen que el flujo electrónico y protónico sea nulo.

Transporte de especies en la capa difusora

El modelo del transporte en la capa difusora, "tp_dif", describe el transporte de oxígeno, de agua en fase vapor y líquida, y el transporte electrónico. Estos fenómenos están descritos mediante las Ecs. (3.15)-(3.18).

La conducción protónica a través de la capa difusora está descrita por la Ec. (3.25). Sin embargo, debido a las hipótesis de modelado descritas en la Sección 3, el flujo protónico debe ser nulo, ya que el sólido no es un conductor protónico. Esta hipótesis se ha modelado asignando un valor muy pequeño a la conductividad protónica del medio, K_p.

El coeficiente de difusión binaria está descrito por la Ec. (3.10). Por otra parte, el modelo permite seleccionar entre varias hipótesis para calcular el coeficiente de difusión de Knudsen. Estas hipótesis alternativas están descritas en las Ecs. (3.42) y (3.43).

Volumen de control en la capa catalítica

El modelo del volumen de control en la capa catalítica, "vc_act", contiene el balance de materia de las especies siguientes: oxígeno, agua en fase vapor y agua líquida. Estos balances se formularon en las Ecs. (3.19)-(3.21).

Se emplea una ecuación para el balance de carga. Esta ecuación considera que el flujo electrónico producido en la reacción electroquímica es igual al flujo protónico consumido. La reacción electroquímica se representa mediante las Ecs. (3.28)-(3.31). La hipótesis alternativa, en la que se incluye la pseudocapacitancia, permite sustituir la Ec. (3.28) por la Ec. (3.49).

Transporte de especies en la capa catalítica

El modelo del transporte de especies en la capa catalítica, "tp_act", describe el transporte de oxígeno, de agua en fases vapor y líquida, y el transporte electrónico y protónico. Estos fenómenos de transporte están descritos por las Ecs. (3.22)-(3.26).

Se define el coeficiente de difusión binaria mediante la Ec. (3.10).

El modelo permite seleccionar una entre varias posibles hipótesis para el cálculo del coeficiente de difusión de Knudsen. Estas hipótesis están descritas por las Ecs. (3.42) y (3.43). Asimismo, puede seleccionarse la hipótesis para el cálculo de la conductividad protónica del electrolito, entre el conjunto de hipótesis descritas por las Ecs. (3.50) y Ec. (3.51).

Se define el valor de la corriente de agua líquida debida al arrastre electroosmótico mediante la Ec. (3.44).

Puede seleccionarse la expresión a emplear para el cálculo del arrastre electroosmótico. Puede emplearse, bien la Ec. (3.45), o bien la Ec. (3.46).

La carga de agua del electrolito se formula mediante las Ecs. (3.47) y (3.48).

Volumen de control en la membrana

El modelo del volumen de control en la membrana, "vc_mem", contiene los balances de materia del agua en fase vapor y del agua en fase líquida, que están descritos mediante las Ecs. (3.32) y (3.33).

Como se considera que no hay consumo ni producción de protones, el modelo contiene una ecuación en la que se impone que el flujo protónico es nulo. Asimismo, el modelo impone que la tensión electrónica del electrolito y la presión de oxígeno son nulas.

Transporte de especies en la membrana

El modelo que describe el transporte de especies en la membrana, "tp_mem", considera el transporte del agua en fase líquida y vapor, y el transporte protónico, que vienen descritos por las Ecs. (3.34)-(3.36).

Puesto que se ha realizado la hipótesis de que la membrana es impermeable al oxígeno y a la corriente electrónica, ambos flujos (de electrones y de oxígeno) son igualados a cero en el modelo.

Se define el valor de la corriente de agua líquida debida al arrastre electro-osmótico mediante la Ec. (3.44).

Las Ecs. (3.45) y (3.46) constituyen hipótesis alternativas para el cálculo del arrastre electro-osmótico. El usuario de *FuelCell*Lib deberá escoger una de ellas.

La carga de agua del electrolito se formula mediante las Ecs. (3.47) y (3.48).

El modelo contiene varias hipótesis alternativas para el cálculo del coeficiente de difusión de Knudsen, que vienen descritas por las Ecs. (3.42) y (3.43). Igualmente, las Ecs. (3.50) y (3.51) constituyen hipótesis alternativas para el cálculo de la conductividad protónica del electrolito.

Consideraciones generales

Además, en los volúmenes de control de cada capa se calcula la presión de saturación del agua mediante las Ecs. (3.40) y (3.41).

Finalmente, todos los elementos (volúmenes de control y fenómenos de transporte) emplean las Ecs. (3.37)-(3.39) para definir el volumen de poro.

4.7 Capas

El paquete "Layer1D", contenido en la librería *FuelCell*Lib, contiene los modelos que representan cada una de las capas de la celda de combustible consideradas en *FuelCell*Lib: capa difusora (modelo "dif_layer"), capa catalítica (modelo "act_layer") y membrana (modelo "mem_layer").

El modelado de cada capa se ha realizado mediante la conexión en serie de modelos de volumen de control y transporte de especies, alternativamente (véase la Fig. 4.5).

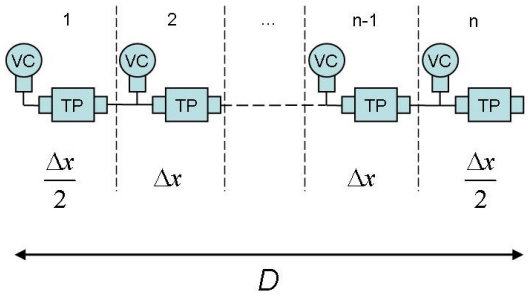


Figura 4.5: Discretización espacial de una capa

Para ello, se ha sacado partido de los recursos que proporciona el lenguaje Modelica para la descripción de los modelos con estructura regular. A continuación, se muestra un ejemplo que pretende ilustrar el código empleado para la descripción de cada capa.

```
for i in 1:n - 1 loop
   connect( vc[i].exa1, tp[i].exa1 );
   connect( tp[i].exa2, vc[i + 1].exa1 );
end for;
```

La primera sentencia contenida dentro del bucle `for` conecta el volumen de control y el fenómeno de transporte situado a su derecha. La segunda sentencia conecta dicho fenómeno de transporte con el volumen de control situado a

su derecha. En la Fig. 4.5 se muestra la estructura resultante de realizar estas conexiones. Obsérvese que la longitud de los volúmenes de control situados en los extremos de la capa es la mitad de la longitud de los volúmenes de control interiores.

En los modelos desarrollados en *FuelCell*Lib, muchos de los parámetros físicos de las capas son uniformes a lo largo de la longitud de la capa. Se han desarrollado los modelos de tal forma que se puede asignar valor globalmente a este tipo de parámetros en toda la capa. Esto facilita la parametrización de los modelos. Por otra parte, los modelos de las capas permiten especificar el valor, para cada volumen de control y fenómeno de transporte, de aquellos parámetros cuya dependencia espacial deba considerarse, con el fin de representar no-homogeneidades a lo largo de la dimensión espacial.

4.8 Modelos de pilas

Los modelos de pilas de combustible contenidos en la librería *FuelCell*Lib están formados por la conexión de modelos de las capas contenidos en el paquete "Layer1D", y de los interfaces de ánodo y cátodo contenidos en el paquete "Basics".

En la Fig. 4.6 se muestra el diagrama del modelo de una celda de combustible, el cual está compuesto por la conexión de los modelos de las tres capas y de las interfaces. Avanzando de izquierda a derecha, los modelos mostrados en el diagrama de la Fig. 4.6 son los siguientes: interfaz del ánodo ("col_mem"), membrana ("mem_layer"), capa catalítica ("act_layer"), capa difusora ("dif_layer"), y finalmente la interfaz de cátodo ("col_cat" o "col_cat_gas").

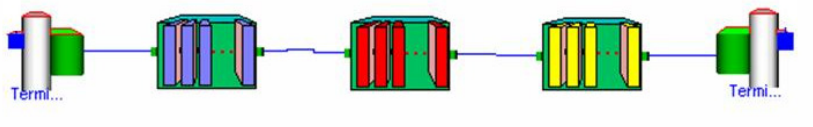


Figura 4.6: Diagrama del modelo de una pila de tres capas

4.9 Modelos de cargas

En esta sección se describen los modelos eléctricos incluidos en el paquete "loads", que se encuentra dentro del paquete "Basics" de *FuelCell*Lib. La finalidad de estos modelos es facilitar la realización de experimentos junto con los modelos de las celdas de combustible. En concreto, permiten analizar la respuesta dinámica de la celda ante una variación en el valor de la resistencia óhmica de carga.

El conector "Electric_terminal", empleado para la construcción de estos modelos, es esencialmente igual que el conector eléctrico estándar de Modelica. Una consecuencia de ello es que es posible conectar cualquier componente eléctrico de la librería estándar de Modelica a los terminales eléctricos de los modelos de las pilas de combustible. Asimismo, se pueden construir modelos, conectando los elementos del paquete "loads" con componentes eléctricos estándar, o ser sustituidos por éstos.

A continuación, se describen los modelos de componentes eléctricos que están contenidos en el paquete "loads".

Señal periódica cuadrada de carga

El modelo "T_period" representa una carga eléctrica cuya impedancia, puramente óhmica, está descrita mediante una señal periódica cuadrada como la mostrada en la Fig. 4.7. La señal toma alternativamente dos valores de la resistencia: "LowVal" y "HighVal".

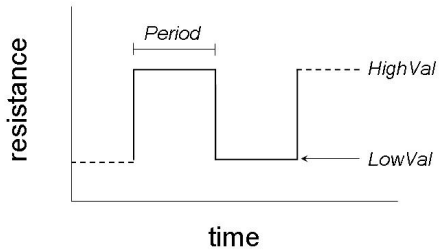
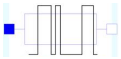


Figura 4.7: Representación de la resistencia del componente "T_period"



Señal aleatoria binaria de carga

El modelo "PRB_Load" representa una carga eléctrica, con una impedancia puramente óhmica que varía alternativamente entre dos valores resistivos: "LowVal" y "HighVal" (véase la Fig. 4.8). El tiempo durante el cual la impedancia permanece en cada uno de estos valores es una observación aleatoria de una distribución de probabilidad uniforme. El extremo superior del rango de la distribución de probabilidad puede ser definido por el usuario.

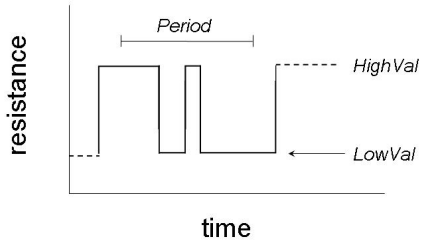
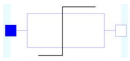


Figura 4.8: Esquema de la señal de resistencia generada por el modelo "PRB_Load"



Escalón de carga

El modelo "Step_Load" representa una carga eléctrica con una impedancia puramente óhmica, que varía entre dos valores resistivos. Este modelo produce un escalón de carga en el instante de tiempo definido por el usuario. Los parámetros que definen el modelo se muestran en la Fig. 4.9.

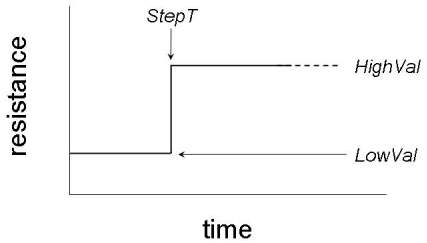


Figura 4.9: Esquema de la señal de resistencia generada por el modelo "Step_Load"

Señal pseudo-binaria aleatoria de carga

El modelo "PRBS" representa una carga eléctrica con una impedancia puramente óhmica, que varía entre dos valores resistivos. La señal de resistencia generada por este modelo está determinada por una secuencia binaria pseudo-aleatoria (PRBS). En la Fig. 4.10 se muestra un esquema de la señal generada por el modelo. Este modelo es adecuado para estudiar la respuesta dinámica de la celda en un rango frecuencial determinado por el usuario.

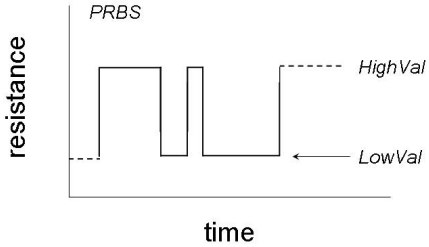


Figura 4.10: Esquema de la señal de resistencia generada por el modelo "PRBS"

4.10 Modelos de fluidos

El paquete "Gas_Functions" está formado por modelos que permiten variar las condiciones de contorno de presión de los gases del cátodo (oxígeno y agua en fase vapor). Una aplicación de estos modelos ha sido el análisis de la respuesta dinámica de la celda ante cambios en la presión de los gases en el cátodo.

Estos componentes se conectan a la celda mediante la interfaz "col_cat_gas". El conector "gas_terminal" se emplea en la construcción de estos modelos.

Presión de gas constante

El modelo "Constant_pressure" define la condición de contorno de alguno de los gases como una constante, cuyo valor es definido por el usuario. Este modelo se puede considerar como una fuente constante de presión de gas, y representaría,

por ejemplo, la alimentación de la celda por oxígeno a través de una botella cuya presión es controlada por un manómetro.

Escalón de presión

El modelo "Step_Pressure" representa una fuente de presión variable, en la cual el valor de la presión sólo puede tomar dos valores. Este modelo produce un escalón de presión en el instante de tiempo definido por el usuario. Los parámetros que definen el modelo se muestran la Fig. 4.11.

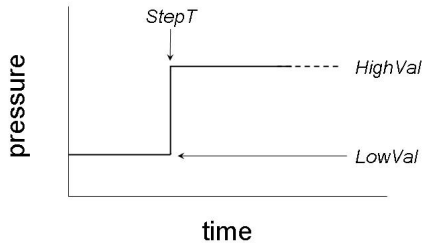


Figura 4.11: Esquema de la señal de presión generada por el modelo "Step_Pressure"

Empleando este modelo, se puede analizar la respuesta dinámica de la celda. Por ejemplo, este modelo podría describir los saltos de presión debidos a la condensación de agua en las válvulas de venteo usadas en las salidas de gases.

Presión de gas PRBS

El modelo "Pressure_PRBS" representa una señal de presión de gas que únicamente puede tomar dos valores. La señal de presión generada por este modelo está determinada por una secuencia binaria pseudo-aleatoria (PRBS). En la Fig. 4.12 se muestra un esquema de la señal generada por el modelo.

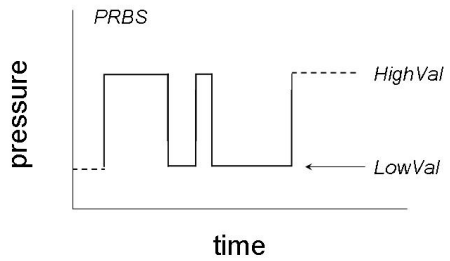


Figura 4.12: Esquema de la señal de presión generada por el modelo "Pressure_PRBS"

4.11 Casos de estudio

El paquete "casestudies" está formado por modelos que describen varias configuraciones de modelos de pilas de combustible conectados a modelos eléctricos y de fluidos. En la construcción de estos casos de estudio, se han empleado fundamentalmente modelos contenidos en *FuelCell*Lib, así como algunos modelos de componentes eléctricos de la librería estándar de Modelica.

Celda de 2 capas conectada a circuito eléctrico

El modelo "FC2Layer" está formado por un modelo de una celda con dos capas (membrana – "mem_layer" – y capa catalítica – "act_layer" –), los interfaces eléctricos de ánodo ("col_men") y cátodo ("col_cat"), y una resistencia eléctrica de la librería estándar de Modelica.

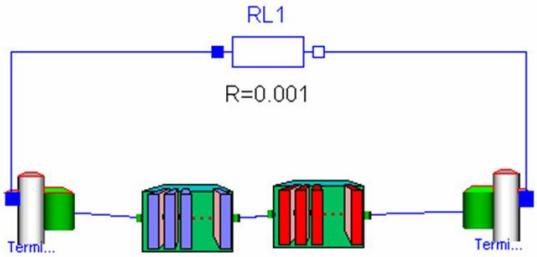


Figura 4.13: Diagrama del caso de estudio "FC2Layer"

En la Fig. 4.13 se muestra el diagrama del modelo. El modelo de celda de combustible de dos capas (membrana y capa catalítica) no es riguroso en la descripción del comportamiento fluidodinámico de la celda. Sin embargo, permite representar los fenómenos electroquímicos fundamentales con un ahorro considerable en términos de coste computacional.

Celda de 3 capas conectada a circuito eléctrico

El modelo "FC3Layer" está formado por un modelo de celda, compuesto de tres capas (membrana – "mem_layer" –, capa catalítica – "act_layer"– y capa difusora – "dif_layer" –), los interfaces eléctricos de ánodo ("col_men") y cátodo ("col_cat"), y el modelo de escalón de resistencia del paquete "loads".

Este modelo de celda de combustible es la descripción más completa que se puede realizar empleando la librería *FuelCell*Lib. A diferencia del modelo de celda de dos capas, el modelo de tres capas describe con mayor detalle el comportamiento fluidodinámico de la celda. En la Fig. 4.14 se muestra el diagrama del caso de estudio "FC3Layer".

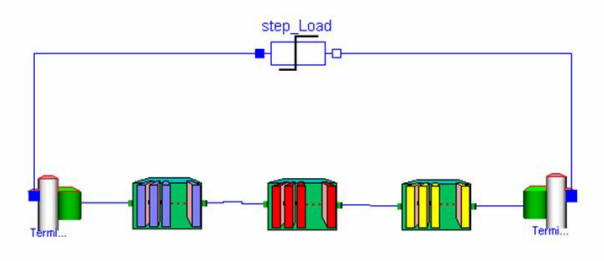


Figura 4.14: Diagrama del caso de estudio "FC3Layer"

Celda de 2 capas, circuito eléctrico y fluidos

El modelo "FC2Layer_gas" es similar al caso de estudio "FC2Layer", ya que emplea el mismo modelo de celda de dos capas. Sin embargo, este caso de estudio incorpora la interfaz de cátodo "col_cat_gas", que añade la conectividad a la condición de contorno de presión de gases. En este caso, se conecta al modelo "Pressure_PRBS",

que genera una señal de presión de oxígeno PRBS. Las interfaces eléctricas del modelo de pila están conectados a una resistencia eléctrica de la librería estándar de Modelica. En la Fig. 4.15 se muestra el diagrama correspondiente al caso de estudio.

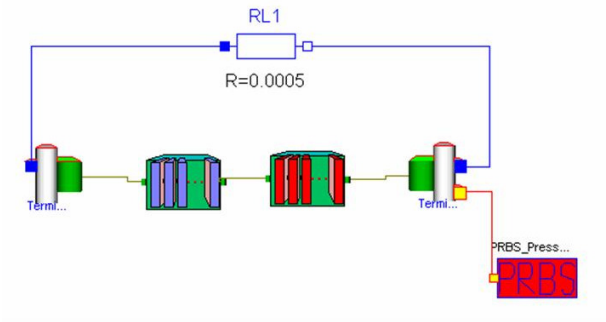


Figura 4.15: Diagrama del caso de estudio "FC2Layer_gas"

4.12 Obtención de la curva de polarización

La librería *FuelCell*Lib contiene la descripción de dos experimentos que permiten obtener las curvas de polarización de los modelos de 2 capas (fichero "pol_curve_FC2.mos") y tres capas (fichero "pol_curve_FC3.mos") de la celda de combustible. Estos experimentos han sido definidos empleando el lenguaje de experimentos de Modelica. Los archivos de experimentos ("pol_curve_FC2.mos" y "pol_curve_FC3.mos") se encuentran en la carpeta "casestudies".

Estos experimentos lanzan tantas réplicas de la simulación como puntos tiene la curva de polarización. Para realizar las simulaciones, se emplea una resistencia de la librería estándar de Modelica como carga electrónica. En cada réplica de la simulación se emplea un valor diferente de la resistencia de carga. La curva de polarización está dividida en tres tramos, en función de la densidad de corriente de la celda.

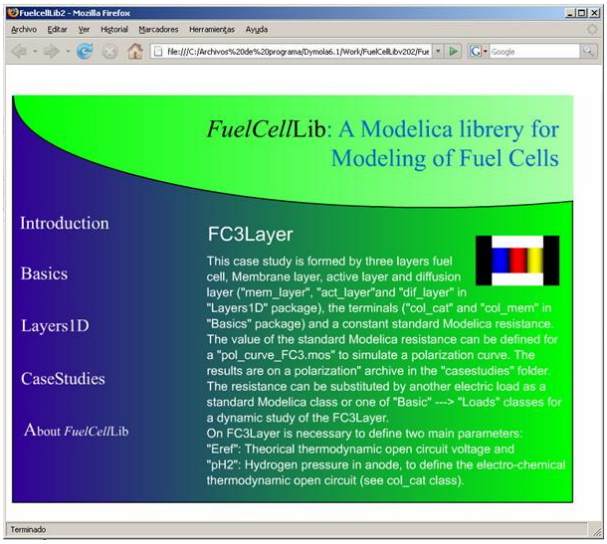


Figura 4.16: Ejemplo de la ayuda de uso de la librería *FuelCell*Lib

4.13 Documentación de la librería

En el código de cada modelo se ha incluido la documentación acerca de su diseño y uso. La documentación ha sido escrita de la manera que es habitual en las librerías en lenguaje Modelica. Es decir, la documentación consiste en texto en formato HTML, que ha sido incluido dentro de sentencias "annotation" que forman parte del código de los modelos.

Asimismo, se ha programado un conjunto de páginas HTML, independiente del código Modelica de la librería, en las cuales se explica el manejo de la librería. En la Fig. 4.16 se muestra una de estas páginas de la ayuda.

4.14 Conclusiones

En el desarrollo de la librería *FuelCell*Lib, que ha sido programada completamente en el lenguaje de modelado Modelica, se ha pretendido explotar al máximo las capacidades que proporciona el paradigma del modelado orientado a objetos para la realización de modelos fácilmente reutilizables y parametrizables.

Los fenómenos que describen el funcionamiento de la celda de combustible en *FuelCell*Lib han sido agrupados en dos tipos de modelos: balance de las especies

(volúmenes de control) y transporte de las especies (fenómenos de transporte). La discretización espacial de cada una de las capas estudiadas en *FuelCell*Lib (membrana, capa catalítica y capa difusora) se ha realizado conectando en serie, y de manera alternativa, los modelos de los volúmenes de control y de los fenómenos de transporte.

El diseño orientado a objetos aplicado en *FuelCell*Lib, facilita la extensión, la modificación y la reutilización del código de los modelos que la componen. Los modelos que forman *FuelCell*Lib han sido agrupados en paquetes, de acuerdo a sus propiedades y su funcionalidad, con el propósito de facilitar el uso de la librería.

Los modelos de pilas de combustible contenidos en la librería pueden ser conectados a modelos eléctricos (tanto de *FuelCell*Lib, como de la librería estándar de Modelica) y modelos de fluidos. Esta propiedad de los modelos de pilas permite realizar una gran variedad de experimentos.

Además, se ha incluido documentación en el código de cada modelo de la librería *FuelCell*Lib, con el fin de facilitar su manejo.

La librería *FuelCell*Lib v.1 es una librería gratuita y está disponible en la página oficial de la Modelica Association (http://www.modelica.org/) desde el 2005. En este capítulo se ha descrito *FuelCell*Lib versión 2.

5

Aplicación de *FuelCell*Lib al Modelado de Pilas de Combustible. Resultados y Discusión

5.1 Introducción

En este capítulo se analiza de manera cualitativa el efecto que tienen algunos de los parámetros de diseño sobre la operación de la celda. Los efectos analizados son los siguientes:

- La respuesta de la celda ante un escalón en el valor de la resistencia de carga. Con ello, se analizará el efecto de la pseudo-capacitancia sobre la respuesta dinámica de la celda.
- La respuesta estacionaria de la celda, representada por curvas I-V, producida por la variación en un parámetro de diseño – la pendiente de Tafel – y en un parámetro de funcionamiento – la presión parcial de oxígeno de alimentación.
- La respuesta dinámica del flujo de agua a lo largo de la celda considerando el arrastre electro-osmótico y sin considerarlo. Asimismo, se ha estudiado el valor estacionario de la carga de agua líquida a lo largo de la longitud de la celda, considerando el arrastre electro-osmótico y sin considerarlo.
- La respuesta dinámica de la tensión de la celda debida al efecto de encharcamiento, en función de varios parámetros de diseño: el estado inicial

de carga de agua en la celda, el coeficiente de difusión de oxígeno, el área catalítica-corriente de intercambio, el espesor de cada una de las capas, y la tortuosidad de los materiales porosos.

- El comportamiento dinámico de la tensión de la celda en función del fenómeno del encharcamiento, para diferentes densidades de corriente.

Para realizar estos análisis, se estudiarán los resultados obtenidos de simular algunos de los modelos contenidos en el paquete "casestudies" de la librería *FuelCell*Lib. Los parámetros base de las simulaciones realizadas se muestran en el Anexo B.

5.2 Respuesta a un escalón de carga

Para analizar el efecto de la capacidad de doble capa sobre la respuesta dinámica del voltaje de la celda cuando se produce un salto escalón en la carga, se ha empleado el modelo de carga "Step_Load" y el modelo de celda *FC2Layer*. El diagrama del modelo empleado se muestra en la Fig. 5.1.

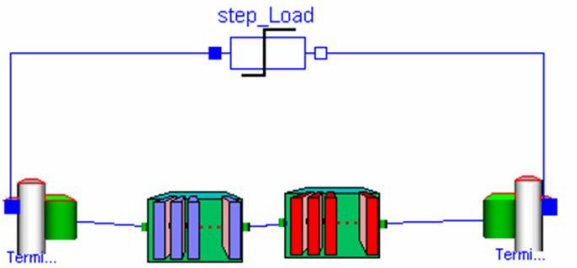


Figura 5.1: Diagrama del modelo empleado para la simulación de la respuesta de la celda ante un escalón de carga

Las condiciones experimentales son las descritas a continuación. Inicialmente, la resistencia de carga tiene un valor de 10^{-2} ohm. En el instante de tiempo 0.5 s, se produce un salto escalón en el valor de la resistencia de carga, pasando a valer 10^{6} ohm, produciendo con ello una interrupción de corriente.

Se ha realizado la simulación para cuatro valores diferentes de la capacidad de doble capa: 0, 0.5, 1 y 2 C. En el primer caso, se ha deshabilitado en el modelo

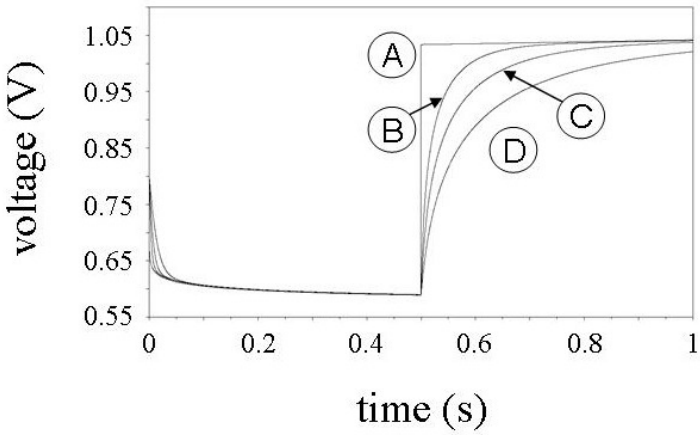


Figura 5.2: Efecto del parámetro C_{dl} en la respuesta dinámica del voltaje de la celda frente a un escalón de carga. C_{dl}= 0 C (A), 0.5 C (B), 1 C (C), 2 C (D)

de la capa catalítica la opción de pseudo-capacitancia, tal como se explicó en la Sección 3.4.4.

En la Fig. 5.2 se representa el voltaje de la pila en respuesta al escalón en la carga, para cada uno de los cuatro valores de la capacidad.

La capacidad de doble capa (C_{dl}) representa la capacidad asociada a la interfase entre el electrolito y el conductor electrónico. Tal y como es de esperar, se observa que al aumentar la pseudo-capacitancia la dinámica se ralentiza, llegando a mostrar una respuesta casi instantánea cuando la pseudo-capacitancia es nula.

Los datos obtenidos de estas simulaciones están en concordancia con los obtenidos por otros autores (Peng et al. 2008, Ceraolo et al. 2003).

5.3 Curvas I-V

Se ha estudiado el efecto que algunos parámetros de diseño y de funcionamiento de la pila tienen sobre el comportamiento estacionario de la tensión de la celda, para distintos valores de densidad de corriente. Este tipo de representación se denomina comúnmente *curvas de polarización.*

Los datos de las curvas de polarización se han obtenido simulando cada uno de los puntos de la curva de polarización, y tomando el valor en el estacionario de la tensión y la corriente de la celda.

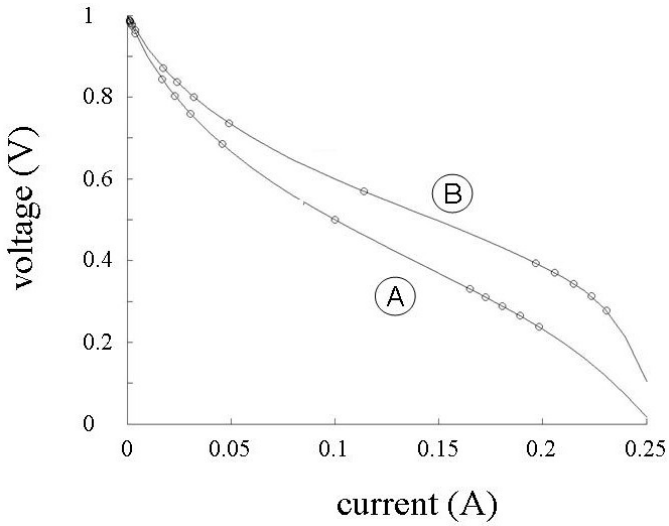


Figura 5.3: Efecto del parámetro b_T en una curva de polarización. b_T= 0.2 mV (A), 0.15 mV (B)

Para realizar estos experimentos de manera eficiente, se ha empleado la herramienta denominada "pol_curve_FC3.mos", que está incluida en la librería *FuelCell*Lib. Esta herramienta, que ha sido escrita en el lenguaje de experimentos de Modelica, permite realizar una secuencia de simulaciones para distintos valores de la resistencia de carga y los parámetros de la celda, obteniendo los correspondientes valores del voltaje y la corriente de la celda en el estacionario. Estos valores constituyen la curva de polarización.

En la Fig. 5.3 se muestra el efecto que la pendiente de Tafel (b_T) tiene sobre la curva de polarización. La pendiente de Tafel está relacionada con la reacción electroquímica y representa la velocidad de la reacción. Se puede observar que cuando el valor del coeficiente b_T disminuye, también disminuye el sobrepotencial de activación. Este resultado obtenido mediante simulación coincide con el obtenido teóricamente (Larminie & Dicks 2000, Bevers et al. 1997).

Asimismo, en la Fig. 5.4 se muestra el efecto que tienen sobre la curva de polarización el empleo de diferentes hipótesis para el cálculo de la corriente de intercambio. Estas hipótesis vienen descritas por las Ecs. (3.29) - (3.31). La corriente de intercambio representa la actividad de la reacción catalítica y suele estar caracterizada por el tipo de catalizador empleado (Larminie & Dicks 2000). Se puede observar en la figura que:

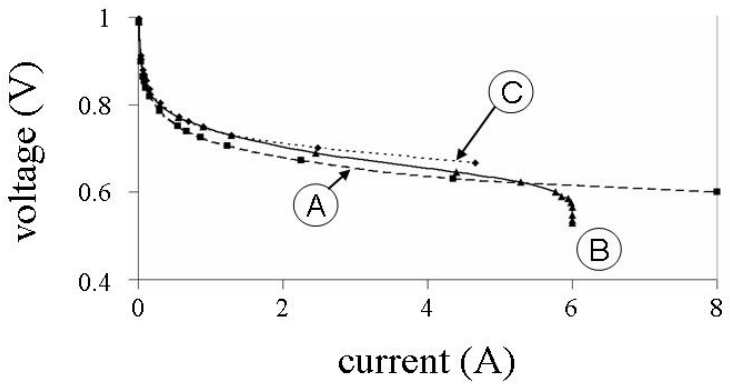


Figura 5.4: Simulación de la curva de polarización para distintas hipótesis de corriente límite. Corriente límite sin efecto de la presión de oxígeno (A), corriente límite con el efecto de presión de oxígeno (B), sin efecto de corriente límite (C)

- La curva A se obtiene despreciando el efecto de la presión parcial de oxígeno sobre la corriente límite. De esta manera, la corriente límite es constante. En la Ec. (5.1) se considera que la corriente de intercambio depende de la corriente límite, que es definida como una constante J_l.

$$i_o = i_o^{ref}\left(1 - \frac{J_e}{J_{lim}}\right) \tag{5.1}$$

- La curva B se obtiene considerando que la corriente límite depende de la presión parcial de oxígeno, tal como se muestra en la Ec. (5.2).

$$i_o = i_o^{ref}\left(1 - \frac{J_e}{\left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0}\right) J_{\text{lím}}}\right) \tag{5.2}$$

Esta expresión se emplea para compensar la subestimación del fenómeno del defecto de masa en modelos de capa catalítica macro-homogéneos.

- La curva C, corresponde a considerar que la corriente de intercambio es constante, tal como se muestra en la Ec. (5.3).

$$i_o = i_o^{ref} \tag{5.3}$$

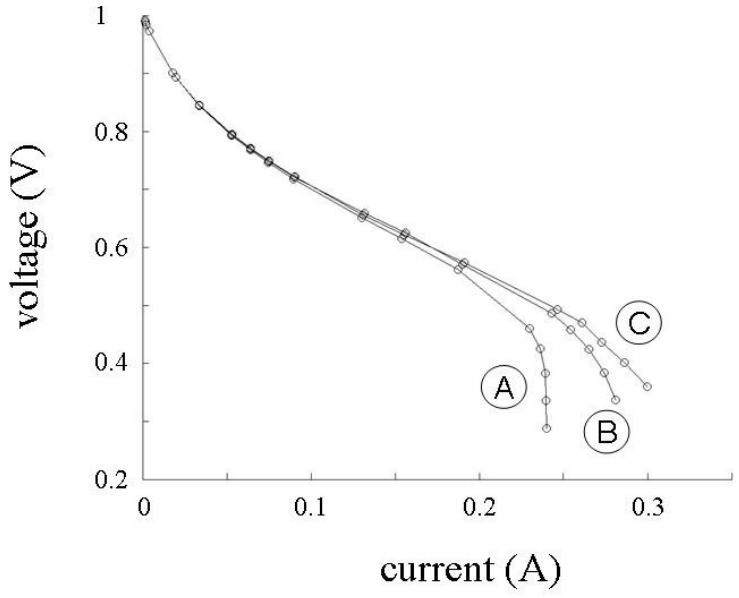


Figura 5.5: Efecto del parámetro p_{O_2} como condición de contorno del cátodo, en una curva de polarización. p_{O_2}= 1 atm (A), 2 atm (B), 3 atm (C)

Finalmente, en la Fig. 5.5 se muestra el efecto que tiene la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) sobre la condición de contorno del cátodo. Se observa que al aumentar la presión parcial de oxígeno, el efecto del defecto de masa para altas densidades de corriente es menos significativa. Estos resultados son acordes a los que se encuentran en la literatura, que han sido obtenidos mediante pruebas experimentales (Broka & Ekdunge 1997, Yan et al. 2006).

5.4 Arrastre electro-osmótico

En esta sección se muestra el efecto de la hipótesis alternativa de arrastre electro-osmótico en el electrolito debido a la corriente protónica. Para realizar los análisis se emplea el modelo de tres capas del caso de estudio "FC3Layer". El modelo de la celda se polariza con una resistencia constante de $10^{-5}\Omega$, con el objetivo de simular una alta densidad de corriente. De esta manera, la simulación pone de relieve más claramente los efectos hidráulicos.

En la Fig. 5.6 se muestra el efecto de la hipótesis de arrastre electro-osmótico sobre la carga del agua a lo largo de la dimensión espacial. Este parámetro se analiza empleando el caso de estudio de la celda con tres capas (membrana, capa

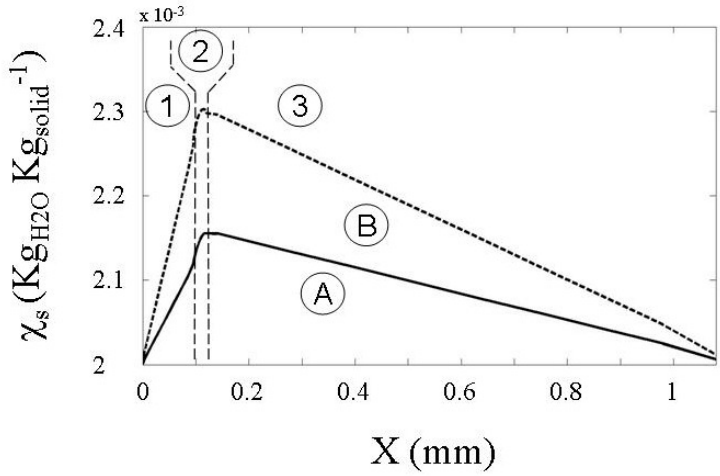


Figura 5.6: Efecto de la hipótesis de modelado de arrastre electro-osmótico sobre la carga de agua a lo largo de cada una de las tres capas: membrana, 10^{-4}m (1), capa catalítica, 2.5 $\cdot 10^{-5}$m (2) y capa difusora 10^{-3}m (3). Sin arrastre electro-osmótico (A), con arrastre electro-osmótico (B)

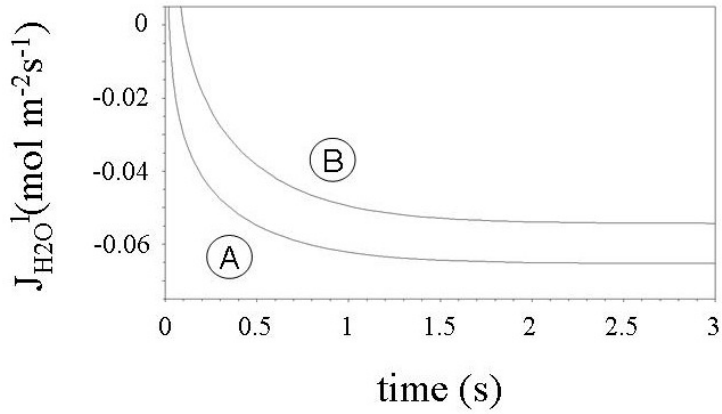


Figura 5.7: Se muestra el efecto de la hipótesis de modelado de arrastre electro-osmótico en el flujo de agua líquida en el centro de la membrana. Sin arrastre electro-osmótico (A), con arrastre electro-osmótico (B)

catalítica y capa difusora). Se representa la solución estacionaria a la carga de agua considerando que la condición de contorno de carga de agua en los extremos del caso de estudio es nulo.

Las simulaciones se realizan con la duración necesaria para alcanzar un estado estacionario. Se puede observar en la Fig. 5.6 que el arrastre electro-osmótico incrementa la difusión de agua desde la membrana hacia la capa difusora. Esto se ilustra en la Fig. 5.7, donde se representa el flujo de agua líquida en el centro de la membrana. El signo negativo del flujo indica que el sentido de éste es hacia la condición de contorno de la membrana. Puesto que la componente del flujo

debido arrastre electro-osmótico tiene sentido positivo, el flujo total en el sentido hacia la condición de contorno de la membrana muestra un valor inferior cuando la hipótesis del arrastre electro-osmótico está activada.

Estos resultados inducen a pensar que, como de hecho ocurre en los sistemas reales, cuando la densidad de corriente es elevada (y por lo tanto, también lo es la corriente protónica), se puede producir un efecto de secado de la membrana. Esto es debido a que el fenómeno de arrastre electro-osmótico puede llegar a ser predominante frente al efecto de difusión del agua producida por la reacción electro-química en la capa catalítica.

5.5 Encharcamiento del cátodo

En esta sección se muestra el efecto de varios parámetros sobre el fenómeno de encharcamiento. En todas las simulaciones se ha considerado como condiciones de contorno en los extremos que tanto el flujo de agua líquida, como el flujo de agua gaseosa, es nulo. Se ha empleado el caso de estudio en el cual la celda tiene dos capas (membrana y capa catalítica).

De esta manera, todo el agua producida en el interior del cátodo por la reacción electroquímica se almacenará en su interior, provocando diversos fenómenos (véase la Fig. 5.8):

- En una primera etapa, la tensión de la celda se eleva. Esto es debido al aumento de la conductividad de la membrana a medida que la membrana se hidrata (inicialmente se encuentra deshidratada).
- En una segunda etapa, se produce el efecto contrario. Es decir, la caída de la tensión, que está producida por el encharcamiento del material poroso de la capa activa.

Los parámetros estudiados en el fenómeno de encharcamiento son los siguientes: carga de agua inicial en la pila χ_s, coeficiente de difusión del oxígeno en la capa catalítica D_{O_2K}, área catalítica y densidad de corriente de intercambio

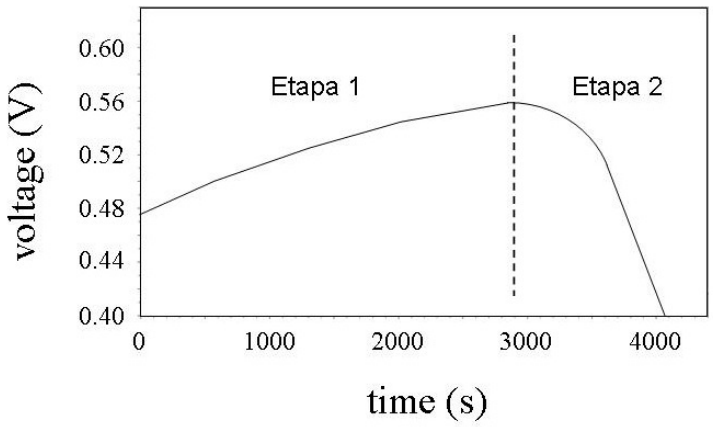


Figura 5.8: Esquema del proceso de encharcamiento. Etapa1: fase de hidratación de membrana. Etapa2: fase de encharcamiento del cátodo

de referencia Ai_{oref}, tamaño de la capa de membrana d_a^{mem}, tamaño de la capa catalítica d_a^{act} y coeficiente de tortuosidad de capa catalítica τ.

En sistemas reales, el proceso de hidratación suele ser significativamente más rápido (del orden de uno o dos órdenes de magnitud) que el proceso de encharcamiento del cátodo. Sin embargo, la finalidad de estás simulaciones es analizar conjuntamente, de manera cualitativa, estos dos fenómenos simultáneamente. Con este fin, se ha forzado que el proceso de hidratación sea significativamente más lento, para poder relacionar ambos fenómenos en la misma escala de tiempo.

Los parámetros más significativos empleados de base en las simulaciones de esta sección, se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Parámetros de base empleados en la simulación del fenómeno de encharcamiento

Descripción	Símbolo	Valor	Unidades
Espesor de la membrana	d_a^{mem}	100	[μm]
Espesor de la capa catalítica	d_a^{act}	0.8	[μm]
Área catalítica, densidad de corriente de intercambio de referencia	Ai_{oref}	0.5	[A m^{-3}]
Coeficiente de difusión Knudsen de oxígeno en la capa catalítica	D_{O_2K}	$0.07853 \cdot 10^{-6}$	[m^{2}s^{-1}]
Carga de agua	χ_s	0.03	[$\mathrm{Kg}_{H_2O}\mathrm{Kg}_{solid}^{-1}$]
Tortuosidad	τ	5	[-]

Todo el conjunto de parámetros empleados como base de las simulaciones se muestra el Anexo B.

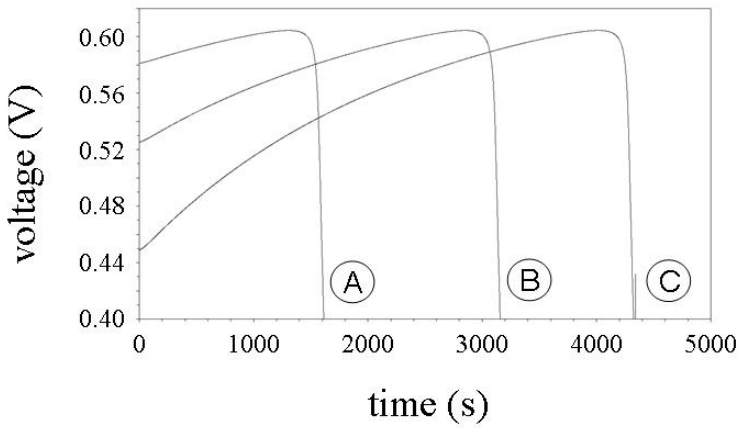


Figura 5.9: Efecto del parámetro χ_s en la evolución del fenómeno de encharcamiento. χ_s= 0.08 (A), 0.05 (B), 0.03 (C) $\mathrm{Kg}_{H_2O}\mathrm{Kg}_{solid}^{-1}$

El tiempo de las simulaciones realizadas dependerá de la estabilidad de la simulación, ya que el modelo se hace inestable cuando la carga de agua en alguno de los volúmenes se aproxima al valor de carga de agua máximo permitido. En esta situación las simulaciones se interrumpen produciendo un error.

En la Fig. 5.9, se puede observar el efecto del parámetro χ_s sobre el fenómeno de encharcamiento. Este parámetro representa el valor inicial de la carga de agua en cada uno de los elementos de la celda en instante de tiempo t=0.

Se puede observar que cuanto mayor sea el valor inicial de la carga de agua, menor duración tiene el periodo de hidratación de la membrana. Sin embargo, se observa que el proceso de caída por encharcamiento tiene la misma duración para cada uno de los estados simulados.

En la Fig. 5.10, se representa el efecto del parámetro D_{O_2K}. Este parámetro representa el coeficiente de difusión Knudsen del oxígeno en la capa catalítica durante el proceso de encharcamiento. Se observa que al disminuir D_{O_2K}, se produce una ralentización en el proceso de hidratación de la membrana y en el proceso de encharcamiento. Los dos efectos se superponen. Por un lado, al disminuir D_{O_2K} disminuye la densidad de corriente, disminuyendo por tanto la cantidad de agua producida. Simultáneamente, la difusión de oxígeno se hace más sensible a la carga de agua en el proceso de encharcamiento.

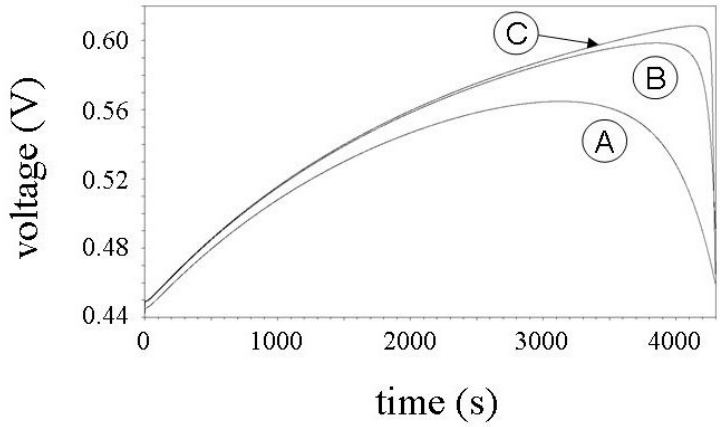


Figura 5.10: Efecto del parámetro D_{O_2K} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. D_{O_2K}= 2.8·10^{-9} (A), 2.8·10^{-8} (B), 2.8·10^{-7} (C) m^{2}s^{-1}

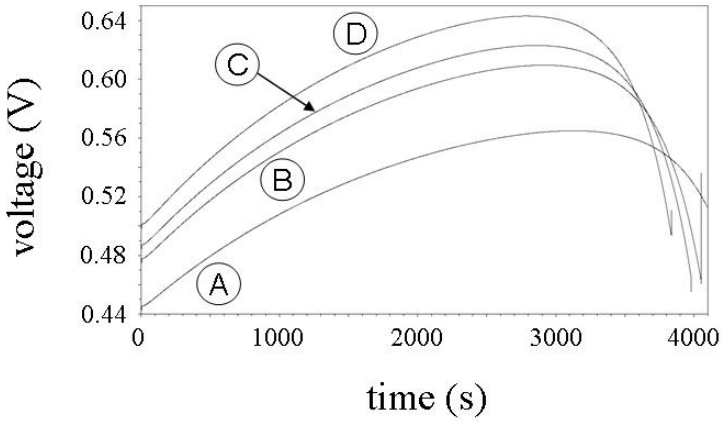


Figura 5.11: Efecto del parámetro Ai_{oref} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. Ai_{oref}= 0.5 (A), 0.85 (B), 1 (C), 1.28 (D) A m^{-3}

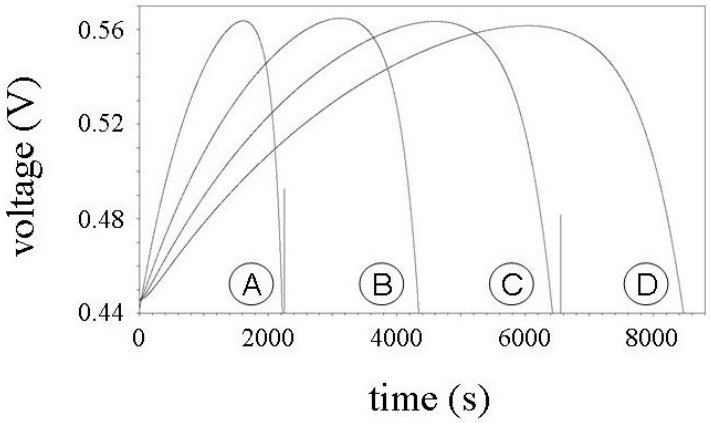


Figura 5.12: Efecto del parámetro d_a^{mem} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. d_a^{mem}= 0.5 ·10^{-4} (A), 10^{-4} (B), 1.5·10^{-4} (C), 2·10^{-4} (D) m

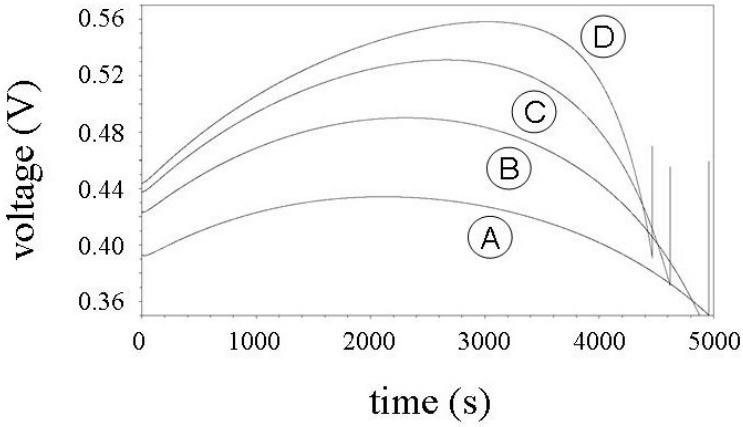


Figura 5.13: Efecto del parámetro d_a^{act} en la evolución del fenómeno de encharcamiento. d_a^{act}= 8 ·10^{-6} (A), 4·10^{-6} (B), 2·10^{-6} (C), 1·10^{-6} (D) m

En la Fig. 5.11 se muestra el efecto del parámetro Ai_{oref}, que representa conjuntamente el área catalíticamente activa y la corriente de intercambio de referencia en la reacción electroquímica. Dicha corriente está descrita por la Ec. (3.27) (ecuación de Butler-Bolmer). Se puede observar, como efecto más significativo, que el incremento de este parámetro produce un incremento en la densidad de corriente de la celda. Por lo tanto, produce un incremento de la cantidad de agua generada por unidad de tiempo. En consecuencia, el incremento del parámetro Ai_{oref} conlleva que el proceso de encharcamiento sea más rápido.

En la Fig. 5.12 se muestra el efecto que tiene el espesor de la membrana (d_a^{mem}) sobre el proceso de encharcamiento. Se observa que al aumentar el espesor de la membrana, se alargan los procesos de hidratación y de encharcamiento, ya que la membrana funciona como un almacén de agua.

El espesor de la capa catalítica es significativamente más pequeño que el espesor de la membrana. En los sistemas reales, la capa catalítica es una capa muy fina, realizándose mediante la deposición de una tinta sobre la propia membrana o la capa difusora.

En la Fig. 5.13 se muestra el efecto del espesor de la capa catalítica (d_a^{act}) en el proceso del encharcamiento. Se puede observar que cuanto más estrecha sea la capa catalítica, más tarde se produce la caída de voltaje debida al encharcamiento. Esto es debido a que la caída de la presión de oxígeno es mayor, cuanto mayor sea el espesor de la capa catalítica.

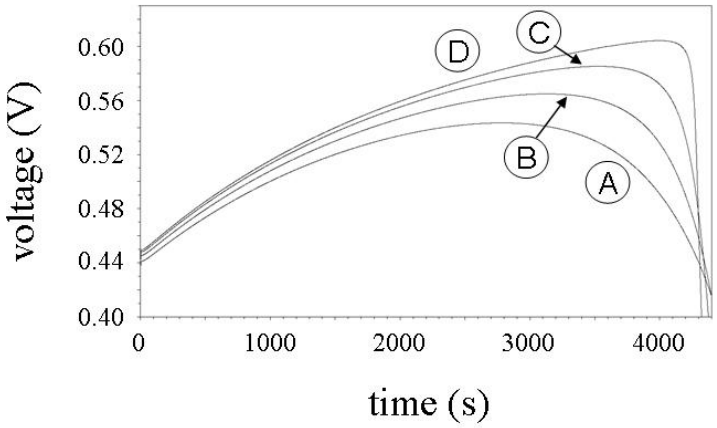


Figura 5.14: Efecto del parámetro τ en la evolución del fenómeno de encharcamiento. τ= 7 (A), 5 (B), 3 (C), 1 (D)

Finalmente, en la Fig. 5.14 se muestra el efecto que tiene la tortuosidad del material poroso de la capa catalítica (τ) sobre el proceso de encharcamiento. Se puede observar que el efecto es muy similar al que se observa en la Fig. 5.10 (donde se analizaba el efecto de D_{O_2K}), aunque de signo opuesto. Esto es debido a que los parámetros D_{O_2K} y τ afectan al transporte del oxígeno en la capa catalítica. El transporte de oxígeno se dificulta cuando aumenta la tortuosidad, al igual que cuando disminuye el coeficiente de difusión.

5.6 Densidad de corriente

En esta sección se analiza el efecto de la densidad de corriente. Para ello, se ha empleado el modelo "FC3Layer" de *FuelCell*Lib.

Para simular las diferentes densidades de corriente, se polariza la celda con resistencias puras de distinto valor. Se han empleado resistencias con los valores siguientes: 10^{-3} Ω, 10^{-4} Ω, 10^{-5} Ω y $5{\cdot}10^{-6}\Omega$.

En la Fig. 5.15 se muestra la carga de agua a lo largo de cada una de las tres capas estudiadas, para diferentes densidades de corriente. La dimensión de cada capa es igual a la empleada para obtener la Fig. 5.6. La condición de contorno en los extremos es que la carga de agua valga 0.002 $\mathrm{Kg}_{H_2O}\mathrm{Kg}_{solid}^{-1}$. Este valor es igual al fijado como condición inicial para la carga de agua líquida en toda la celda.

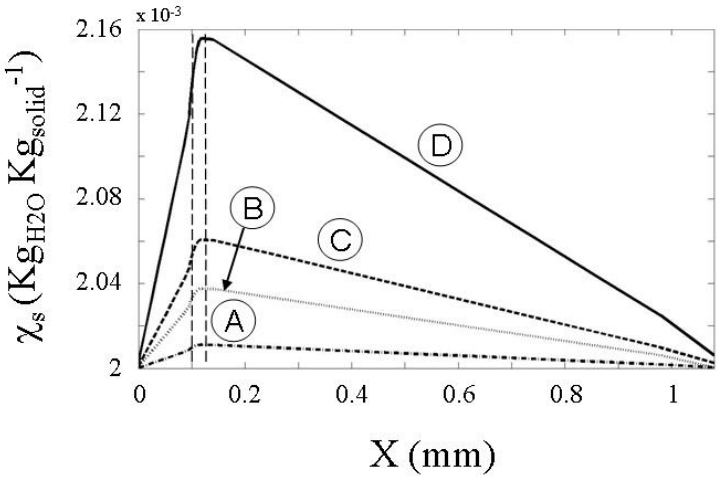


Figura 5.15: Distribución de la carga de agua líquida a lo largo de las tres capas para diferentes densidades de corriente. J_e= 0.119 A·cm^{-2} (A), 0.404 A·cm^{-2} (B), 0.650 A·cm^{-2}(C), 1.643 A·cm^{-2} (D)

Al igual que en el resto de los análisis en el estacionario, los resultados en el estacionario se han obtenido dejando evolucionar la respuesta dinámica de la celda hasta que se alcance el estado estacionario. Este proceso se ha realizado para cada uno de los estados iniciales.

Se observa que al aumentar la densidad de corriente se produce un incremento en la carga de agua líquida. Esto es debido a que el agua y la corriente producidas son proporcionales. En los sistemas reales, el fenómeno de encharcamiento es más rápido cuanto mayor es la densidad de corriente.

El comportamiento dinámico de las simulaciones estacionarias representadas en la Fig. 5.15, se muestran en la Fig. 5.16. Las tres gráficas representan la carga de agua líquida en cada una de las capas que forman el caso de estudio. Cada una de las curvas representadas es el valor de la carga de agua en uno de los puntos a lo largo de cada capa. Los puntos analizados en cada curva se encuentran equidistantes entre ellos en cada capa.

En la Fig. 5.17 se analiza la concentración de oxígeno a lo largo de la capa catalítica, para diferentes densidades de corriente. Se puede observar que al aumentar la densidad de corriente la presión parcial de oxígeno en el seno de la capa catalítica disminuye. Estas simulaciones se han realizado con el caso de estudio de dos capas, imponiendo una condición de contorno para la presión de

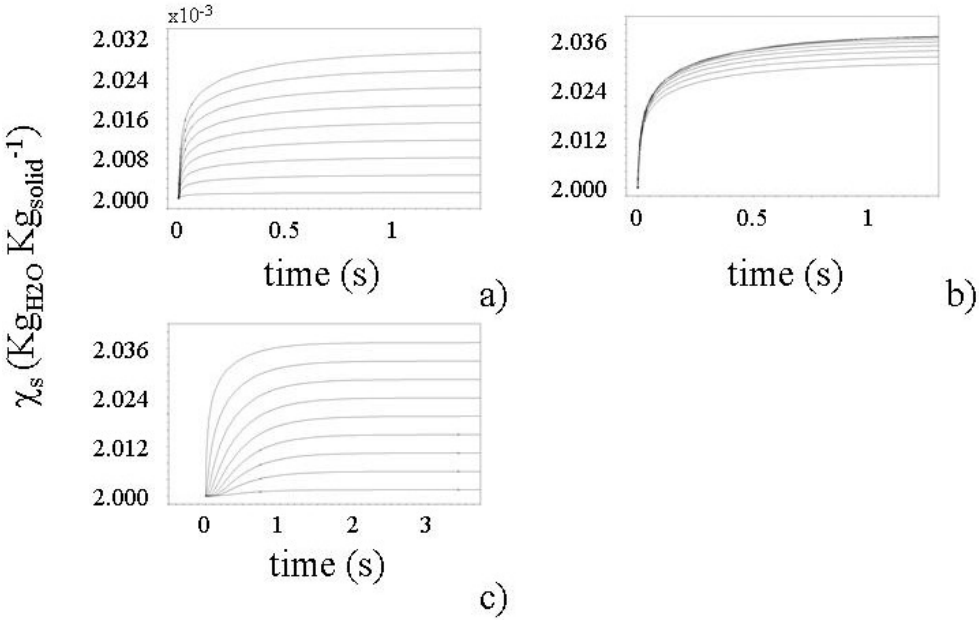


Figura 5.16: Evolución dinámica de la carga de agua líquida en cada una de las capas del caso B de la Fig. 5.15 (J_e=0.404 A·cm^{-2}), en la membrana (a), capa catalítica (b) y capa difusora (c)

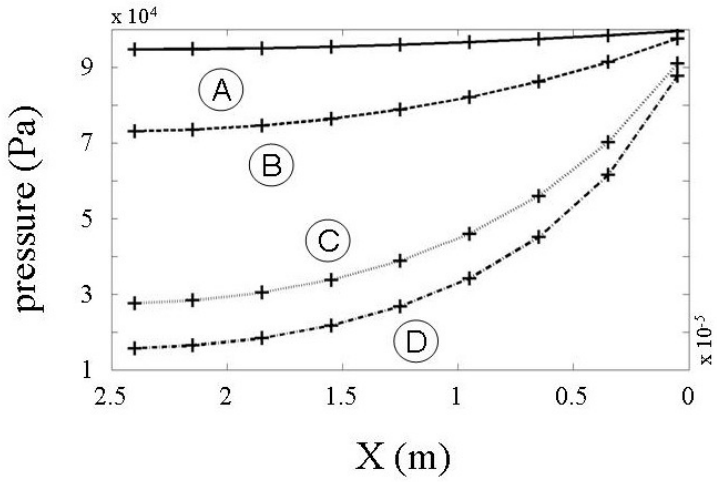


Figura 5.17: Presión parcial de O_2 a lo largo de la capa catalítica para diferentes densidades de corriente, 0.069 A·cm^{-2} (A), 0.413 A·cm^{-2} (B), 1.744 A·cm^{-2} (C), 2.487 A·cm^{-2} (D)

oxígeno en el extremo de la capa catalítica de 10^4 Pa. El efecto descrito corresponde con los resultados obtenidos mediante simulación por otros autores (Broka & Ekdunge 1997). El defecto de masa que se produce en las capas más internas de la capa catalítica, para altas densidades de corriente, representa el fenómeno de la corriente límite.

5.7 Tiempos de simulación

En esta sección se muestran los tiempos de simulación de algunos casos de estudio descritos en este capítulo, los cuales dependen fuertemente de las condiciones iniciales de la simulación y de los valores asignados a los parámetros de los modelos.

Todas las simulaciones mostradas en este capítulo han sido realizadas usando la implementación de algoritmo DASSL (Brenan et al. 1996) que soporta Dymola, empleándose en todos los casos un valor de la tolerancia de 10^{-4}.

Las simulaciones se han realizado sobre un PC con procesador T2500 de Intel a 2 GHz, con una memoria RAM de 2 Gb. El sistema operativo fue Windows XP profesional.

En la Tabla 5.2 se muestran algunos datos correspondientes a la simulación de los tres siguientes casos de estudio descritos en este capítulo:

- El caso de estudio empleado para simular el encharcamiento de la celda de la Sección 5.5 corresponde con la entrada “FC2Layer (R)” en la Tabla 5.2.
- El caso de estudio “FC2Layer (Step_Load)” fue empleado en la simulación del escalón de carga en la Sección 5.2.
- Finalmente, el caso de estudio “FC3Layer (R)” fue empleado en la simulación de las curvas I-V mostradas en la Sección 5.3.

Tabla 5.2: Rendimiento de las simulaciones

Parámetro	FC2Layer (R)	FC2Layer (Step_Load)	FC3Layer (R)
Tiempo simulado (s)	5000	1	5
N° de puntos	500	500	500
Variables de estado de tiempo continuo	125	150	200
Variables algebraicas	832	833	1282
Sistemas no lineales	26	50	50
Tiempo de simulación (s)	15.6	11.5	83

5.8 Conclusiones

En este capítulo se muestra la potencialidad de la librería *FuelCell*Lib para la construcción de modelos útiles, que pueden ser empleados para obtener información referente al diseño y al funcionamiento de la pila de combustible PEM.

Los modelos de PEMFC construidos usando *FuelCell*Lib pueden ser usados en contextos experimentales muy variados, pudiendo asimismo ser usados para estudiar distintos fenómenos que afectan al funcionamiento de la celda, como el fenómeno de encharcamiento, respuesta I-V, fenómenos de secado de membrana, entre otros.

Además, se han realizado tanto simulaciones dinámicas como estacionarias de la celda, variando en cada caso parámetros de diseño y de funcionamiento.

Las simulaciones han permitido obtener información muy valiosa del sistema, tal como la evolución de variables que no son fácilmente mensurables en montajes experimentales reales. Este es el caso, por poner un ejemplo, del análisis realizado de la distribución de agua, la cual es difícilmente mensurable experimentalmente. A pesar de haber obtenido mediante simulación resultados cualitativos, éstos permiten tomar decisiones para la optimización del diseño y del funcionamiento de la celda de combustible.

6

Diseño de *GAPI*Lib

6.1 Introducción

En la Fig. 6.1 se muestra un esquema del proceso de modelado, simulación y validación a partir de datos experimentales. En este capítulo se muestra una herramienta para realizar la etapa de validación de modelos empleando algoritmos genéticos.

El empleo de algoritmos genéticos (*Genetic Algorithms*, GA) para la estimación de parámetros en modelos escritos en Modelica no es nuevo. Véase el trabajo (Hongesombut et al. 2002). Sin embargo, en dicho trabajo los GA eran programados y ejecutados en el entorno Matlab/Simulink. Como consecuencia, estos autores precisan el uso combinado de Modelica/Dymola y Matlab/Simulink.

La motivación para el desarrollo de la librería *GAPI*Lib ha sido obtener una herramienta completamente escrita en lenguaje Modelica, que facilite la estimación de los parámetros de cualquier modelo escrito en Modelica, a partir de datos experimentales.

Debido a la simplicidad de la estructura de los GA y a la forma en que ha sido diseñada la librería *GAPI*Lib, ésta puede ser usada fácilmente por personas no expertas en las técnicas de optimización.

Los GA son algoritmos muy robustos y pueden resolver problemas de alta dimensionalidad en el espacio de búsqueda. El rango de búsqueda de los parámetros

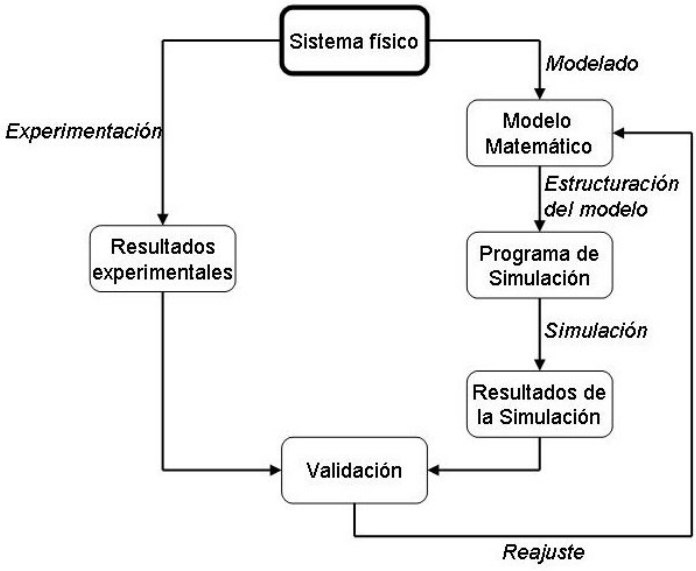


Figura 6.1: Esquema del proceso de modelado

pueden variar en tiempo de ejecución (Stuckman et al. 1991). Además, los GA pueden ser paralelizados, lo cual resulta muy conveniente, ya que la convergencia de los GA generalmente no es rápida. Dos propiedades de los GA son, que pueden obtener resultados no óptimos, y que se trata de algoritmos no deterministas.

*GAPI*Lib puede ser usado sin que el usuario tenga que realizar modificaciones en sus modelos. Esto supone un gran ahorro de tiempo si se compara con otros métodos de optimización.

Asimismo, *GAPI*Lib incluye capacidades de interactividad, de tal manera que el usuario, cambiando determinados parámetros, puede modificar el proceso de búsqueda en tiempo de ejecución. Esta capacidad permite al usuario seleccionar los parámetros más adecuados para realizar el ajuste.

En este capítulo se describirá el diseño y uso de la librería *GAPI*Lib, así como su aplicación al ajuste de algunos de los modelos electroquímicos construidos usando *FuelCell*Lib.

6.2 GA en la optimización de sistemas

El funcionamiento de los GA soportados por la librería *GAPI*Lib se ilustra a continuación mediante un ejemplo sencillo.

En la Fig. 6.2 se muestra esquemáticamente la estructura del GA empleado en la librería *GAPI*Lib (Goldberg 1989, Holland 1975, Mitchell 1996). Veamos cómo aplicar dicho algoritmo a la estimación de los parámetros (a, b, c y d) del modelo mostrado en la Ec. (6.1), a partir de las N parejas de datos experimentales que se muestran en la Ec. (6.2).

$$y = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d \tag{6.1}$$

$$\{x_i, y_i\} \qquad \text{para } i : 1, \cdots, N \tag{6.2}$$

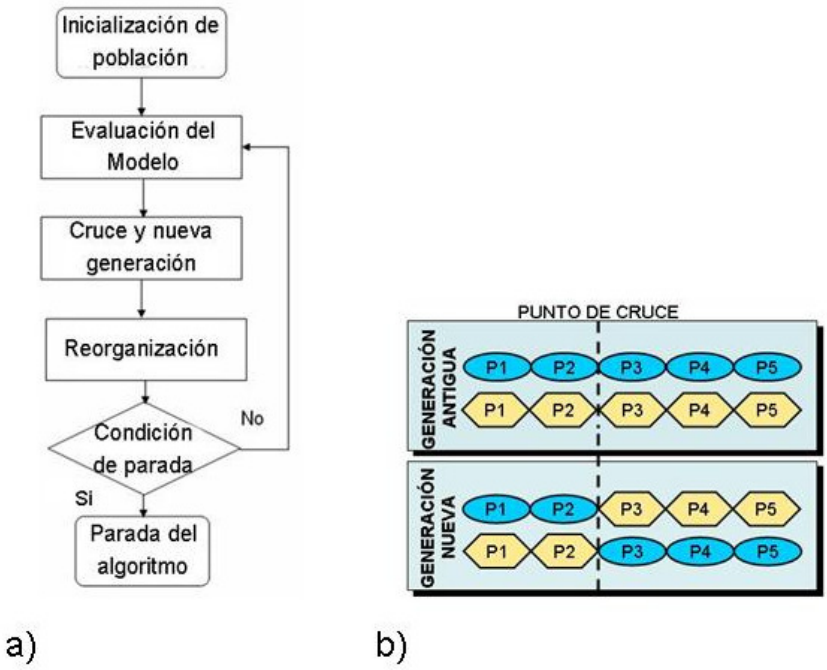


Figura 6.2: a) Estructura de los algoritmos genéticos empleados en *GAPI*Lib; b) Nueva generación obtenida a través del crossover

El GA comienza con una población inicial compuesta por $N_{POPULATION}$ individuos, los cuales son aleatoriamente seleccionados en el espacio de búsqueda de los parámetros a ajustar.

Cada individuo de la población consiste en un conjunto de cromosomas, los cuales representan una solución al problema propuesto. En nuestro ejemplo, cada individuo consiste en un determinado valor de los parámetros a, b, c y d.

El individuo j-ésimo de la población es $I_j = \{a_j, b_j, c_j, d_j\}$. Los valores iniciales de los parámetros a_j, b_j, c_j y d_j son seleccionados aleatoriamente en el campo de búsqueda.

Cada individuo de esta población inicial es evaluado a través de la función de coste. Esta función se emplea para calcular la validez de los miembros de la población. La función de coste evalúa el j-ésimo individuo de la población mediante la Ec. (6.3).

$$f_j = \sum_{i:1}^{N} (y_i - \hat{y}_{i,j})^2 \tag{6.3}$$

donde,

$$\hat{y}_{i,j} = a_j x_i^3 + b_j x_i^2 + c_j x_i + d_j \tag{6.4}$$

La población ($\{I_j\}$, con $j = 1, \ldots, N_{POPULATION}$) es ordenada de acuerdo a este criterio, en el cual el menor valor de f_j, es el mejor. Los mejores individuos de la población son representados por $I(1), I(2), \ldots, I(N_{POPULATION})$, donde $I(1)$ es el mejor individuo de la población en esta generación, y por lo tanto es el que ha obtenido el menor valor de la función de coste.

- *Elitismo.* Los primeros $N_{ELITISM}$ individuos $(I(1), I(2), \ldots, I(N_{ELITISM}))$ son los mejores de la generación y pasan a la siguiente generación sin ningún cambio.

- *Crossover y mutación.* Los cromosomas de los siguientes $N_{PARENTS}$ individuos $(I(N_{ELITISM}+1), I(N_{ELITISM}+2), \ldots, I(N_{ELITISM}+N_{PARENTS}))$, son modificados aplicando la función de *crossover* (tal y como se ve en la Fig. 6.2b) y el proceso de mutación.

- El resto de los individuos de la población $(I(N_{ELITISM} + N_{PARENTS} + 1), \ldots, I(N_{POPULATION}))$, que son los que han obtenido los peores resultados de la función de coste, son descartados.

La nueva generación está compuesta por los $N_{ELITISM}$ mejores individuos de la generación anterior, por los $N_{PARENTS}$ individuos obtenidos a través del pro-

ceso de *crossover* y mutación, y por los $N_{POPULATION} - N_{ELITISM} - N_{PARENTS}$ nuevos individuos seleccionados aleatoriamente en el espacio de búsqueda.

Los individuos de la nueva generación seguirán el mismo proceso que la población inicial. El GA se repetirá hasta que la condición de parada se satisfaga, tal y como se puede ver en la Fig. 6.2a. El GA empleado en *GAPI*Lib soporta el *elitismo* y la *mutación*.

- La función de *elitismo* asegura que los individuos más válidos pasan a la siguiente generación, sin ser alterados por operadores genéticos. Esto garantiza que la mejor solución de cada generación nunca se pierda al pasar a la siguiente generación.
- La función de *mutación* introduce cambios aleatorios en los individuos, manteniendo la diversidad de cromosomas de una generación a la generación siguiente. El objetivo de la mutación es permitir que el GA no se estanque en un mínimo local.

6.3 Arquitectura de *GAPI*Lib

La librería *GAPI*Lib ha sido desarrollada combinando el uso del lenguaje de experimentos de Modelica (ficheros *.mos*) y el uso de funciones escritas en el lenguaje Modelica. Las funciones, que se encuentran almacenadas en el paquete *GAPILib.Basics*, son mostradas en la Fig. 6.3a.

Para ejecutar el GA debe ejecutarse el fichero *GAPILib.mos* (véase la Fig. 6.3b), que está escrito en el lenguaje para la definición de experimentos de Modelica. Con ello, en primer lugar se inicializan los parámetros que definen el GA. A continuación, se ejecuta un bucle que contiene la secuencia de acciones del GA.

6.3.1 Inicialización

En el proceso de inicialización, se lanza la ejecución de los ficheros de experimentos siguientes:

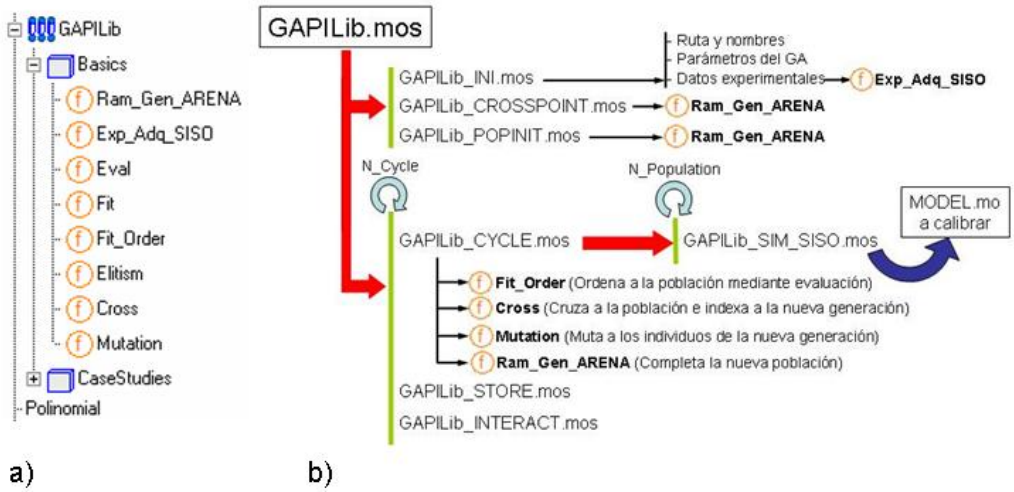


Figura 6.3: Librería *GAPI*Lib: a) Funciones; b) Archivos de experimentos, indicando en cada caso las llamadas a funciones

- *GAPILib_INI.mos* lleva a cabo la inicialización de los parámetros del GA, incluyendo el número de individuos de la población, el número de elementos de élite, el número de padres y el número de puntos de cruce. El conjunto de los parámetros básicos del GA se muestra en la Tabla 6.1. Además, se define la probabilidad de mutación y la condición de parada del GA, definida por el número de ciclos de ejecución. Se definen las rutas de acceso a los archivos que contienen los datos experimentales y la ruta del modelo en Modelica cuyos parámetros se desea estimar. También se asigna valor a los tiempos de inicio y parada de la simulación de dicho modelo.

- *GAPILib_CROSSPOINT.mos* genera aleatoriamente el valor inicial de los puntos de cruce para el proceso de *crossover*, tal y como se muestra en la Fig. 6.3b.

- *GAPILib_POPINIT.mos* genera aleatoriamente la población inicial.

La función *Ram_Gen_ ARENA* es un generador de números pseudo-aleatorios. Esta función es invocada desde los ficheros de definición de experimentos *POPINIT* y *CROSSPOINT*. En la Tabla 6.2 se indican las entradas y salidas de las funciones empleadas en la ejecución del GA en *GAPI*Lib. En la Fig. 6.3a se muestra a grandes rasgos la utilidad de cada una de estas funciones.

Tabla 6.1: Parámetros fundamentales del GA

Parámetro	Descripción
$N_{Population}$	Número de individuos de la población
$N_{Parameters}$	Número de parámetros a identificar en el modelo
$N_{Parents}$	Número de padres de la población seleccionados para la función de *crossover*
$N_{Elitism}$	Número de individuos de élite. Si $N_{Elitism} = 0$, entonces la función de elitismo no se aplica
$N_{CrossPoint}$	Número de puntos de cruce
N_{Cycle}	Número de generaciones del GA para detener la ejecución (condición de parada)
F_{Mut}	Probabilidad de variar aleatoriamente a un individuo debido a la mutación

6.3.2 Ciclo de ejecución

Una vez completada la inicialización, *GAPILib.mos* ejecuta el lazo del GA hasta que se satisface la condición de parada. La condición de parada mostrada en la Fig. 6.3b se satisface cuando el número de generaciones alcanza el valor N_Cycle. Son posibles otras condiciones de parada. Por ejemplo, parar cuando el valor de ajuste sea menor que determinado valor umbral propuesto.

El lazo de ejecución del GA lanza los siguientes archivos de experimentos, tal y como se muestra en la Fig. 6.3b

- *GAPILib_CYCLE.mos* realiza la operaciones necesarias para obtener la siguiente generación de individuos.
- *GAPILib_STORE.mos* almacena los resultados en un archivo. Los resultados, almacenados en formato Matlab, pueden ser accesibles por el usuario en tiempo de ejecución del GA.
- *GAPILib_INTERACT.mos* permite al usuario cambiar interactivamente (en el tiempo de ejecución) algunos parámetros del GA.

El archivo *GAPILIb_CYCLE.mos* realiza las llamadas a funciones necesarias para realizar las siguientes tareas (véase la Fig. 6.3b):

1. Ejecuta el archivo *GAPILib_SIM_SISO*, el cual lanza la simulación del modelo en lenguaje Modelica cuyos parámetros desean ajustarse. Para ello,

Tabla 6.2: Parámetros de entrada y salida de las funciones de *GAPI*Lib

Función	Parámetros de entrada	Parámetros de salida
Ram_Gen_ARENA	***Seed*** **[1,6]**: Semilla para el algoritmo de ARENA ***N_Ram***: Número de datos pseudo-aleatorios a generar	***Ram_list*[1,*N_Ram*]**: Cadena de *N_Ram* números pseudo-aleatorios
Exp_Adq_SISO	***namefile***: nombre del archivo **.mat* donde están almacenados los datos experimentales ***Xmatrixname***: nombre de la matriz de la variable X ***Ymatrixname***: nombre de la matriz de la variable Y	***State_Exp_Adq***: estado de los datos experimentales ***SizeMatrix*** **[2]**: tamaño de las matrices *Xmatrixname* y *Ymatrixname* ***Xexp***: cadena de los datos experimentales X ***Yexp***: cadena de los datos experimentales Y
Eval	***SimuPath***: ruta del modelo *Model.mo* ***SimuCaseStudyName***: nombre del modelo a simular ***Xexp***: cadena de los datos experimentales X ***New_Generation***: conjunto completo de valores de la población	***DATASim_Int***: resultados interpolados del modelo simulado a partir los datos *Xexp*
Fit	***DATASim_Int***: resultados interpolados del modelo simulado a partir los datos *Xexp* ***Yexp***: cadena de datos experimentales de Y	***Eval_Mod***: resultado de la evaluación de la población
Fit_Order	***Pop***: población para ser ordenada ***Fit***: ajuste de toda la población ***Population***: número de todos los individuos de la población ***Parents***: número de padres de la población ***Elitism***: número de individuos de élite	***Pop_Ordered***: población reducida por el criterio de selección
Cross	***Parents***: número de padres de la población ***Elitism***: número de individuos de élite ***OldGeneration***: generación antigua ordenada por el criterio de selección	***NewGeneration_Cross***: población obtenida a través del elitismo y el *crossover*
Mutation	***Nparameters***: población completa de parámetros de *NewGeneration_Cross* ***F_Mut***: factor de mutación ***RamMut***: números pseudo-aleatorios generados usando *Ram_Gen_ARENA*. Estos números son empleados para decidir qué parámetros son mutados y con qué valor	***NewGeneration_Mut***: población obtenida después de aplicar el elitismo, *crossover* y mutación

previamente se asignan a los parámetros del modelo los valores correspondientes al individuo de la población que va a evaluarse.

El modelo es simulado tantas veces como individuos componen la población. En cada caso, los resultados de la simulación son almacenados y comparados con los datos experimentales. Para ello, se emplean las funciones *Eval* y *Fit*. Se asigna, de este modo, un valor de evaluación a cada individuo.

2. Ordena la población de individuos de acuerdo a los valores de evaluación calculados en el paso anterior. La población es ordenada empleando la función *Fit_Order*.

3. Los individuos de élite pasan a la siguiente generación. Estos individuos no serán alterados por las funciones *cross* ni *mutation*.

4. Realiza el proceso de *crossover*, invocando para ello la función *cross*. Debe pasarse como parámetro de esta función el punto de cruce, que es calculado de ejecutar el archivo de experimentos *GAPILIb_CROSSPOINT.mos*. El algoritmo implementado se muestra en la Fig. 6.2b.

5. Ejecuta la función *mutation*, que aplica el factor de mutación a los individuos susceptibles de ser mutados. El factor de mutación es la probabilidad que tiene cualquier cromosoma de cualquier individuo de ser mutado.

6. Finalmente, la nueva población será completada por elementos aleatorios obtenidos a partir de la función *Ram_Gen_ARENA*.

6.4 Estimación de Parámetros de los Modelos de Pilas de Combustible empleando *GAPI*Lib

En este capítulo se aplica la librería *GAPI*Lib a la estimación de los parámetros de varios modelos de pilas de combustible construidos usando *FuelCell*Lib. La obtención de los datos experimentales usados para realizar los ajustes ha sido también parte del presente trabajo de tesis.

Se ha realizado el ajuste de parámetros de modelos en el estacionario y de modelos dinámicos. Se ha ajustado la respuesta de los modelos dinámicos en diferentes escalas de tiempo. Por ejemplo, se ha considerado la respuesta de la celda ante saltos escalón de carga, que es un proceso que se produce en una escala de tiempo de milisegundos. Asimismo, se han ajustado el modelo basándose en los datos obtenidos del proceso de encharcamiento, el cual se produce en una escala de tiempo del orden de los minutos.

6.4.1 Ajuste del modelo en el proceso de encharcamiento de una celda PEM

En esta sección se pretende estudiar el fenómeno del encharcamiento del cátodo. Para este estudio, se realiza el montaje experimental descrito a continuación.

Se ha empleado una monocelda de combustible PEM, con 25 cm^2 de superficie de electrodo, membrana NAFION 112, electrodos de tela de carbón, y topología de serpentín en el ánodo y en el cátodo.

Las condiciones iniciales son las siguientes: la humedad relativa de cierre de la pila es 42 % y la temperatura es 23° C.

Las condiciones de experimentación fueron las siguientes. No se controló la temperatura de la celda. La celda fue alimentada con oxígeno e hidrógeno a una presión de 0.5 bares. La salida de gases se mantuvo cerrada durante todos los experimentos.

El experimento consistió en analizar la tensión de la celda durante el proceso de encharcamiento. Para realizar este estudio, se aplica a la celda descrita previamente una carga resistiva continua. Todo el agua producida por la reacción electroquímica se mantendrá en el interior de la celda, dando lugar al encharcamiento del cátodo. El encharcamiento provocará una caída de la tensión, debido esencialmente al transporte de masas. Durante el experimento, la tensión de la celda es medida con un periodo de 1 s. Los datos obtenidos de estas medidas son almacenados.

El modelo de la celda PEM a ajustar es el modelo de 3 capas de *FuelCell*Lib. Los parámetros a ajustar se muestran en la Tabla 6.3. Se fijan las condiciones de contorno en el modelo de manera que correspondan con las del caso real: no hay salida de agua en fase líquida o gaseosa. Para realizar el proceso de ajuste se empleó la librería *GAPI*Lib.

Tabla 6.3: Parámetros empleados en el ajuste del experimento de encharcamiento de la celda

Parámetro	Descripción
d_a^{act}	Espesor de la capa catalítica
ϵ_g	Porcentaje de volumen de poro
D_{O_2/H_2O}	Coeficiente binario de difusión
d_a^{mem}	Espesor de la membrana
R_{mem}	Resistencia de la membrana

Las simulaciones realizadas en la Sección 5.5 ya mostraron que algunos de los parámetros de la Tabla 6.3 tienen un efecto apreciable sobre el fenómeno del encharcamiento.

Los parámetros del GA fueron los siguientes. Se realizaron 700 generaciones de individuos, con 70 individuos en cada generación. El factor de mutación vale 0.15. El número de padres (es decir, de individuos a los que se aplica el cruce y la mutación) fue de 50 y el número de individuos de élite fue 1.

La función de coste empleada se muestra en Ec. (6.5). Calcula el error cuadrático entre el voltaje de la celda, obtenido a partir de la simulación del modelo con los parámetros representados por cada individuo, $\tilde{V}(t)$, y los datos experimentales $V(t)$. Este error debe ser minimizado. Por tanto, la valoración de un individuo será mejor cuanto menor sea su valor de la función de coste.

$$E_T = \sum_t (V(t) - \tilde{V}(t))^2 \tag{6.5}$$

En la Fig. 6.4, se representan los datos experimentales del proceso de encharcamiento del cátodo, junto con los datos de la simulación del modelo calibrado. Los valores de los parámetros calibrados del modelo se muestran en la Tabla 6.4

Se puede observar, de los datos experimentales mostrados en la Fig. 6.4, que el proceso de caída de la tensión de la celda es fuertemente inestable. Durante

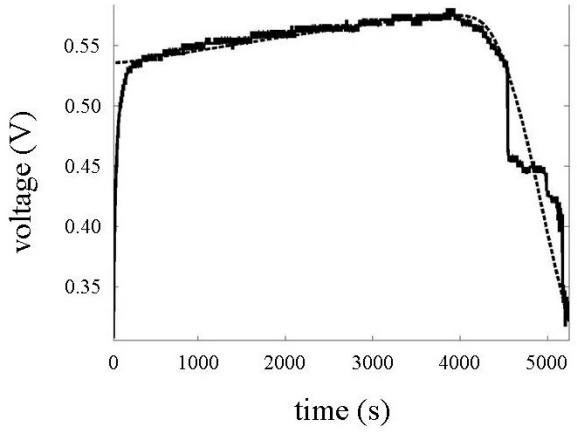


Figura 6.4: Evolución del voltaje de una celda de PEM sometida a un proceso de encharcamiento. Experimental (-), simulación empleando el modelo de *FuelCell*Lib calibrado (- -)

dicho proceso se producen fuertes oscilaciones en el valor del voltaje, debidas al movimiento del agua líquida en el seno del cátodo.

La dinámica del modelo ajustado no presenta estas oscilaciones: la caída de voltaje calculada de la simulación es suave y continua. Esto es debido a que el modelo no contempla el fenómeno del movimiento de agua en los canales.

6.4.2 Ajuste del modelo a curvas de polarización para celdas PEMFC y DMFC

En esta sección, se muestran dos ajustes de un mismo modelo de pila de combustible. El primer ajuste se realiza empleando datos correspondientes a una celda de combustible PEM. En el segundo ajuste, los datos son obtenidos de una celda de metanol directo.

En ambos casos, la respuesta empleada para realizar el ajuste ha sido la curva I-V de polarización. La obtención de los datos experimentales empleados en el ajuste ha sido parte del presente trabajo de tesis.

El modelo de celda de combustible empleado es un modelo analítico estacionario (Amphlett et al. 1994, Kim et al. 1995), que está descrito mediante la Ec. (6.6). Este modelo está incluido en la librería *FuelCell*Lib, en el paquete *electrical* con el título *STATIC_FC*.

Tabla 6.4: Valores de los parámetros del modelo calibrado a partir de los datos experimentales

Parámetro	Valor	Unidades
d_a^{act}	$6{\cdot}10^{-8}$	m
ϵ_g	0.05	-
D_{O_2/H_2O}	$5{\cdot}10^{-9}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_a^{mem}	$1.6{\cdot}10^{-5}$	m
R_{mem}	$1.42{\cdot}10^{-3}$	$\Omega \cdot m^2$

$$V_i = E_0 - (b_T \ln(\frac{i_{r_i} + i_n}{i_0})) + (b_N \ln(1 - \frac{i_{r_i} + i_n}{I_{lim}})) - (R(i_{r_i} + i_n)) \tag{6.6}$$

Las condiciones experimentales, en lo que se refiere a la celda de combustible PEM, son las descritas a continuación. Celda con 25 cm^2 de superficie de electrodo, membrana NAFION 112, electrodos de papel de carbón, y topología de serpentín en el ánodo y en el cátodo. La celda se mantuvo a una temperatura controlada de 60°C. Se alimentó con hidrógeno y oxígeno a la presión de 1 bar. Se aplica un flujo constante de 30 ml·s^{-1} de hidrógeno y 10 ml·s^{-1} de oxígeno. Se aplica humectación contante. Para ello, se hace pasar el flujo de hidrógeno y oxígeno por un calderín de agua a 65°C.

Las condiciones experimentales para la celda de combustible de metanol directo fueron las siguientes. Celda con 25 cm^2 de superficie de electrodo, membrana NAFION 117, electrodos de papel de carbón, y topología de serpentín en el ánodo y en el cátodo. La celda se mantuvo a una temperatura controlada de 70°C. Se alimentó con una disolución acuosa de metanol 1M y con oxígeno, a presión atmosférica y 2 bares respectivamente. Se aplica un flujo constante de 30 ml·s^{-1} de oxígeno y 5 ml·s^{-1} de metanol.

Para obtener los resultados experimentales, se aplicó a ambas celdas una carga electrónica de magnitud variable. Se midió la tensión y la corriente. Para la obtención de cada medida de tensión y corriente de la curva de polarización, se mantiene el estado durante 10 s antes de realizar cada medida. Esto permite la estabilización de la celda para alcanzar su estado estacionario. La curva de polarización fue obtenida en sentido creciente de la corriente.

En la Tabla 6.5 se muestra la descripción de los parámetros empleados en el modelo de la Ec. (6.6). E_0 corresponde a la tensión teórica de Nerst para la reacción electroquímica de una celda. El parámetro b_T, pendiente de Tafel, representa la proporción de la energía eléctrica empleada en la reacción electroquímica. i_n representa el crossover de reactivos y pequeñas corrientes electrónicas a través de las membrana. i_0 representa la actividad de la capa catalítica. b_N es la constante de sobrepotencial por defecto de masa. R es la resistencia eléctrica en los electrodos y la resistencia protónica en el electrolito. I_{lim} representa la corriente máxima que la celda es capaz de entregar, la cual está limitada por la velocidad de acceso de los reactivos a las zonas activas.

La función de coste seleccionada se calcula a partir de la diferencia entre los valores del voltaje experimental y simulado. Su expresión se muestra en la Ec. (6.7), donde el subíndice i representa cada uno de los puntos que forman la curva de polarización.

$$E_T = \sum_{i=1}^{n} (V_i - \tilde{V}_i)^2 \tag{6.7}$$

En la Fig. 6.5a se muestran los datos experimentales y los datos obtenidos mediante la simulación del modelo calibrado. En la Fig. 6.5b se muestra el error cometido. En las Figs. 6.6a y 6.6b se muestran los resultados análogos para el caso de la celda de metanol directo.

En ambos ajustes, se calcularon 5000 generaciones, cada una de las cuales estaba formada por 100 individuos. El factor de mutación empleado fue de 0.25. El número de individuos de cada población sujetos a la función de cruce es de 70. El número de individuos de élite es 1.

Los parámetros del modelo propuesto en la Ec. (6.6) han sido calculados en otros trabajos (Larminie & Dicks 2000, Mohamed & Jenkins 2004) para distintas celdas de combustible PEM. Los parámetros calculados por estos autores se muestran en la Tabla 6.6.

En la Tabla 6.7 se muestran el resultado de la calibración de los modelos para la celda PEM y de metanol directo.

Tabla 6.5: Parámetros empleados en el ajuste del modelo estacionario de pila de combustible mostrado en la Ec. (6.6)

Parámetro	Descripción	Unidades
E_0	Tensión de la celda en circuito abierto	V
b_T	Pendiente de Tafel	V
i_n	Densidad de corriente interna	$\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$
i_0	Densidad de corriente de intercambio	$\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$
b_N	Pendiente de caída de tensión por defecto de concentración	V
R	Resistencia interna de FC	$\Omega{\cdot}\mathrm{cm}^2$
I_{lim}	Densidad de corriente límite de transporte	$\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$

Tabla 6.6: Parámetros del modelo de la Ec. (6.6) obtenido por otros autores en celdas PEM

Parámetro	Modelo (Mohamed & Jenkins 2004)	Modelo (Larminie & Dicks 2000)
E_0 (V)	1.04	1.2
b_T (V)	0.05	0.06
i_n ($\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$)	$1.26{\cdot}10^{-3}$	$2{\cdot}10^{-3}$
i_0 ($\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$)	$2.1{\cdot}10^{-4}$	$6.7{\cdot}10^{-5}$
b_N (V)	0.08	0.05
R ($\Omega{\cdot}\mathrm{cm}^2$)	0.98	0.03
I_{lim} ($\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$)	0.129	0.900

Tabla 6.7: Parámetros del modelo propuesto calibrado con los datos experimentales de celdas PEM y de metanol directo

Parámetro	PEMFC	DMFC
E_0 (V)	1.24	1.24
b_T (V)	0.0390	0.0356
i_n ($\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$)	$1.4{\cdot}10^{-3}$	$1.24{\cdot}10^{-4}$
i_0 ($\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$)	$1.5856{\cdot}10^{-6}$	$9.5468\ {\cdot}10^{-9}$
b_N (V)	0.0918	0.1380
R ($\Omega{\cdot}\mathrm{cm}^2$)	$7.2860{\cdot}10^{-4}$	$2.4221{\cdot}10^{-4}$
I_{lim} ($\mathrm{A{\cdot}cm^{-2}}$)	0.2265	0.1230

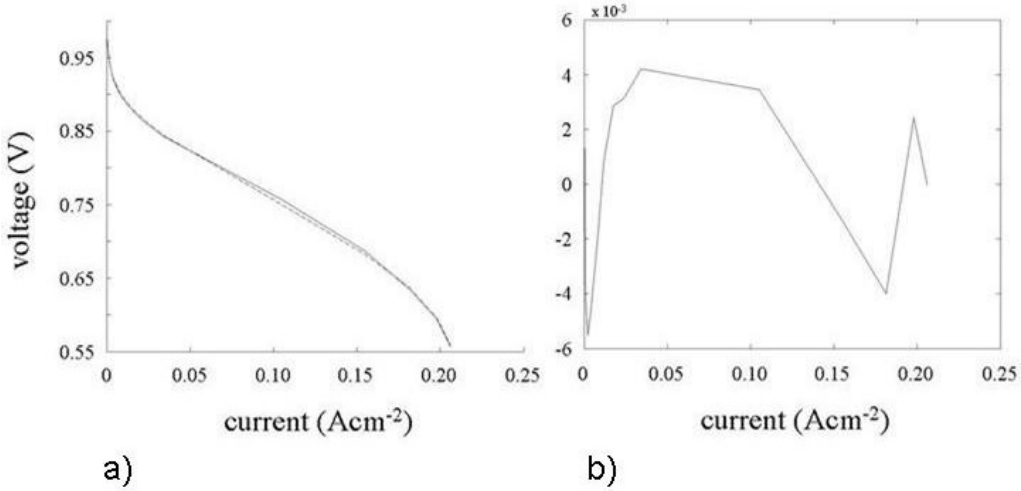


Figura 6.5: Ajuste del modelo de celda PEM a los datos experimentales de la curva de polarización. (a) Curva de polarización de celda de combustible PEM, experimental (-), modelo ajustado (- -); (b) Error absoluto entre datos experimentales y la simulación del modelo calibrado

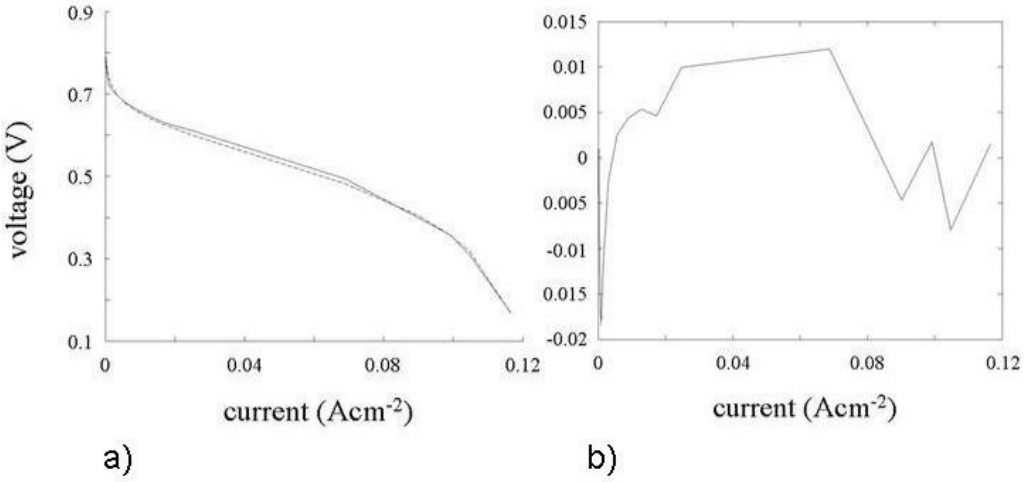


Figura 6.6: Ajuste del modelo de celda DM a los datos experimentales de la curva de polarización. (a) Curva de polarización de celda de combustible de metanol directo, experimental (-), modelo ajustado (- -); (b) Error absoluto entre datos experimentales y la simulación del modelo calibrado

Tabla 6.8: Parámetros empleados en el ajuste del experimento de escalones de carga

Parámetro	Descripción	Unidades
R_{inf}	Resistencia inferior de la secuencia	Ω
R_{sup}	Resistencia superior de la secuencia	Ω
C_{dl}	Capacidad de doble capa	F
σ_s	Resistencia del sólido	$S{\cdot}m^{-1}$

6.4.3 Ajuste del modelo en una secuencia de escalones de carga de una celda PEM

Es esta sección se pretende calibrar la respuesta dinámica rápida de la celda en respuesta a escalones de resistencia. La obtención de los datos experimentales es parte del presente trabajo de tesis.

Para este estudio, se ha realizado el montaje experimental siguiente. Se ha empleado una monocelda de combustible PEM de 25 cm^2 de superficie de electrodo , membrana NAFION 112, electrodos de tela de carbón, y topología de serpentín en el ánodo y en el cátodo.

Las condiciones de experimentación fueron las siguientes. No se controló la temperatura de la celda. La celda fue alimentada con oxígeno e hidrógeno a presión de 0.5 bares. La salida de gases se mantuvo cerrada durante todos los experimentos.

Se varió la resistencia eléctrica de carga alternativamente entre dos valores, siendo aleatorio el tiempo durante el cual la resistencia mantuvo cada uno de estos valores. Se empleó un circuito con MOSFET como resistencia de carga. La secuencia de resistencias fue generada al aplicar una señal de voltaje como la anteriormente descrita en la puerta del MOSFET. Durante todo el experimento se realizaron medidas del voltaje de la celda.

Este estudio pretende estimar los parámetros del modelo mostrados en la Tabla 6.8. Estos son: los valores superior e inferior de la resistencia aplicada, la pseudo-capacitancia y la resistencia de los conductores eléctricos de la pila.

El modelo sobre el que se realiza el ajuste es el caso de estudio de dos capas de *FuelCell*Lib. Los parámetros de la librería *GAPI*Lib fueron los siguientes. Se

realizaron 200 generaciones, con 150 individuos cada generación. El factor de mutación fue de 0.25. El número de padres fue 100 y el número de individuos de élite fue 1.

De manera análoga al caso estudiado en el Sección 6.4.1, la función de coste empleada en la evaluación de los individuos calcula el error cuadrático entre el voltaje de la celda obtenido a partir de la simulación del modelo con los parámetros representados por cada individuo, V_i, y los datos experimentales. Se emplea para ello la Ec. (6.8). Este error debe ser minimizado, y por lo tanto cada individuo tuvo mejor valoración cuanto menor error obtuvo.

$$E = \sum_t (V(t) - \tilde{V}(t))^2 \tag{6.8}$$

En la Fig. 6.7 se muestra un detalle del ajuste del modelo de celda de combustible de 2 capas y los datos obtenidos al aplicar la secuencia de escalones de carga. Finalmente, en la Tabla 6.9 se muestran los valores de los parámetros ajustados.

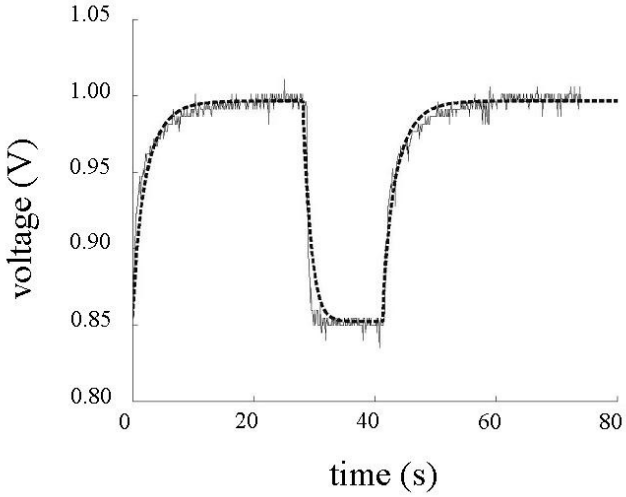


Figura 6.7: Detalle del ajuste del modelo de pila PEMFC a los datos experimentales de una secuencia de escalones de carga. Experimental (-), modelo ajustado (- -)

Tabla 6.9: Valores de los parámetros del modelo calibrado a partir de los datos experimentales

Parámetro	Valor	Unidades
R_{inf}	0.03315	Ω
R_{sup}	5.1	Ω
C_{dl}	10.12	F
σ_s	0.01	$S{\cdot}m^{-1}$

6.5 Conclusiones

En el proceso de modelado, la tarea de validación de los modelos es fundamental, ya que refleja la capacidad de los modelos para representar el sistema real. *GAPI*Lib es una herramienta efectiva para la identificación paramétrica de modelos escritos en lenguaje Modelica, empleando algoritmos genéticos. Se trata, por tanto, de una herramienta útil para realizar la validación de modelos escritos en Modelica empleando datos experimentales.

En este capítulo se ha mostrado el diseño, la estructura y el uso de *GAPI*Lib. La librería *GAPI*Lib está completamente escrita en lenguaje Modelica. Esto facilita su uso, modificación y extensión.

Dos ventajas fundamentales del empleo de *GAPI*Lib son las siguientes. En primer lugar, puede aplicarse a la estimación de los parámetros de cualquier modelo escrito en Modelica. En segundo lugar, la estimación de los parámetros puede realizarse sin necesidad de realizar modificaciones sobre los modelos.

En este capítulo se ha descrito la aplicación de *GAPI*Lib a la estimación de los parámetros electroquímicos de modelos de celdas construidos usando *FuelCell*Lib. En concreto, se ha empleado *GAPI*Lib para calcular los parámetros de los modelos en muy diferentes ámbitos experimentales, como son los siguientes:

- Ajuste de la respuesta dinámica de tensión de la celda debida al fenómeno de encharcamiento (5 parámetros).
- Ajuste de la curva de polarización de pila de combustible PEM y de metanol directo (7 parámetros).

- Ajuste de la respuesta de la tensión de la celda ante escalones de carga (4 parámetros).

La librería *GAPI*Lib ha sido también empleada con éxito por otros autores (Caldevilla et al. 2008), para realizar la calibración de sus modelos electroquímicos escritos en el lenguaje Modelica.

7

Diagnosis de PEMFC usando Modelo de 3er orden

7.1 Introducción

El empleo de las técnicas EIS en la caracterización de pilas PEM está muy extendido. En particular, los datos obtenidos a partir de EIS se emplean en la estimación de los circuitos eléctricos equivalentes de las PEMFC.

Sin embargo, las técnicas EIS pueden presentar algunas limitaciones prácticas cuando son empleadas en el diagnóstico y control de las pilas en sistemas portátiles. Estas limitaciones se refieren al tamaño, peso y coste de los equipos de EIS (Carullo et al. 2000).

En este capítulo, se va a proponer una técnica para el cálculo de los parámetros electroquímicos de una pila PEM, que pretende ser una alternativa al uso de EIS para la diagnosis de pilas en sistemas portátiles. La técnica propuesta se basa en el análisis de la respuesta de la pila ante interrupciones en la corriente (Current Interruption, CI). El instrumental que debe emplearse para poner en práctica esta técnica es barato (comparado con el coste del instrumental EIS), y se trata de un instrumental ligero y poco voluminoso, apto para ser incorporado en sistemas portátiles.

Se propone un modelo eléctrico equivalente de la pila (un modelo Randles simplificado) y un procedimiento para estimar los parámetros de dicho modelo a partir de los datos obtenidos de la celda (las medidas de la respuesta ante la

interrupción de corriente). Asimismo, se establece la relación entre los parámetros electroquímicos de la pila y los parámetros del modelo circuital, de tal manera que conocidos estos es posible calcular aquellos.

El empleo de técnicas de interrupción de corriente no es nuevo. Estas técnicas han sido empleadas por otros autores para estimar la resistencia en serie de la pila (Larminie & Dicks 2000) y (Mennola et al. 2002). Asimismo, se emplean otros métodos, basados en el análisis de la respuesta a cambios en la carga, para validar los datos obtenidos a partir de la EIS (Iftikhar et al. 2006).

A diferencia de estos métodos, la metodología propuesta en este capítulo permite estimar los principales parámetros electroquímicos de la pila PEM a partir de los datos ante CI. La información dinámica sobre la pila, contenida en su respuesta ante un escalón o impulso, es muy rica en frecuencias. En este caso, la información obtenida a partir de la respuesta de la PEMFC después de una CI. El impulso genera una gran ventana frecuencial, excitando los fenómenos fundamentales de la pila (Juang 1994, Norton 1986, Ogata 1984).

Finalmente, en este capítulo se va a ilustrar el método propuesto a través de un caso de estudio, en el que se calcularán los parámetros electroquímicos de una celda PEM en diferentes etapas del proceso de encharcamiento.

7.2 Circuito equivalente de la PEMFC

El voltaje a través de la celda (V_{cell}) se puede expresar como una superposición de los sobrepotenciales producidos en el ánodo (η_a), en el cátodo (η_c) y la mebrana (η_m) (Larminie & Dicks 2000, Mann et al. 2000), tal y como se muestra en la Ec. (7.1)

$$V_{cell} = E_{oc} - \eta_a - \eta_m - \eta_c \tag{7.1}$$

El voltaje de la celda mostrado en la Ec. (7.1) puede ser modelado a partir del circuito eléctrico que se muestra en la Fig. 7.1a, el cual está compuesto por modelos Randles conectados en serie (Macdonald 1987, Iftikhar et al. 2006). Los

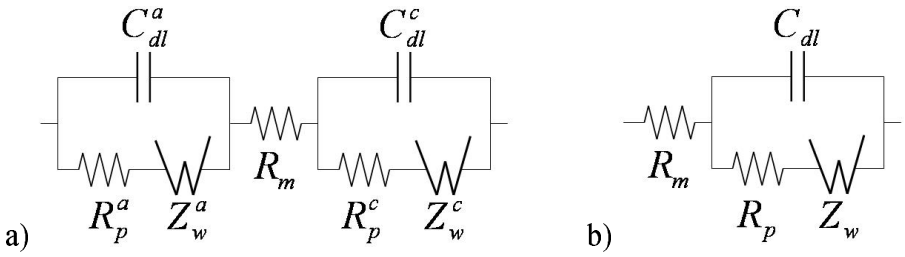


Figura 7.1: Modelos eléctricos de PEMFC: a) modelo completo; b) modelo simplificado

circuitos eléctricos equivalentes Randles se emplean habitualmente para representar la respuesta eléctrica de los sistemas electroquímicos, tal y como se mostró en la Sección 2.7.2.

Z_W^a y Z_W^c son la impedancia Warburg asociada a la difusión de los gases en el ánodo y en el cátodo respectivamente. R_p^a y R_p^c son las resistencias de transferencia de carga en el ánodo y en el cátodo. C_{dl}^a y C_{dl}^c son las capacidades de doble capa en el ánodo y en el cátodo. Por último, R_m es la resistencia de membrana.

Con el fin de simplificar el modelo de pila de combustible mostrado en la Fig. 7.1a, se realizan dos hipótesis adicionales. El modelo resultante de dichas simplificaciones se muestra en la Fig. 7.1b. Estas dos hipótesis son las siguientes:

1. La reacción de reducción del oxígeno en el cátodo es significativamente más lenta que la reacción de oxidación del hidrógeno (Natarajan & Nguyen 2001, Pisani et al. 2002). Por lo tanto, la contribución del sobrepotencial del ánodo en el sobrepotencial total de la celda se considera despreciable en el modelo.

2. La capacidad de doble capa es usualmente representada por elementos de fase constante. En este caso, se representa por una capacidad pura y por lo tanto asociada a una sola frecuencia de relajación (Hombrados et al. 2005, Fouquet et al. 2006, Larminie & Dicks 2000, Sadli et al. 2006).

7.2.1 Modelado de la impedancia Warburg

En esta sección se describe un modelo novedoso, propuesto en este trabajo de tesis, especialmente diseñado para facilitar su estimación a partir de la respuesta de la pila a interrupciones de corriente.

La impedancia de Warburg (Z_W) se puede escribir en el dominio de Laplace como una función de difusión de longitud finita (Macdonald 1987), tal y como se muestra en la Ec. (7.2),

$$Z_W(s) = R_d \frac{\tanh \sqrt{s\tau_d}}{\sqrt{s\tau_d}} \tag{7.2}$$

donde la resistencia de difusión (R_d) y la constante de tiempo de difusión (τ_d) puede ser calculada a partir de las Ecs. (7.3) y (7.4).

$$R_d = \frac{RT\delta}{SC_g Dn^2F^2} \tag{7.3}$$

$$\tau_d = \frac{\delta^2}{D} \tag{7.4}$$

Las Ecs. (7.5)–(7.7) constituyen una aproximación a la expresión de la impedancia de Warburg descrita por la Ec. (7.2).

$$Z_W(s) = \frac{R_1^*}{1 + R_1^* C_1^* s} + \frac{R_2^*}{1 + R_2^* C_2^* s} \tag{7.5}$$

donde,

$$R_i^* = R_i R_d \qquad \text{para } i = \{1, 2\} \tag{7.6}$$

$$C_i^* = C_i \frac{\tau_d}{R_d} \qquad \text{para } i = \{1, 2\} \tag{7.7}$$

o, de manera equivalente

$$Z_W(s) = R_d \left(\frac{R_1}{1 + R_1 C_1 \tau_d s} + \frac{R_2}{1 + R_2 C_2 \tau_d s} \right) \tag{7.8}$$

La aproximación propuesta corresponde a un modelo de circuito equivalente similar al mostrado en la Fig. 7.2. Se han introducido cuatro nuevos parámetros en la Ec. (7.8): R_1, R_2, C_1 y C_2.

El valor de estos cuatro parámetros es estimado ajustando la Ec. (7.8) a los datos obtenidos de evaluar la Ec. (7.2), en el rango de frecuencias comprendido

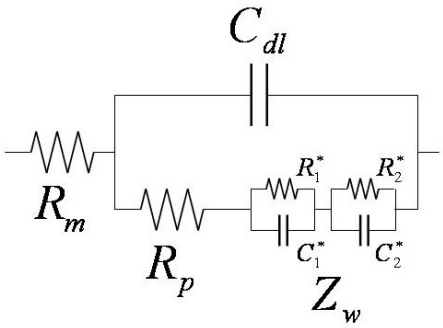


Figura 7.2: Modelo eléctrico de una PEMFC con la impedancia Warburg calculada a partir de la Ec. (7.5)

entre $2 \cdot 10^{-1} s^{-1}$ y $1.5 \cdot 10^{3} s^{-1}$, considerando $\tau_d = 1$. Los valores de los parámetros R_1, R_2, C_1 y C_2, obtenidos de realizar el ajuste, se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Valores ajustados de los parámetros de la Ec. (7.8)

Parametros	Valor	Unidades
R_1	0.8463	adimensional
R_2	0.1033	adimensional
C_1	0.3550	adimensional
C_2	0.03145	adimensional

En la Fig. 7.3 puede verse la comparación entre el valor de la impedancia calculada a partir de la Ec. (7.2), y el valor de la impedancia obtenida de la Ec. (7.8), para los valores de los parámetros mostrados en la Tabla 7.1.

Asimismo, en la Fig. 7.3 se representa el valor absoluto de la diferencia entre estos dos valores de la impedancia. Esta diferencia es el error cometido al aproximar la ecuación Ec. (7.2) por la Ec. (7.8), para los valores de los parámetros R_1, R_2, C_1 y C_2 mostrados en la Tabla 7.1.

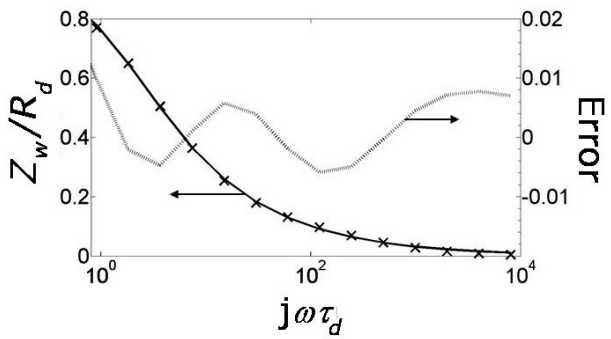


Figura 7.3: Valor exacto(−) y aproximado(×) de la impedancia de Warburg. Valor absoluto

7.2.2 Modelado de la impedancia de la PEMFC

La Ec. (7.9) muestra la expresión de la impedancia de la celda (Z_{cell}) del modelo descrito en la Fig. 7.1b. La Ec. (7.10) corresponde a la impedancia de la celda calculada a partir del circuito mostrado en la Fig. 7.2.

$$Z_{cell}(s) = R_m + \frac{1}{sC_{dl} + \frac{1}{R_p + Z_W(s)}} \tag{7.9}$$

$$Z_{cell}(s) = R_m + \frac{as^2 + bs + c}{ds^3 + es^2 + fs + g} \tag{7.10}$$

donde los parámetros a, b, c, d, e, f y g puede ser calculados a partir de las expresiones Ecs. (7.11)-(7.17), que han sido obtenidas de igualar las Ecs (7.9) y (7.10).

$$a = 9.76 \cdot 10^{-4} R_p \tau_d^2 \tag{7.11}$$

$$b = 0.304 R_p \tau_d + 3.38 \cdot 10^{-2} R_d \tau_d \tag{7.12}$$

$$c = R_p + 0.949 R_d \tag{7.13}$$

$$d = 9.76 \cdot 10^{-4} C_{dl} R_p \tau_d^2 \tag{7.14}$$

$$e = 3.37 \cdot 10^{-2} C_{dl} R_d \tau_d + 0.3048 C_{dl} R_p \tau_d + 9.76 \cdot 10^{-4} \tau_d^2 \tag{7.15}$$

$$f = C_{dl} R_p + 0.3048 \tau_d + 0.949 C_{dl} R_d \tag{7.16}$$

$$g = 1 \tag{7.17}$$

La impedancia de la celda descrita en la Ec. (7.10) depende de los parámetros físicos: C_{dl}, R_d, R_p y τ_d. En las siguientes secciones se discutirá el procedimiento propuesto en este trabajo de tesis para la estimación de estos parámetros, a partir de la respuesta de la celda a interrupciones de corriente.

7.3 Respuesta de la PEMFC debida a la CI

El modelo simplificado de la impedancia de Warburg propuesto en la Sección 7.2.1 ha sido empleado para obtener una expresión analítica de la impedancia de la celda. Ahora, la expresión analítica de la impedancia de la celda será usada para obtener una expresión analítica del voltaje de la PEMFC a partir de la CI.

El circuito equivalente del montaje experimental para realizar la interrupción de corriente se muestra en la Fig. 7.4a. La impedancia de la carga es R_{load}.

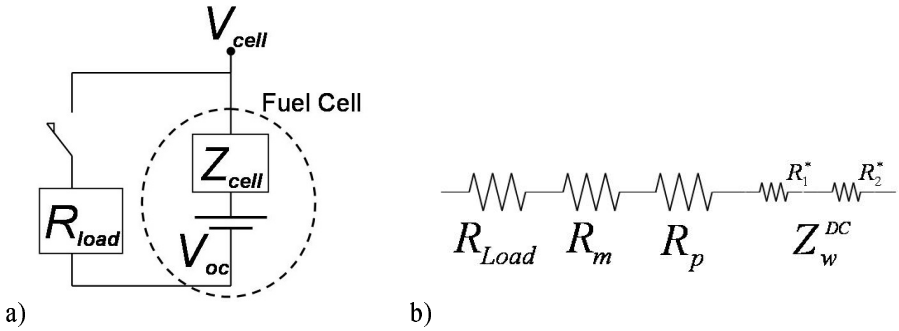


Figura 7.4: Montaje experimental para la CI: a) circuito equivalente; b) impedancia DC (Z_T)

La impedancia de la celda (Z_{cell}) se calcula a partir de la Ec. (7.10). Como la impedancia de la celda sólo tiene polos reales, la respuesta de la celda tras la CI es semejante a la respuesta debida a un impulso de corriente en $t = 0$, como se muestra en la Ec. (7.18). La demostración de esta afirmación se encuentra en la Sección 7.6.

$$I(t) = I_0\delta(t) \tag{7.18}$$

donde $\delta(t)$ es la delta de Dirac, e I_0 es el valor de la corriente en el estado estacionario para $t = 0^-$.

La corriente en estado estacionario en el instante previo a la interrupción de corriente se muestra en la Ec. (7.19).

$$I_0 = \frac{V_{cell}(t = 0^-)}{Z_T(t = 0^-)} \tag{7.19}$$

donde Z_T es la impedancia DC del circuito, como se muestra en la Fig. 7.4a. El circuito equivalente de la impedancia Z_T se muestra en la Fig. 7.4b.

El voltaje de la celda puede ser escrito en el dominio de Laplace mediante la Ec. (7.20).

$$V_{cell}(s) = V_{oc} - Z_{cell}(s)I(s) \tag{7.20}$$

La expresión en el dominio del tiempo de la impedancia de la celda propuesta en la Seccion 7.2.2 se muestra en la Ec. (7.21).

$$L^{-1}\left[Z_{cell}(s)\right] = R_m\delta(t) + \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{ar_i^2 + br_i + c}{3dr_i^2 + 2er_i + f}\right)e^{-r_i t} \tag{7.21}$$

donde r_1, r_2 y r_3 son las tres raíces del polinomio $ds^3 + es^2 + fs + g$.

La respuesta dinámica de la tensión de la celda debida a la CI se muestra en la Ec. (7.22).

$$V_{cell}(t) = V_{oc} - I_0\left(R_m\tfrac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-t^2/2\sigma^2} + \alpha_1 e^{-r_1 t} + \alpha_2 e^{-r_2 t} + \alpha_3 e^{-r_3 t}\right) \tag{7.22}$$

donde

$$\alpha_i = \frac{ar_i^2 + br_i + c}{3dr_i^2 + 2er_i + f} \qquad \text{para } i = 1, 2, 3 \tag{7.23}$$

además, debe satisfacerse:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\tfrac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-t^2/2\sigma^2}dt = 1 \tag{7.24}$$

El parámetro σ puede ser estimado a partir de los datos experimentales de la CI. Los datos experimentales de CI permiten estimar el sobrepotencial debido a la resistencia de membrana u otras resistencias en serie, como la resistencia de los materiales conductores eléctricos (Larminie & Dicks 2000, Mennola et al. 2002). Esto corresponde a la subida abrupta del voltaje, desde V_0 a V_s, en el instante de tiempo $t = 0^+$, tal y como se muestra en la Fig. 7.5. V_0 es el valor del voltaje

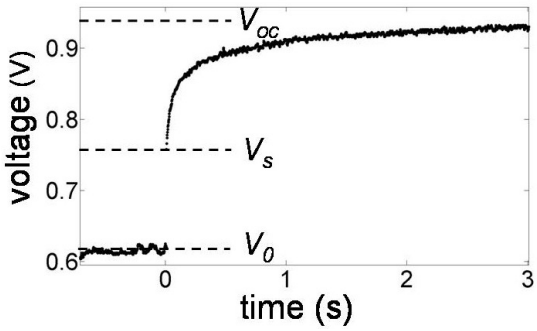


Figura 7.5: Datos experimentales de la tensión de la celda debido a la CI

inicial, y V_s es el voltaje de la celda en $t = 0^+$. Los dos términos pueden ser calculados a partir de los datos experimentales de CI. Por lo tanto, la resistencia de membrana (R_m) puede ser calculada a partir de la Ec. (7.25).

$$V_s - V_0 = I_0 R_m \tag{7.25}$$

Finalmente, la respuesta dinámica del voltaje de la celda puede ser calculado para $t > 0^+$, cuando $V_{cell} > V_s$, a partir de la Ec. (7.26),

$$V_{cell}(t) = V_{oc} - V_s - I_0 \left(\alpha_1 e^{-r_1 t} + \alpha_2 e^{-r_2 t} + \alpha_3 e^{-r_3 t}\right) \tag{7.26}$$

donde V_{oc} representa el valor estacionario del voltaje en circuito abierto de la PEMFC, tal y como se muestra en la Fig. 7.5.

Con el objetivo de ilustrar el comportamiento dinámico del modelo simplificado de la Fig. 7.2, en la Fig. 7.6 se muestra la tensión de la celda tras una interrupción de corriente (calculada a partir de la Ec. (7.26)). También, se muestra el espectro de impedancia equivalente para unos determinados valores de los parámetros C_{dl}, R_d, R_p y τ_d.

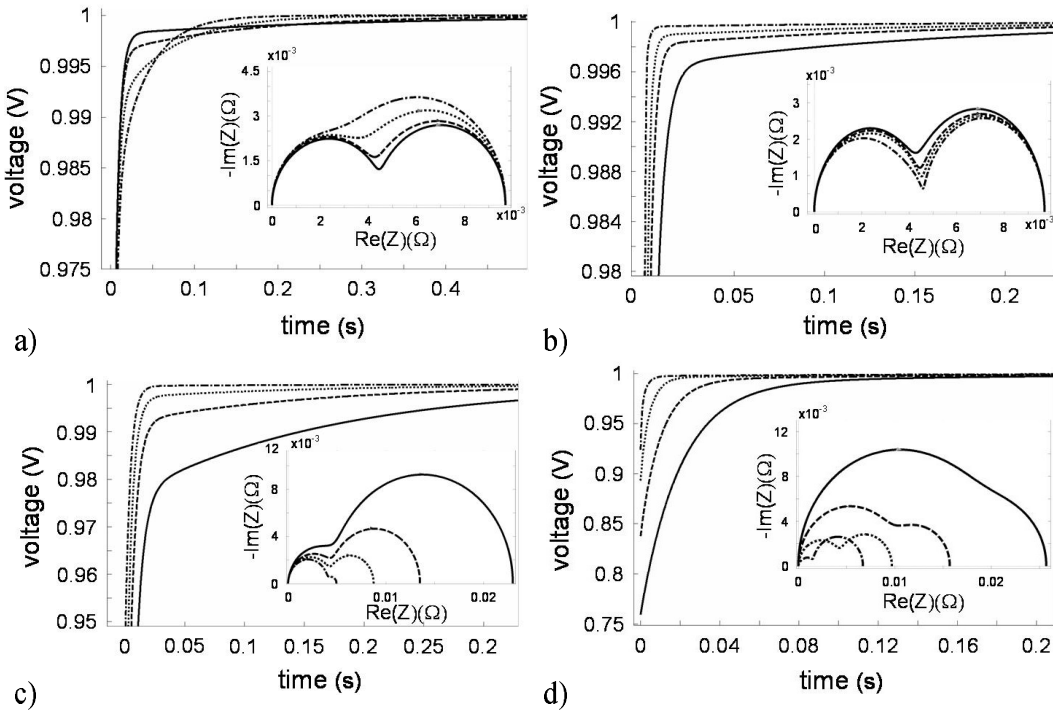


Figura 7.6: Simulación de la tensión de la celda debida a la CI y el espectro de impedancia para el conjunto de los parámetros seleccionados. Valor de referencia (Ref.) de los parámetros: $\tau_d = 0.5$ s, $C_{dl} = 0.1$ F, $R_d = 6$ mΩ y $R_p = 4$ mΩ. **a)** $\tau_d = \{1$ s $(-)$, Ref. $(--)$, 0.2 s (...), 0.1 s $(-.-)\}$; **b)** $C_{dl} = \{1$ F (-), 0.5 F $(--)$, 0.2 F (...), Ref. $(-.-)\}$; **c)** $R_d = \{20$ mΩ $(-)$, 10 mΩ $(--)$, Ref. (...), 1 mΩ $(-.-)\}$; y **d)** $R_p = \{20$ mΩ $(-)$, 10 mΩ $(--)$, Ref. (...), 1mΩ $(-.-)\}$

7.4 Estimación de los parámetros electroquímicos a partir de los datos de CI

El voltaje tras la interrupción de corriente ($V_{cell}(t)$) de la celda cuya impedancia es descrita por la Ec. (7.10), se muestra en la Ec. (7.26). Los coeficientes α_i dependen de las raíces r_i y de los parámetros a, b, c, d, e y f, tal y como se muestra en la Ec. (7.23). Estos parámetros dependen de los parámetros físicos, C_{dl}, R_d, R_p y τ_d, tal como es descrito por las Ecs. (7.11)-(7.16). Por lo tanto, $V_{cell}(t)$ es una función de r_1, r_2, r_3, C_{dl}, R_d, R_p y τ_d.

La expresión analítica de $V_{cell}(t)$ como función de r_1, r_2, r_3, C_{dl}, R_d, R_p y τ_d es obtenida manipulando simbólicamente las Ecs. (7.26), (7.23), y (7.11)-(7.16).

Finalmente, con objeto de estimar el valor de los siete parámetros (r_1, r_2, r_3, C_{dl}, R_d, R_p y τ_d), esta expresión analítica de $V_{cell}(t)$ es ajustada a los datos experimentales de la tensión de la celda tras la CI, para $V_{cell} > V_s$

El procedimiento descrito en esta sección permite la estimación de los valores de los parámetros R_m, C_{dl}, R_d, R_p y τ_d. Estos parámetros definen completamente el modelo simplificado de la pila PEM mostrado en la Fig. 7.2.

7.5 Diagnóstico durante el encharcamiento

El encharcamiento y secado de la pila de combustible tiene un efecto significativo en su funcionamiento. En esta sección se estudia el efecto que tiene el encharcamiento del cátodo sobre los parámetros electroquímicos de la pila. Para ello, se aplica la metodología propuesta en la Sección 7.4 en diferentes instantes durante el proceso de encharcamiento.

Los datos experimentales obtenidos de estos experimentos de interrupción de corriente, que corresponden a determinados niveles de encharcamiento del cátodo, se emplearán para estimar los parámetros del modelo eléctrico mostrado en la Fig. 7.2.

7.5.1 Montaje experimental

En esta sección se describe el montaje experimental empleado para realizar las pruebas de interrupción de corriente. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

1. Características de la celda PEMFC sobre la que se realiza los experimentos: superficie de electrodo de 25 cm^2; membrana NAFION 112; electrodos de tela de carbón; y topología de doble serpentín en ánodo y cátodo.

2. Inicialmente, la humedad relativa a 26^{0}C es del 60 %.

3. La temperatura de la celda no fue controlada durante el experimento.

El experimento se lleva a cabo de la manera siguiente. La celda PEMFC es alimentada con hidrógeno y oxígeno a la misma presión: 0.5 bares. Las salidas del

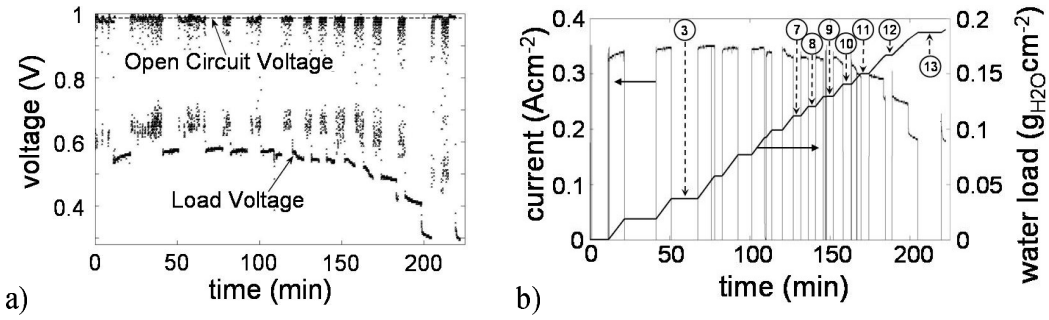


Figura 7.7: Resultados completos de los experimentos: a) tensión de la celda; b) corriente de la celda y estimación del agua acumulada

ánodo y del cátodo se mantienen cerradas durante todo el experimento. La carga eléctrica conectada a la pila es de 0.066 Ω. Periódicamente, se realizan CIs y se usa un osciloscopio para medir la tensión de la celda, con un periodo de 2 ms.

Con objeto de estudiar el efecto que tiene el encharcamiento del cátodo sobre la tensión de la celda y la corriente, se empleó una tarjeta de adquisición de datos para registrar la tensión de la celda con el periodo de 1 s. Estos datos experimentales fueron empleados para estimar la cantidad de agua producida en la reacción.

7.5.2 Resultados experimentales

La evolución temporal del voltaje y la corriente de la celda se muestra en las Figs. 7.7a y 7.7b, respectivamente. El voltaje y la corriente decrecen con el tiempo debido al proceso de encharcamiento del cátodo.

Como la salida del ánodo y del cátodo se mantienen cerradas durante el experimento, todo el agua producida por la reacción electroquímica se acumula en el interior de la celda. Esta consideración permite estimar la cantidad de agua acumulada (χ_{H_2O}) (Rubio et al. 2005). La masa de agua líquida en el inicio del experimento es cero. Además, la temperatura inicial del experimento es lo suficientemente baja como para considerar que la cantidad de agua en fase gaseosa es despreciable. El método empleado para estimar el agua generada en la celda se discute en la Sección 7.7. La evolución temporal de la cantidad de agua acumulada en el interior de la celda se muestra en la Fig. 7.7b.

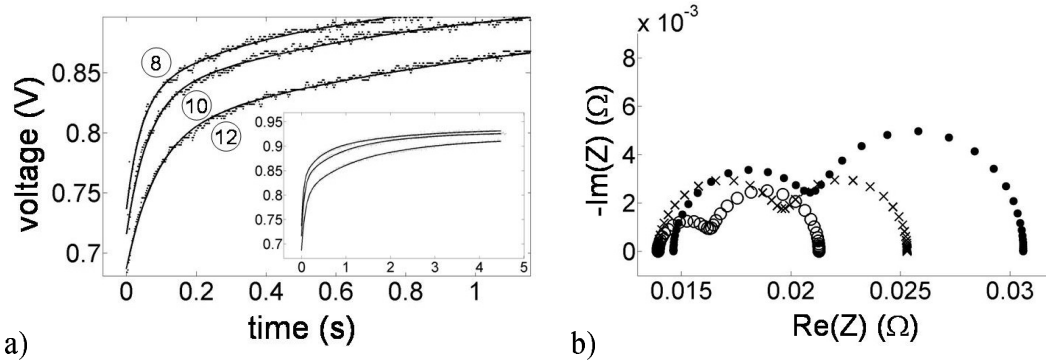


Figura 7.8: Resultados correspondientes a las secuencias de interrupciones de corriente número 8, 10 y 12: a) medidas y ajuste de los voltajes de la celda; b) espectros de impedancia

Durante el experimento se realizaron trece secuencias de interrupciones de corriente. Se supone que las condiciones de encharcamiento son las mismas cuando se producen las interrupciones de una misma secuencia. Asimismo, cada secuencia de interrupciones de corriente se realiza para un estado de encharcamiento diferente. Se asigna un número a cada una de estas secuencias de interrupciones de corriente, desde uno hasta trece. Estos números son mostrados en la Fig. 7.7b, inscritos dentro de circunferencias.

Las medidas del voltaje de la celda, así como los valores obtenidos de evaluar el modelo ajustado, son representados en la Fig. 7.8a para tres secuencias de interrupciones de corriente: la número 8, la número 10 y la número 12.

Los modelos eléctricos correspondientes han sido calculados aplicando la metodología propuesta en este trabajo de tesis.

Los resultados obtenidos se emplean para obtener los espectros de impedancia equivalente, los cuales se muestran en la Fig. 7.8b. Como era de esperar (Fouquet et al. 2006, Merida et al. 2006), la anchura de los arcos de impedancia se incrementa como resultado del proceso de encharcamiento de la celda.

A partir de los datos experimentales, se ha estimado el valor de los parámetros del modelo para cada uno de los trece estados de encharcamiento. Para ello, se ha empleando la toolbox *curve fitting* de Matlab. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7.2. El parámetro SSE representa la suma del error cuadrático en el ajuste de las curvas.

Tabla 7.2: Parámetros del modelo de PEMFC calculados para las secuencias de interrupciones de corriente indicadas

CI	C_{dl} (F)	R_d $(m\Omega)$	R_p $(m\Omega)$	τ_d (s)	R_m $(m\Omega)$	χ_{H_2O} $(g \cdot cm^{-2})$	SSE
3^a	1.006	4.63	0.50	0.271	14.6	0.037	$0.68 \cdot 10^{-2}$
7^a	0.998	5.21	1.59	0.406	13.8	0.112	$0.72 \cdot 10^{-2}$
8^a	0.994	5.62	2.01	0.463	13.9	0.120	$1.01 \cdot 10^{-2}$
9^a	0.991	5.80	3.88	0.551	10.4	0.129	$1.78 \cdot 10^{-2}$
10^a	0.989	6.35	5.30	0.779	13.9	0.141	$1.03 \cdot 10^{-2}$
11^a	0.986	8.47	5.54	0.821	12.4	0.150	$1.63 \cdot 10^{-2}$
12^a	0.984	10.8	5.71	0.874	14.6	0.167	$1.06 \cdot 10^{-2}$
13^a	0.973	18.0	6.20	0.947	17.7	0.187	$1.51 \cdot 10^{-2}$

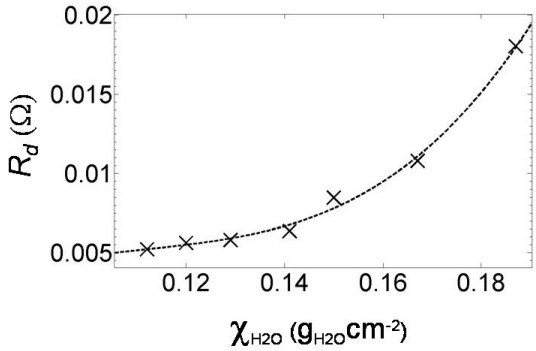


Figura 7.9: Resistencia de difusión (R_d) frente a la cantidad de agua acumulada (χ_{H_2O}). Calculada ($\times$), ajustada al polinomio de 3er-orden ($--$)

Se observa que τ_d, R_d, R_p y C_{dl} dependen del agua acumulada dentro de la celda (χ_{H_2O}). En particular, la resistencia de difusión (R_d) depende del coeficiente de difusión del medio y de la concentración de oxígeno en la superficie activa, tal y como se muestra en la Ec. (7.3). La relación entre R_d y χ_{H_2O} se muestra en la Fig. 7.9. Los puntos calculados a partir de las secuencias de interrupciones de corriente números 7, 8, $\cdots$, 13, son representadas mediante el símbolo $\times$. El polinomio de 3er orden que se ajusta a estos puntos se muestra en la Ec. (7.27).

$$R_d = 25\chi_{\mathrm{H2O}}^3 - 8.3\chi_{\mathrm{H2O}}^2 + 0.96\chi_{\mathrm{H2O}} - 0.033 \tag{7.27}$$

7.6 Respuestas ante escalón e impulso

Se considera un sistema cuya función de transferencia es la mostrada en la Ec. (7.28). En esta sección se demostrará que la respuesta de esta planta ante entradas escalón de interrupción (véase la Fig. 7.10a) e impulso unitario (véase la Fig. 7.10b) es similar.

$$F(s) = \sum_i \frac{k_i}{1 + k_i \tau_i s} \qquad \text{donde} \begin{cases} k_i, \tau_i \in \Re \\ k_i, \tau_i > 0 \end{cases} \tag{7.28}$$

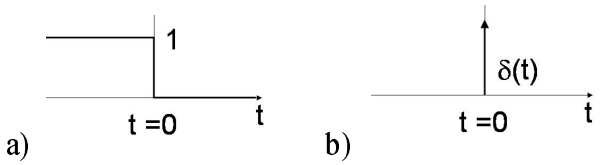


Figura 7.10: Señales de entrada: a) escalón de interrupción; y b) impulso unitario

La respuesta de la planta ante una entrada escalón de interrupción puede ser calculada sustrayendo la respuesta ante un escalón unitario ($u(t)$), de la respuesta a una entrada de valor constante igual a uno ($f(t) = 1$). En consecuencia, el escalón de interrupción puede ser escrito como $1 - u(t)$.

La respuesta de la planta ante una entrada escalón unitario es descrita por la Ec. (7.29).

$$L^{-1}\left[F(s)\frac{1}{s}\right] = L^{-1}\left[\sum_i \frac{k_i}{s\left(1 + k_i \tau_i s\right)}\right] = \sum_i k_i \left(1 - e^{\frac{-t}{k_i \tau_i}}\right) \tag{7.29}$$

La respuesta de la planta ante una entrada de valor constante igual a uno ($f(t) = 1$) es igual a la respuesta estacionaria de la planta frente a una entrada de escalón unitario, tal y como se demuestra en la Ec. (7.30).

$$\lim_{t\to\infty}\left\{L^{-1}\left[F(s)\frac{1}{s}\right]\right\} = \lim_{s\to 0}\left\{sF(s)\frac{1}{s}\right\} = \lim_{s\to 0}\left\{F(s)\right\} = \sum_i k_i \tag{7.30}$$

Por lo tanto, la respuesta de la planta frente a una entrada escalón de interrupción puede ser calculada sustrayendo de la Ec. (7.29), la Ec. (7.30), tal como se muestra en la Ec. (7.31).

$$\sum_i k_i - \sum_i k_i \left(1 - e^{\frac{-t}{k_i \tau_i}}\right) = \sum_i k_i e^{\frac{-t}{k_i \tau_i}} \tag{7.31}$$

Por otro lado, la respuesta de la planta frente a una entrada impulso unitario puede ser descrita tal como se muestra en el Ec. (7.32).

$$L^{-1}\left[F(s)\right] = L^{-1}\left[\sum_i \frac{k_i}{1 + k_i \tau_i s}\right] = \sum_i \frac{1}{\tau_i} e^{\frac{-t}{k_i \tau_i}} \tag{7.32}$$

Comparando las Ecs. (7.32) y (7.31), se observa que la respuesta de la planta descrita en la Ec. (7.28) ante una entrada escalón de interrupción y la respuesta de esta misma planta ante una entrada impulso unitario tienen dinámicas similares, y están relacionadas mediante el coeficiente $\frac{k_i}{\tau_i}$.

7.7 Acumulación de agua en la celda

La cantidad de agua acumulada en la pila ($\Delta\chi_{H_2O}$), que ha sido generada por la reacción electroquímica en la celda durante el periodo de tiempo T_m, puede ser calculada a partir de la Ec. (7.33). La corriente de la celda (I_{ins}), que se supone constante durante ese periodo de tiempo, puede ser calculada a partir del voltaje de la celda y de la resistencia de carga, tal y como se muestra en la Ec. (7.34).

$$\Delta\chi_{H_2O} = \frac{C_e M_{H_2O} T_m}{S_a N_A n} I_{ins} \tag{7.33}$$

$$I_{ins} = \frac{V_{ins}}{R_{load}} \tag{7.34}$$

Después de N intervalos de tiempo, la cantidad total de agua en la celda ($(\chi_{H_2O})_N$) puede ser calculada a partir de la Ec. (7.35), donde $(\chi_{H_2O})_0$ representa la cantidad inicial de agua en la celda.

$$(\chi_{H_2O})_N = (\chi_{H_2O})_0 + \sum_{i=1}^{N} (\Delta\chi_{H_2O})_i \tag{7.35}$$

7.8 Conclusiones

En este capítulo se ha propuesto un modelo novedoso de circuito equivalente de una PEMFC, específicamente concebido para su uso en aplicaciones de control.

Asimismo, se ha propuesto una metodología novedosa para la estimación de los parámetros electroquímicos del modelo de circuito equivalente, a partir de los datos experimentales obtenidos de la respuesta de la pila ante interrupciones de corriente. Para realizar esta tarea, en primer lugar se ha propuesto un modelo de la impedancia de la celda de combustible basado en los parámetros electroquímicos (impedancia Randles) de la celda, pero con un pequeño coste computacional, debido a que se ha propuesto un modelo novedoso de impedancia de Warburg y a la aplicación de algunas aproximaciones.

En segundo lugar, se han obtenido datos experimentales de la respuesta de una celda a una secuencia de interrupciones de corriente, empleando el montaje experimental descrito en este capítulo.

Finalmente se han procesado los datos experimentales obtenidos, siguiendo un procedimiento propuesto en este capítulo de la tesis, y se ha obtenido la estimación del valor de los siguientes parámetros electroquímicos de la celda: capacidad de doble capa, resistencia de polarización, constante de tiempo de difusión, resistencia de difusión y resistencia de membrana.

Una ventaja fundamental de esta nueva metodología consiste en que el equipo necesario para aplicarla es fácilmente transportable (ligero y de pequeñas dimensiones) y bajo coste. Como consecuencia, puede ser empleado en sistemas de pilas comerciales para el análisis y diagnóstico de la pila in-situ.

Finalmente, la metodología de modelado propuesta ha sido aplicada con éxito al estudio del fenómeno del encharcamiento del cátodo.

8

Diagnosis de PEMFC usando Modelo de 2° orden

8.1 Introducción

Este capítulo constituye la continuación del trabajo de investigación descrito en el Capítulo 7. El objetivo de los estudios realizados ha sido desarrollar modelos de circuito equivalente de las pilas PEM con bajo coste computacional, adecuados para ser usados en aplicaciones de control.

Otros autores han empleado con éxito técnicas de estimación de parámetros en la calibración de modelos de pilas del tipo caja negra. En (Jurado 2004) se describe el empleo de un modelo ARX que describe la respuesta dinámica de las SOFC. En (Buchholz & Krebs 2007), se modela la respuesta dinámica de un stack PEMFC mediante una matriz de funciones de transferencia, cuyas entradas son la corriente de la celda y la estequiometría del oxígeno. En (Yang et al. 2007), se han planteado modelos ARMAX, donde el flujo de oxígeno e hidrógeno son las entradas del modelo, y se emplean señales del tipo PRBS.

Sin embargo, en estos trabajos no se describe ningún procedimiento para estimar los parámetros electroquímicos a partir del modelo propuesto, ni tampoco se establece cuál es la relación entre la función de transferencia y la impedancia de la pila.

En el Capítulo 7, se propuso un método novedoso de diagnosis para las PEMFC. Las tres ventajas principales de este método son:

1. El equipo necesario para realizar las medidas es fácilmente transportable y barato.

2. El modelo de circuito eléctrico equivalente propuesto tiene un bajo coste computacional.

3. Los parámetros electroquímicos de la PEMFC pueden ser calculados a partir de los parámetros del modelo de circuito equivalente.

Sin embargo, el método de diagnóstico descrito en el Capítulo 7 tiene una característica que puede ser mejorada, ya que el procedimiento de adquisición de datos requiere la completa interrupción de la corriente de la celda.

El principal objetivo del trabajo de investigación presentado en este capítulo es proponer una metodología de diagnóstico, que tenga todas las ventajas del método descrito en el Capítulo 7, pero con dos ventajas adicionales:

1. El proceso de adquisición de datos no interfiere sobre la operación de la PEMFC.

2. El modelo propuesto tiene aún menor coste computacional.

Para alcanzar estos objetivos, en primer lugar se propondrá una simplificación del modelo propuesto en el Capítulo 7.

Además, se propondrá un procedimiento experimental de adquisición de datos que puede ser aplicado durante la operación de la pila. Consiste en medir los cambios en la tensión y la corriente producidos por pequeñas variaciones en el valor de la resistencia de carga.

El método para estimar los parámetros del modelo simplificado a partir de los datos experimentales, se basa en el empleo de técnicas de identificación paramétrica.

Asimismo, se han propuesto relaciones analíticas que relacionan los parámetros electroquímicos de la celda y los parámetros del modelo simplificado. Estas relaciones permiten calcular los primeros a partir de los segundos. En particular, es posible estimar el valor de los parámetros electroquímicos siguientes: resis-

tencia de difusión, resistencia de transferencia de carga, constante de tiempo de difusión y resistencia de membrana.

La simplificación del modelo se realiza a expensas de aumentar el error en la estimación de la capacidad de doble capa, cuyo valor es subestimado. Con el fin de mejorar la estimación de este parámetro, se ha realizado un ajuste numérico de la función del error cometido en la estimación. Esta expresión permite corregir el valor estimado de la capacidad de doble capa, reduciendo significativamente el error en la estimación de este parámetro.

8.2 Procedimiento experimental

En esta sección se describe el procedimiento para la adquisición de datos que se propone emplear para la diagnosis de la PEMFC. Esencialmente, consiste en la lectura de la respuesta dinámica del voltaje de la celda después de aplicar pequeños cambios en el valor de la resistencia de carga.

El procedimiento experimental propuesto permite ser aplicado durante la operación de la pila de combustible, ya que no interfiere significativamente en el funcionamiento de la celda.

La PEMFC, la carga y el circuito que genera los pequeños cambios en la resistencia de carga son mostrados esquemáticamente en la Fig. 8.1a.

El circuito eléctrico equivalente de la PEMFC corresponde al subcircuito llamado *FC*. La resistencia de carga es R_L. Ésta sitúa a la celda en el punto de operación. La resistencia R_L, R_l donde $R_l \gg R_L$, y un interruptor, representan el circuito que realiza los tests experimentales. Esta configuración permite realizar pequeños cambios en el valor de la resistencia de carga, lo que produce pequeñas variaciones en el punto de operación de la celda.

En la Fig. 8.1b se muestra un posible diseño de este equipo de prueba. El interruptor se implementa usando un N-MOSFET, cuyo voltaje puerta – fuente es fijado por un generador de señal.

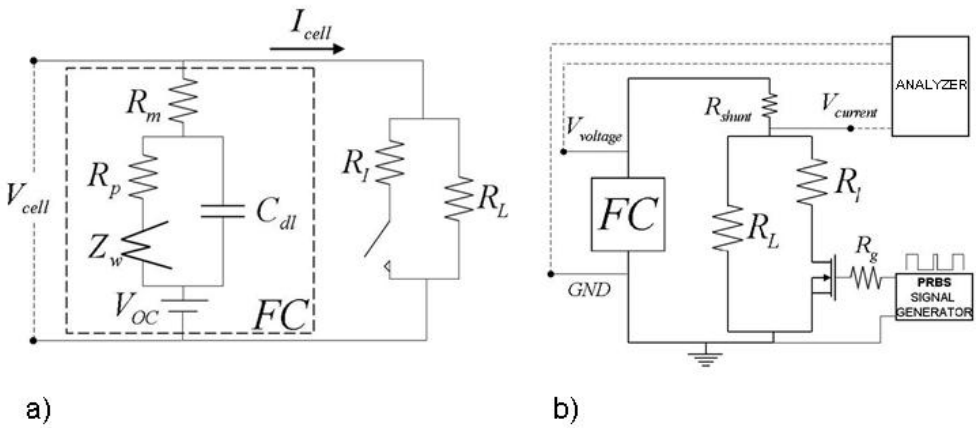


Figura 8.1: Montaje experimental: a) representación esquemática; y b) implementación usando un dispositivo N-MOSFET

Como la resistencia del canal del N-MOSFET puede ser controlada mediante el voltaje puerta – fuente, es posible que la resistencia R_l no necesite ser incluida en el circuito.

Puede emplearse un microcontrolador con una salida digital para generar el voltaje entre la puerta y la fuente del N-MOSFET, tal y como puede verse en la Fig. 8.1b.

La forma de onda del voltaje empleado para el proceso de identificación corresponde a un tren de pulsos rectangular y a secuencias de señales binarias pseudo-aleatorias (Pseudo-Random Binary Sequences, PRBS). Las señales PRBS pueden ser generadas usando un registro de desplazamiento (Braun et al. 1999). El empleo de este tipo de señal será discutido en la Sección 8.9.

Por otra parte, puede diseñarse el dispositivo analizador de manera que realice los cálculos de identificación paramétrica descritos en la Sección 8.6. Para realizar la estimación, puede emplearse la técnica de mínimos cuadrados recursivos, ampliamente empleados en el control adaptativo (Ljung & Söderström 1987, Yang et al. 2007). Sin embargo, los resultados analizados en este capítulo han sido obtenidos empleando un proceso de identificación off-line, el cual requiere almacenar las señales en la memoria del dispositivo analizador.

El procedimiento de adquisición de los datos experimentales tiene en cuenta las dos consideraciones siguientes:

- El valor de la corriente del drenador, cuando el N-MOSFET se encuentra en modo de conducción, debe ser lo suficientemente pequeño como para justificar una aproximación lineal, manteniendo un compromiso aceptable de relación señal-ruido.
- Los cambios en la tensión de la celda producidos por los cambios en la resistencia de carga deben ser menores que el voltaje térmico, cuyo valor es aproximadamente 26 mV a 300 °K (Macdonald 1987).

El procedimiento propuesto en este trabajo de tesis para la adquisición de los datos consta de los pasos siguientes:

1. En primer lugar, se aplicará un tren de pulsos rectangulares simétricos (duty-cycle del 50 %) a la puerta del N-MOSFET durante 80 ms. El voltaje y la corriente de la celda son leídos con un periodo de muestreo de 10 μs. Estos datos son empleados para estimar el valor de la resistencia de la membrana (R_m). Este procedimiento se describe en la Sección 8.4.
2. Seguidamente, se aplicará a la puerta del N-MOSFET un voltaje con una señal PRBS de alta frecuencia, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 8.1, durante 0.15 s. El voltaje y la corriente de la celda son medidos con un periodo de muestreo de 10 μs.
3. Finalmente, se aplicará a la puerta del N-MOSFET un voltaje con una señal PRBS de baja frecuencia, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 8.1, durante 13 s. El voltaje y la corriente de la celda son medidos con un periodo de muestreo de 500 μs.

Los datos obtenidos en las etapas (2) y (3) son usados para estimar los parámetros b, c, e y f, aplicando las técnicas de identificación paramétrica descritas en la Seccion 8.6.

El modelado y la identificación paramétrica de la impedancia de la PEMFC se mostrará en la Sección 8.3.

Tabla 8.1: Parámetros que definen las dos señales de voltaje PRBS aplicadas durante el proceso de adquisición de datos

	Baja Frec. PRBS	Alta Frec. PRBS	Unidades
Rango de frecuencias	$0.77 - 75$	$71 - 2 \cdot 10^3$	Hz
Longitud del ciclo (N)	217	63	bit
Periodo ($T_{s\omega}$)	$5.94 \cdot 10^{-3}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$	s·bit^{-1}
Número de ciclos	10	10	

8.3 Modelado de pilas PEMFC

Partiremos del modelo de tercer orden para la impedancia de la celda, descrito mediante la Ec. (8.1), que fue propuesta en el Capítulo 7.

$$Z_{cell}(s) = R_m + \frac{as^2 + bs + c}{ds^3 + es^2 + fs + g} \tag{8.1}$$

La aproximación propuesta en esta sección reduce el orden del modelo y, en consecuencia, su carga computacional. La simplificación del modelo se realiza despreciando en la Ec. (8.1) los parámetros a y d, que son dos órdenes de magnitud menores que el resto de los parámetros (b, c, e, f y g). Realizando esta aproximación, el modelo obtenido para la impedancia de la celda es el mostrado en la Ec. (8.2).

$$Z_{cell}(s) = R_m + \frac{bs + c}{es^2 + fs + 1} \tag{8.2}$$

Los parámetros b, c, e y f son estimados a partir de los datos experimentales. Los parámetros electroquímicos capacidad de doble capa (C_{dl}), resistencia de difusión (R_d), resistencia a la transferencia de carga (R_p) y la constante de tiempo de difusión (τ_d), son calculados a partir de las Ecs. (8.3) – (8.6), que han sido obtenidas a partir de las ecuaciones del Capítulo 7.

$$b = 0.304 R_p \tau_d + 3.38 \cdot 10^{-2} R_d \tau_d \tag{8.3}$$

$$c = R_p + 0.949 R_d \tag{8.4}$$

$$e = 3.37 \cdot 10^{-2} C_{dl} R_d \tau_d + 0.3048 C_{dl} R_p \tau_d + 9.76 \cdot 10^{-4} \tau_d^2 \tag{8.5}$$

$$f = C_{dl} R_p + 0.3048 \tau_d + 0.949 C_{dl} R_d \tag{8.6}$$

$$g = 1 \tag{8.7}$$

Los modelos descritos por las Ecs. (8.1) y (8.2) predicen el mismo valor de la impedancia en estado estacionario, tal y como se muestra en la Ec. (8.8)

$$\lim_{s \to 0} [Z_{cell}(s)] = R_m + c = R_m + R_p + 0.949 R_d \tag{8.8}$$

El valor de la impedancia en estado estacionario puede ser calculado directamente a partir del circuito mostrado en la Fig. 7.2, reemplazando los condensadores por circuitos abiertos. Dado que $R_1 = 0.8463$ y $R_2 = 0.1033$ (véase la Tabla 7.1), el valor obtenido de sumar R_1 y R_2 es 0.949.

Esta simplificación del modelo de impedancia de la celda no introduce error adicional en la estimación de la resistencia de difusión (R_d), en la resistencia a la transferencia de carga (R_p) ni en la constante de tiempo de difusión (τ_d). Sin embargo, la simplificación del modelo produce un incremento en el error cometido en la estimación de la capacidad de doble capa (C_{dl}), que es subestimada.

El error en la estimación de la capacidad de doble capa ($\varepsilon_{C_{dl}}$) puede ser descrito aproximadamente mediante la Ec. (8.9). Por lo tanto, la capacidad de doble capa es estimada sumando los dos términos siguientes:

1. El valor de la capacidad de doble capa, calculado a partir de la estimación del modelo (parámetros b, c, e y f), usando las Ecs. (8.3) – (8.6).

2. La estimación del error, calculado mediante la Ec. (8.9).

$$\varepsilon_{C_{dl}} = -0.005155 R_p^{-0.9197} \tau_d - 0.2629 R_d \tau_d + 0.02855 \tau_d \tag{8.9}$$

8.4 Estimación de la resistencia de membrana

Para calcular la resistencia de la membrana (R_m), es preciso excitar las frecuencias más altas. Para ello, se aplicará en la puerta del MOSFET una señal de voltaje consistente en un tren de pulsos rectangulares simétricos(50 % duty-cycle), con una frecuencia de 5 KHz, durante 80 ms. Se mide el voltaje y la corriente de la celda un periodo de muestreo de 10 μs.

El término R_m en la Ec. (8.2) se define como un factor de proporcionalidad entre los cambios en el voltaje y en la corriente de la celda. Como el efecto de la resistencia de membrana se manifiesta a altas frecuencias, usualmente se superpone con el efecto de las inducciones en serie, las cuales se representan por Z_i en la Ec. (8.10). El método usado para estimar la resistencia de membrana se describe en la Ec. (8.11). En la Fig. 8.2 se muestra un ejemplo.

$$\lim_{s\to\infty} Z_{cell}(s) = R_m + Z_i(s) \tag{8.10}$$

$$\mathrm{Re}\left[\lim_{s\to\infty} Z_{cell}(s)\right] = R_m \simeq \frac{|\Delta V|}{|\Delta I|} \tag{8.11}$$

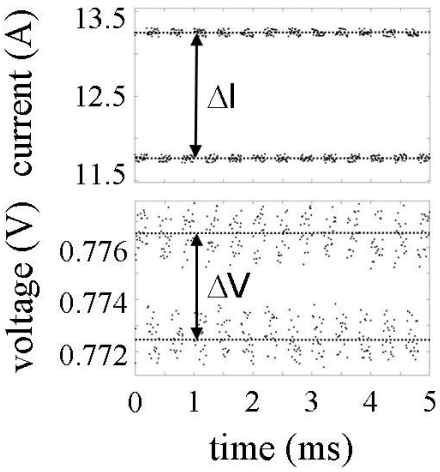


Figura 8.2: Simulación de los cambios en la corriente (ΔI) y en el voltaje (ΔV). La resistencia de la membrana es $R_m \simeq \frac{|\Delta V|}{|\Delta I|}$

8.5 Selección de las señales de voltaje PRBS

Con el objetivo de estimar los parámetros b, c, e y f en la Ec. (8.2), se aplican dos señales PRBS de voltaje a la puerta del N-MOSFET, como se explicó en la Sección 8.2.

La razón de emplear dos señales PRBS, en vez de una única señal PRBS, reside en que con ello se reduce el número de datos experimentales que deben ser almacenados. Con el fin de justificar esta afirmación, a continuación se analizará el uso de una sola señal PRBS de voltaje.

Se considera que el rango frecuencial de los fenómenos más relevantes que se producen en la celda está comprendido entre los 1 Hz - 2 KHz. Esta estimación del rango se realiza excluyendo el efecto de la resistencia de membrana, que como se ha indicado anteriormente se manifiesta a altas frecuencias. La resistencia de membrana se estima mediante el procedimiento descrito en la Sección 8.4.

Por otro lado, la potencia espectral de la señal PRBS generada empleando un registro de desplazamiento, es descrita mediante la Ec. (8.12) (Braun et al. 1999). El rango frecuencial de la señal, $[\omega_{\text{ínf}}, \omega_{\text{sup}}]$, se muestra en la Ec. (8.13), donde N es la longitud del ciclo, $T_{s\omega}$ es el inverso de la duración de la señal y α es la amplitud de la señal.

$$\Phi(\omega) = \frac{\alpha^2 (N+1) T_{s\omega}}{N} \left[\frac{\sin(\omega T_{s\omega})}{\frac{\omega T_{s\omega}}{2}} \right]^2 \tag{8.12}$$

$$\omega_{\text{ínf}} = \frac{2\pi}{T_{s\omega} N} \leq \omega \leq \frac{2.8}{T_{s\omega}} = \omega_{\text{sup}} \tag{8.13}$$

Una vez ha sido seleccionado el rango de frecuencias, los valores de $\omega_{\text{ínf}}$ y ω_{sup}, que corresponden a unos determinados valores de $T_{s\omega}$ y N, son calculados a partir de la Ec. (8.13).

Con el fin de cubrir el rango frecuencial 1 Hz - 2 KHz, se escoge que la señal PRBS esté definida por el rango $\left[\omega_{\text{ínf}} = 2\pi\,,\ \omega_{\text{sup}} = 4\pi \cdot 10^3\right]$ rad·s^{-1}.

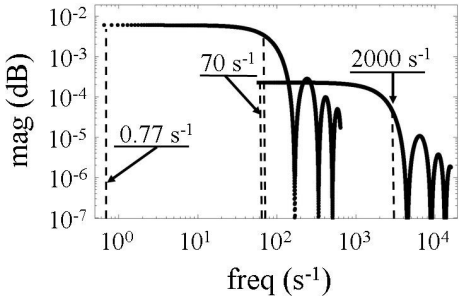


Figura 8.3: Espectro de frecuencia de las dos señales PRBS descritas en la Tabla 8.1

Las medidas del voltaje y de la corriente de la celda, realizadas durante la aplicación de las señales PRBS de voltaje en la puerta del N-MOSFET, deben tener una frecuencia de muestreo de al menos una décima parte el periodo T_{sw}.

Como consecuencia, la frecuencia de muestreo debe ser al menos $4.5 \cdot 10^4$ medidas·s^{-1}. Por otro lado, adoptando el criterio heurístico de almacenar los datos de al menos 10 ciclos de la señal PRBS de voltaje, el proceso de adquisición durará al menos $10T_{sw}N$. Para el rango de frecuencias seleccionado ($\omega_{\text{ínf}} = 2\pi$ rad·s^{-1} $\rightarrow T_{s\omega}N = 2\pi/\omega_{\text{ínf}} = 1$ s·cycle^{-1}), el proceso debería durar al menos 10 s. Considerando que la frecuencia de muestreo debería ser al menos de $4.5 \cdot 10^4$ medidas·s^{-1}, se obtiene que el total de medidas sería superior a $4.5 \cdot 10^5$ medidas.

Un procedimiento alternativo consiste en aplicar primero 10 ciclos de una señal PRBS de baja frecuencia cuyo rango frecuencial es 0.77 Hz - 75 Hz, y posteriormente aplicar 10 ciclos de una señal PRBS de alta frecuencia, cuyo rango de frecuencia es 71 Hz - $2 \cdot 10^3$ Hz. Las características de estas dos señales están resumidas en la Tabla 8.1 y su espectro de frecuencias se muestra en la Fig. 8.3. Este procedimiento permite reducir el número de medidas en un orden de magnitud, ya que el número de medidas requerido en este caso es de $4 \cdot 10^4$.

Como consecuencia, no resulta conveniente emplear una sola señal PRBS para cubrir todo el rango frecuencial, ya que esto requería almacenar innecesariamente un gran número de medidas.

En la Sección 8.9 se analizará el número de señales PRBS óptimo y las frecuencias de corte para cada señal.

8.6 Estimación de los parámetros b, c, e y f

El voltaje y la corriente de la celda medidos durante la aplicación de las dos señales de voltaje PRBS son usados para estimar los parámetros b, c, e y f. Como $Z_{cell}(s) = V_{cell}(s)/I_{cell}(s)$, la identificación paramétrica se aplica considerando que la corriente de la celda (I_{cell}) es la entrada del proceso, y el voltaje de la celda (V_{cell}) es la salida del proceso.

El efecto de la resistencia de membrana es sustraído de la medida del voltaje de la celda (V_{cell}), tal y como se muestra en la Ec. (8.14). La corriente de la celda (I_{cell}) y el voltaje de la celda (V^*_{cell}) se emplean para estimar los parámetros b, c, e y f, a partir de la Ec. (8.15).

Con este fin, se ha empleado la toolbox de identificación de Matlab, llamada *Ident*, para realizar el proceso de identificación off-line.

$$V^*_{cell} = V_{cell} - R_m I_{cell} \tag{8.14}$$

$$V^*_{cell}(s) = \frac{bs + c}{es^2 + fs + 1} I_{cell}(s) \tag{8.15}$$

La toolbox *Ident* permite estimar los coeficientes de la función de transferencia, tal y como se muestra en la Ec. (8.16).

$$V^*_{cell}(s) = \frac{k(1 + T_z s)}{(1 + T_{p1} s)(1 + T_{p2} s)} I_{cell}(s) \tag{8.16}$$

Los parámetros b, c, e y f pueden ser calculados a partir de los coeficientes k, T_z, T_{p1} y T_{p2}, empleando las Ecs. (8.17)–(8.20).

$$c = k \tag{8.17}$$

$$b = kT_z \tag{8.18}$$

$$e = T_{p1} T_{p2} \tag{8.19}$$

$$f = T_{p1} + T_{p2} \tag{8.20}$$

8.7 Datos experimentales para el caso de estudio

Las características de la celda PEM usada en el experimento son las siguientes: la superficie de electrodo es de 100 cm^2; se emplea una membrana GORE 5761, con un espesor de 19 μm; como capa difusora GDL se emplea el material SGL 10 BB; la topología de canales empleados es de serpentín en el ánodo y en el cátodo.

Las condiciones de operación de la celda son las siguientes: no se controló la temperatura de la celda durante el experimento; se alimentó la PEMFC con aire e hidrógeno a presión atmosférica; el flujo de hidrógeno fue de 0.05 ml·min^{-1}, y se emplearon tres flujos diferentes de aire, 0.61 ml·min^{-1}, 0.51 ml·min^{-1} y 0.32 ml·min^{-1}. La espectroscopía de impedancia fue realizada con una estación IM6 (ZAHNER electrik).

8.8 Resultados y caso de estudio

La configuración experimental mostrada en la Fig. 8.1b permite obtener tiempos de interrupción por debajo de los 10^{-5} s. Como ejemplo, se muestra la Fig. 8.4. Como las constantes de tiempo son típicamente superiores a los 10^{-4} s, el tiempo de interrupción puede considerarse instantáneo.

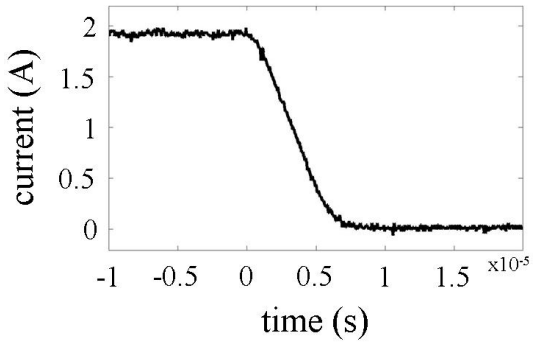


Figura 8.4: Corriente de drenador de un MOSFET IRFZ48 conectado a una monocelda PEM tal y como se muestra en el esquema de la Fig. 8.1b. El tiempo de interrupción es inferior a los 10^{-5} s

La señal PRBS de voltaje aplicada a la puerta del N-MOSFET introduce cambios en la corriente de la celda. La señal de corriente no es exactamente una

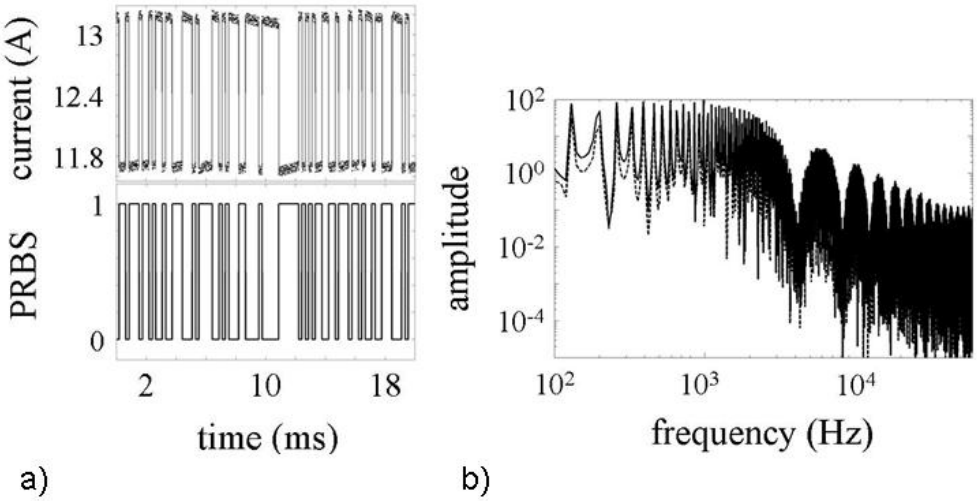


Figura 8.5: Respuesta a la señal de voltaje PRBS de alta frecuencia aplicada a la puerta del N-MOSFET: a) corriente y voltaje de la celda; y b) espectro en frecuencia de la corriente y del voltaje de la celda

señal PRBS, tal y como se observa en la Fig. 8.5a. Sin embargo, la corriente de la celda tiene una respuesta en frecuencia similar a la respuesta en frecuencia de una señal PRBS, como se muestra en la Fig. 8.5b.

Podría obtenerse una señal de corriente PRBS usando un equipo galvanostático. Sin embargo, el procedimiento propuesto en este trabajo de tesis permite obtener los resultados deseados utilizando un equipo barato y fácil de usar.

A continuación, se van a comparar los resultados obtenidos a partir de los modelos de impedancia de 3er orden y de 2° orden, descritos mediante las Ecs. (8.1) y (8.2), respectivamente.

Las medidas de EIS han sido realizadas en una celda bajo las condiciones experimentales descritas en la Sección 8.7. Con el objetivo de introducir diferentes estados en el proceso de encharcamiento, se han empleado tres flujos de aire distintos. Los resultados se muestran en la Fig. 8.6.

El modelo de impedancia de 3er orden ha sido ajustado con los resultados experimentales correspondientes a tres etapas diferentes del proceso de encharcamiento, nombradas como A, B y C. Los parámetros electroquímicos de la celda, calculados a partir del ajuste de los modelos se muestran en la Tabla 8.2.

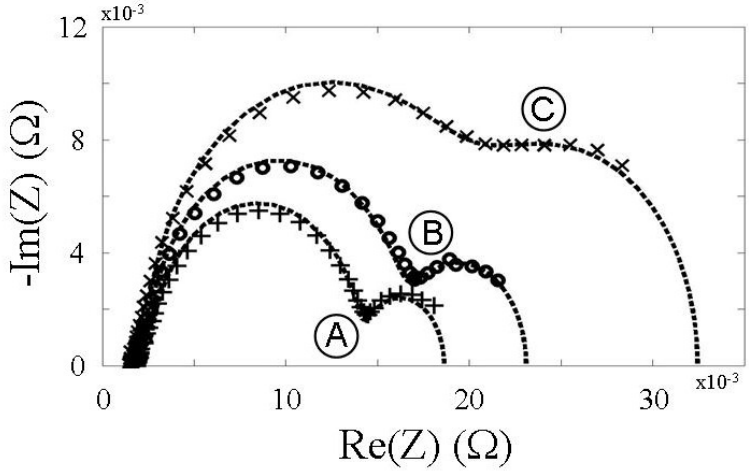


Figura 8.6: Espectro EIS correspondiente a los siguiente flujos de aire: (A) 0.61 ml·min^{-1}, (B) 0.51 ml·min^{-1} y (C) 0.32 ml·min^{-1}; y ajuste a modelo de 3er orden (- -)

Tabla 8.2: Parámetros de la celda correspondientes a las sucesivas estapas en el proceso de encharcamiento del cátodo

Curva	C_{dl} (F)	R_d (mΩ)	R_p (mΩ)	τ_d (s)	R_m(mΩ)
A	0.253	5.769	10.6	0.751	2.562
B	0.372	7.969	13.2	0.698	2.343
C	0.587	12.69	18.1	0.409	2.304

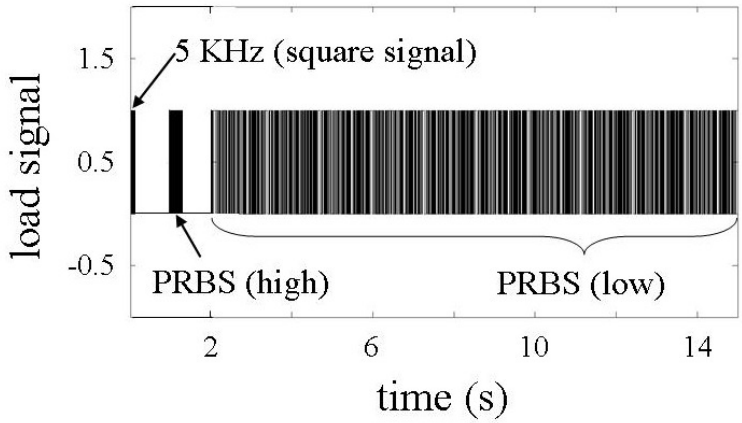


Figura 8.7: Estado del interruptor que controla los cambios en la carga durante el proceso de adquisición (1: cerrado; 0: abierto)

En primer lugar, se ha simulado el procedimiento de adquisición de datos experimentales en cada una de estas tres etapas del proceso de encharcamiento del cátodo. Para ello, en primer lugar se simula la aplicación del tren de pulsos

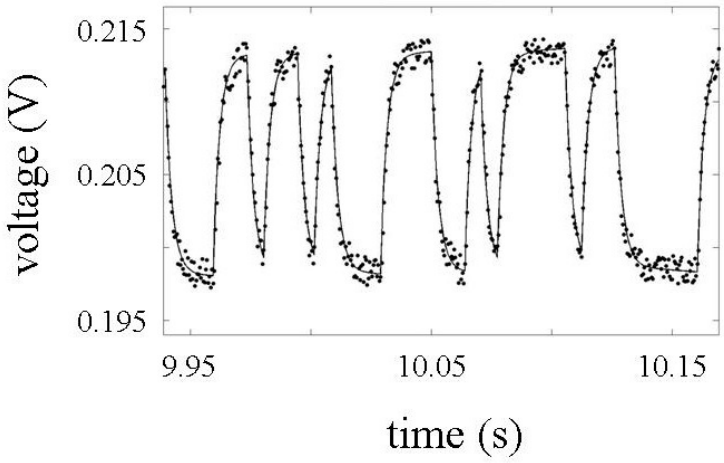


Figura 8.8: Voltaje de la celda durante la aplicación de la señal PRBS de baja frecuencia, para el estado "A" de encharcamiento: datos simulados (puntos) y valores calculados del modelo de impedancia de 2° orden (línea continua)

rectangulares a la puerta del N-MOSFET. Posteriormente, se aplican las dos señales PRBS. En la Fig. 8.7 se muestra la secuencia de señales.

En segundo lugar, se suma al voltaje y a la corriente de la celda obtenida mediante la simulación del procedimiento experimental, una señal aleatoria uniformemente distribuida. A cada valor de la corriente simulada se le ha adicionado una señal distribuida aleatoriamente con una amplitud de U(-50,50) mA. Análogamente, se ha sumado a cada voltaje de la celda obtenido mediante simulación una valor distribuido aleatoriamente con una amplitud de U(-1,1) mV.

Por ejemplo, el voltaje de la celda calculado a partir del modelo de impedancia de 3er orden, durante la aplicación de la señal PRBS de voltaje de baja frecuencia, se muestra mediante puntos en la Fig. 8.8. En la Tabla 8.2 se muestran los parámetros del modelo de impedancia correspondientes a la etapa A del proceso de encharcamiento.

En tercer lugar, el voltaje y la corriente de la celda previamente calculados han sido empleados para estimar los parámetros del modelo de impedancia de 2° orden. Se han obtenido tres modelos de la impedancia: uno correspondiente a cada etapa del proceso de encharcamiento. Los diagramas de Nyquist y Bode de los modelos de 3er y 2° orden se muestran en la Fig. 8.9. Continuando con el ejemplo mostrado en la Fig. 8.8, el voltaje de la celda predicho por el modelo de impedancia de 2° orden se presenta mediante una linea continua en la Fig. 8.8.

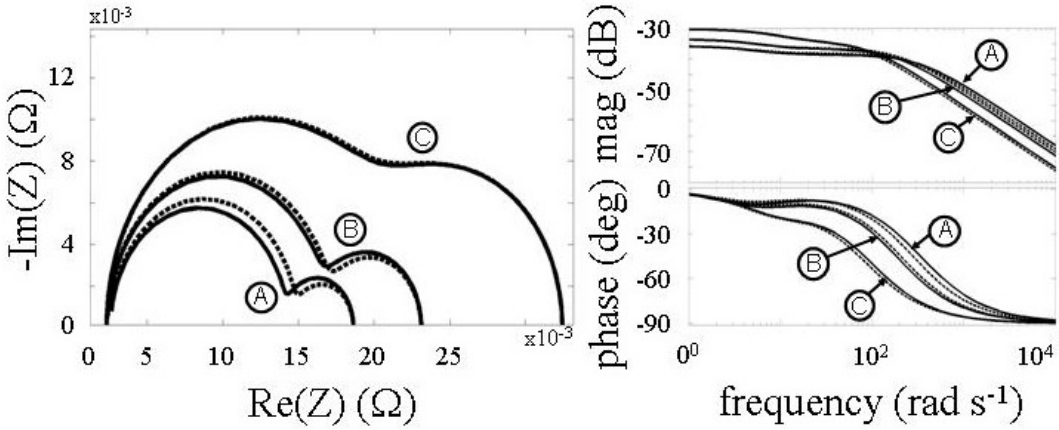


Figura 8.9: Diagramas Nyquist y Bode para los modelos de impedancia de 3er orden (—) y de 2° orden (- -), correspondientes a las tres etapas diferentes en el proceso de encharcamiento

Finalmente, se han calculado los parámetros electroquímicos de la celda predichos a partir del modelo de impedancia de 2° orden. Estos resultados se muestran en la Tabla 8.3.

Los valores de la capacidad de doble capa han sido corregidos sumando las correspondientes estimaciones del error, calculadas evaluando la Ec. (8.9).

Tabla 8.3: Parámetros estimados empleando el método de diagnóstico propuesto

Curvas	C_{dl} (F)	R_d (mΩ)	R_p (mΩ)	τ_d (s)	R_m (mΩ)
A	0.323	5.322	11.02	0.807	2.620
B	0.446	7.866	13.30	0.715	2.402
C	0.678	12.930	17.87	0.453	2.396

Comparando los resultados mostrados en las Tablas 8.2 y 8.3, se puede concluir que la simplificación del modelo y el proceso de adquisición de datos propuestos no introducen errores adicionales en la estimación de los parámetros electroquímicos siguientes: resistencia de membrana (R_m), resistencia de difusión (R_d), resistencia de transferencia de carga (R_p) y constante de tiempo de difusión (τ_d).

La simplificación del modelo de la impedancia produce el incremento del error en la estimación de la capacidad de doble capa (C_{dl}), la cual es subestimada. Se ha obtenido una estimación más precisa de la capacidad de doble capa sumando al valor estimado el término de corrección descrito por la Ec. (8.9).

8.9 Señales PRBS

El objetivo de esta sección es el estudio teórico del número óptimo de señales PRBS en el proceso de identificación. La motivación de este estudio es que en las pilas de combustible tienen lugar fenómenos cuyo comportamiento en frecuencia se superpone, de modo que el rango frecuencial resultante es muy amplio. El número de datos experimentales necesarios para realizar la identificación depende del número de señales PRBS que se emplee y del rango frecuencial de cada una de dichas señales.

Supongamos una señal PRBS con una rango de frecuencias $[\omega_{\text{ínf}}, \omega_{\text{sup}}]$, donde $\omega_{\text{ínf}}$ y ω_{sup} son la frecuencia inferior y superior del rango respectivamente. A partir de la Ec. (8.13), podemos deducir el tiempo de adquisición total T_t, aplicando U ciclos de señal, como se muestra en la Ec. (8.21).

$$T_t = UT_{sw}N = \frac{2U\pi}{\omega_{\text{ínf}}} \tag{8.21}$$

Suponiendo una periodo de muestreo m veces más pequeño que T_{sw}, se plantea la Ec. (8.22). En la Ec. (8.23) se muestra la frecuencia de muestreo correspondiente, F_a.

$$T_a = \frac{T_{sw}}{m} = \frac{2.8}{\omega_{\text{sup}} m} \tag{8.22}$$

$$F_a = \frac{\omega_{\text{sup}} m}{2.8} \tag{8.23}$$

Podemos calcular el número de medidas a realizar N_s , mediante la expresión planteada en la Ec. (8.24). El coeficiente L engloba algunos de los parámetros empleados.

$$N_s = T_t F_a = \frac{2\pi m U \omega_{\text{sup}}}{2.8\omega_{\text{ínf}}} = L\frac{\omega_{\text{sup}}}{\omega_{\text{ínf}}} \tag{8.24}$$

El objetivo final consiste en minimizar el valor de N_s, introduciendo varias señales PRBS y seleccionando los rangos de frecuencia de manera adecuada.

8.9.1 Análisis en el caso de 2 señales

Para explicar mejor el procedimiento seguido para resolver el problema general, en primer lugar se considera el caso particular de dos señales PRBS que cubren el rango de frecuencias $[\omega_{\text{ínf}}, \omega_{\text{sup}}]$. En la Fig. 8.10 se muestran los rangos frecuenciales de las dos señales PRBS propuestas. La frecuencia ω_1 es el extremo superior del rango frecuencial de la primera señal PRBS y también el extremo inferior del rango frecuencial de la segunda señal PRBS. El problema consiste en determinar el valor de ω_1 que minimiza el número de datos experimentales.

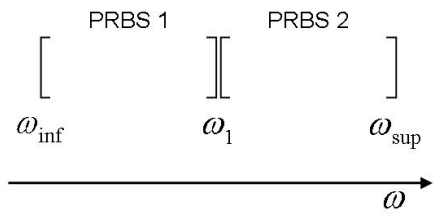


Figura 8.10: Esquema del rango de frecuencias de dos señales PRBS

Puede aplicarse la Ec. (8.24) al cálculo del número de medidas asociado a cada señal PRBS. En el caso de dos señales y suponiendo que la frecuencia ω_1 delimita los rangos frecuenciales (véase la Fig. 8.10), el número total de datos experimentales será una función de ω_1 (y de otros parámetros), tal como se muestra en la Ec. (8.25).

$$N_s = L\left(\frac{\omega_1}{\omega_{\text{ínf}}} + \frac{\omega_{\text{sup}}}{\omega_1}\right) \tag{8.25}$$

Obsérvese que para obtener la Ec. (8.25) se ha supuesto que las dos señales PRBS tienen el mismo valor del coeficiente U y el mismo valor del coeficiente m. El coeficiente L, que es función de los parámetros U y m, será igual para las dos señales PRBS. El coeficiente L está definido en la Ec. (8.24).

Con el fin de obtener los extremos (máximos y mínimos) de la función $N_s(\omega_1)$, se calcula la derivada de N_s respecto a ω_1. La Ec. (8.26) muestra dicha derivada.

$$\frac{dN_s}{d\omega_1} = L\left(\frac{1}{\omega_{\text{ínf}}} - \frac{\omega_{\text{sup}}}{\omega_1^2}\right) \tag{8.26}$$

Igualando la derivada a cero, se obtienen los valores de ω_1 que hacen que la función tome un valor mínimo o máximo. Se obtiene un único punto extremo, que se calcula según se muestra en la Ec. (8.27).

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_{\text{sup}}\omega_{\text{ínf}}} \tag{8.27}$$

Se demuestra mediante las Ecs. (8.28) y (8.29), que la solución sólo puede ser un mínimo. Para ello, se ha tenido en cuenta que el parámetro L toma valores reales positivos y que $\omega_{\text{ínf}} \leq \omega_{\text{sup}}$.

$$\frac{dN_s}{d\omega_1}(\omega_{\text{ínf}}) = \frac{\left(1 - \frac{\omega_{\text{sup}}}{\omega_{\text{ínf}}}\right)}{\omega_{\text{ínf}}} \leq 0 \tag{8.28}$$

$$\frac{dN_s}{d\omega_1}(\omega_{\text{sup}}) = \frac{1}{\omega_{\text{ínf}}} - \frac{1}{\omega_{\text{sup}}} \geq 0 \tag{8.29}$$

8.9.2 Análisis en el caso de $N + 1$ señales

En la Fig. 8.11, se muestra el planteamiento del problema para el caso de N+1 señales PRBS. El problema consiste en calcular el valor de las frecuencias $\omega_1, \cdots, \omega_N$, definen los rangos frecuenciales de las señales, tales que el número total de datos experimentales sea mínimo.

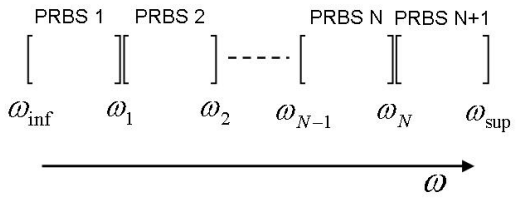


Figura 8.11: Esquema del rango de frecuencias del problema general con N+1 señales PRBS

Como se demostró en la Ec. (8.27), el valor óptimo en el número de medidas realizadas en un rango frecuencial para dos señales PRBS tiene un único valor. Extrapolando este resultado a $N + 1$ señales PRBS, se obtiene que el valor de

las frecuencias $\omega_1, \cdots, \omega_N$ que minimiza el número de datos experimentales viene dado por la ecuación Ec. (8.30).

$$\omega_i = \sqrt{\omega_{i+1}\omega_{i-1}} \qquad \text{para } i : 1, \cdots, N \tag{8.30}$$

donde se ha considerado que $\omega_0 = \omega_{\text{ínf}}$ y que $\omega_{N+1} = \omega_{\text{sup}}$.

Realizando una transformación logarítmica ($x = log(\omega)$) sobre la Ec. (8.30), se obtiene Ec. (8.31). En esta expresión se observa que en el dominio logarítmico, la frecuencia óptima se encuentra en el punto medio del rango frecuencial.

$$x_i = \frac{1}{2}\left(x_{i+1} + x_{i-1}\right) \tag{8.31}$$

Puede calcularse el valor de x_i como una función del rango frecuencial logarítmico completo $[x_{\text{ínf}}, x_{\text{sup}}]$ y del factor N, tal y como se muestra en la Ec. (8.32).

$$x_i = x_{\text{ínf}} + \frac{(x_{\text{sup}} - x_{\text{ínf}})}{N} i \qquad \text{para } i : 1, \cdots, N-1 \tag{8.32}$$

Finalmente, realizando en sentido inverso la transformación logarítmica, se obtiene el conjunto de frecuencias ω_i como una función del rango frecuencial completo $[\omega_{\text{ínf}}, \omega_{\text{sup}}]$ y del factor N, tal y como se muestra en la Ec. (8.33)

$$\omega_i = \left(\omega_{\text{sup}}\right)^{\frac{i}{N}} \left(\omega_{\text{ínf}}\right)^{\frac{N-i}{N}} \qquad \text{para } i : 1, \cdots, N-1 \tag{8.33}$$

La Ec. (8.24) permite calcular el número de datos asociados a una señal PRBS. Sumando el número de datos de las $N+1$ señales, cuyos rangos frecuenciales está definidos por Ec. (8.33), se obtiene la expresión para el número total de señales mostrada en la Ec. (8.34).

$$N_s = L \sum_{i=1}^{N} \frac{\omega_{\text{sup}}^{\frac{i}{N}} \omega_{\text{ínf}}^{\frac{N-i}{N}}}{\omega_{\text{sup}}^{\frac{i-1}{N}} \omega_{\text{ínf}}^{\frac{N-(i-1)}{N}}} \tag{8.34}$$

La Ec. (8.35) es una expresión simplificada de la Ec. (8.34).

$$N_s = LN \omega_{\text{sup}}^{\frac{1}{N}} \omega_{\text{ínf}}^{\frac{-1}{N}} \tag{8.35}$$

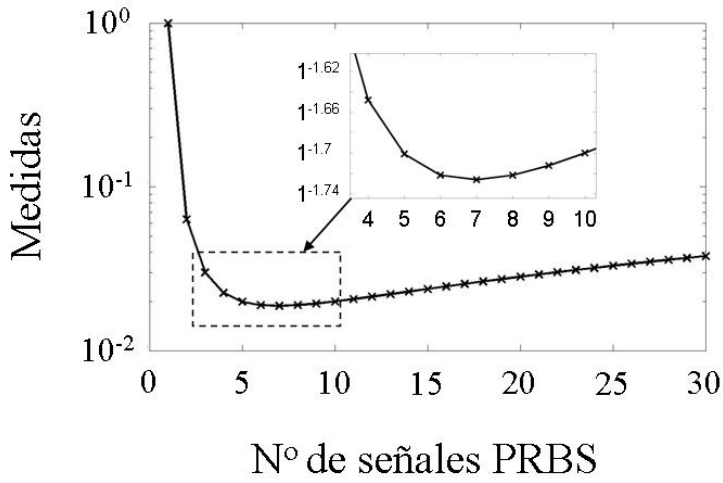


Figura 8.12: Número de medidas en función del número de señales PRBS, para el rango de frecuencias de 1 s^{-1} a 1000 s^{-1}, y $L = 1$

En la Fig. 8.12 se representa el número de medidas (N_s) en función del número de señales. Se ha empleado la Ec. 8.35 para dibujar la gráfica. Se ha considerado que el rango de frecuencias va desde 1 s^{-1} hasta 1000 s^{-1}, y que $L = 1$.

Se puede observar que el número de medidas se reduce drásticamente cuando se emplea más de una señal PRBS, alcanzándose el valor mínimo para un número de señales PRBS igual a siete. Todo ello, para el rango de frecuencias considerado.

El número mínimo de medidas en función del número de señales PRBS se muestra en la Ec. (8.36). Esta expresión se obtiene al derivar el número de medidas, Ec. (8.35), en función del número de señales PRBS, e igualando a cero dicha derivada.

$$e^N = \left(\frac{\omega_{\text{sup}}}{\omega_{\text{ínf}}}\right) \tag{8.36}$$

Se observa que cuando el rango es mayor, se precisa mayor número de señales PRBS para alcanzar el mínimo de medidas.

8.10 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado un método novedoso para la estimación de los parámetros electroquímicos de la PEMFC. Este método es la continuación del

trabajo de investigación descrito en el Capítulo 7. El método propuesto en este capítulo presenta las ventajas siguientes:

- El equipo requerido para la realización experimental de las medidas es barato y fácilmente transportable. Esta característica es común también al método que se propuso en el Capítulo 7.

- Una ventaja adicional del método propuesto en este capítulo es que la obtención de las medidas experimentales necesarias para la diagnosis no interfiere significativamente con el funcionamiento de la pila.

- El modelo de impedancia de la celda PEM propuesto tiene bajo coste computacional, con lo cual, es adecuado para las aplicaciones de control. En particular, el modelo de circuito equivalente propuesto en este capítulo tiene menor orden que el propuesto en el Capítulo 7. Por consiguiente, tiene menor carga computacional, manteniendo la capacidad para reproducir el comportamiento dinámico de la PEMFC.

- Se ha propuesto un método para calcular los parámetros electroquímicos de la PEMFC a partir de los parámetros del modelo de circuito equivalente. Estos parámetros electroquímicos son: la resistencia de difusión, la resistencia de transferencia de carga, la constante de tiempo de difusión, la resistencia de membrana y la capacidad de doble capa.

  El sistema de ecuaciones que relaciona los parámetros del modelo de circuito equivalente con los parámetros electroquímicos está planteado de tal forma que estos pueden calcularse de manera explícita a partir de aquellos.

- Finalmente, se ha propuesto el diseño del dispositivo que genera la señal que debe emplearse para excitar el rango frecuencial de los fenómenos electroquímicos más destacados (1 Hz a 5 KHz). Estas señales consisten en pequeños cambios en la resistencia de carga, provocando cambios en el voltaje y la corriente de la celda.

El método de diagnosis propuesto ha sido aplicado satisfactoriamente al cálculo de los parámetros electroquímicos de una celda de combustible PEM a lo largo de diferentes etapas del proceso de encharcamiento.

Por último, se ha discutido la aplicación de varias señales PRBS en el proceso de adquisición de datos, obteniéndose una estimación del número óptimo de señales PRBS, que es dependiente del rango frecuencial. Considerando que emplear varias señales PRBS implica tener que realizar interpolaciones y que esto tiene un coste computacional asociado, se recomienda usar dos señales PRBS.

9

Conclusiones y Trabajos Futuros

En este capítulo se describen las principales conclusiones de la investigación realizada en este trabajo de tesis y se proponen algunas líneas futuras de investigación.

9.1 Conclusiones

Las principales conclusiones del trabajo de investigación desarrollado son las siguientes:

- Se han planteado modelos para la descripción del comportamiento de las pilas de combustible PEM, basados en principios físico-químicos básicos. Estos modelos permiten describir los fenómenos más relevantes, tales como el encharcamiento de la celda, el secado de la membrana, la difusión de líquidos y gases en medios porosos, entre otros.

  En el planteamiento de estos modelos se ha buscado alcanzar un compromiso entre la precisión necesaria y el coste computacional, optándose por la realización de modelos 1D. Entre las hipótesis simplificadoras adoptadas cabe destacar que no se considera el flujo de calor en las capas y que la descripción 1D no permite analizar problemas fluido-dinámicos complejos.

- Se ha diseñado la librería *FuelCell*Lib aplicando la metodología del modelado orientado a objetos. La librería ha sido programada en lenguaje Modelica

y se ha aplicado a la construcción de modelos de pilas de 2 capas y 3 capas, así como al modelado de diferentes configuraciones experimentales usando dichos modelos de pilas.

- Se han aplicado los modelos de pilas contenidos en *FuelCell*Lib al estudio de fenómenos que habitualmente ocurren en celdas de combustible PEM reales, analizando el efecto de diferentes parámetros de diseño y de operación sobre dichos fenómenos. Estos fenómenos son: la evolución de la tensión de la celda durante el proceso de encharcamiento, la característica IV de la celda, la concentración de oxígeno en la capa catalítica para diferentes densidades de corriente y la respuesta dinámica de la tensión de la celda debida a saltos escalones de carga.

- Se ha diseñado y programado en lenguaje Modelica la librería *GAPI*Lib, que permite realizar la estimación de un número arbitrario de parámetros de cualquier modelo escrito en Modelica, empleando para ello algoritmos genéticos. Una ventaja de la librería *GAPI*Lib es que no requiere realizar ninguna modificación en el modelo a ajustar.

  La librería *GAPI*Lib ha sido aplicada con éxito a la estimación de los parámetros electroquímicos de modelos de celdas de combustible construidos empleando *FuelCell*Lib. Se ha realizado el ajuste de la evolución de la tensión a lo largo del proceso de encharcamiento. También, se ha realizado el ajuste de un modelo empírico estacionario de curva de polarización IV. Finalmente, se ha ajustado la respuesta dinámica de la tensión de una celda ante una secuencia de saltos escalón en el valor de la carga.

- Se ha propuesto un método para la estimación de los siguientes parámetros electroquímicos de la celda: la capacidad de doble capa, la resistencia de difusión, la resistencia de polarización, la constante de tiempo de difusión, y la resistencia de membrana. Para ello, se ha propuesto un modelo de circuito equivalente de la pila de combustible PEM, que tiene bajo coste computacional. Se ha diseñado un sistema experimental capaz de realizar la interrupción de corriente de la celda. Este sistema requiere del uso de

equipos baratos y portátiles, con lo cual puede ser empleado en sistemas de control portátiles comerciales. Se han obtenido las relaciones entre la respuesta dinámica de la interrupción de la celda y los coeficientes del modelo propuesto. Se han relacionado los coeficientes del modelo propuesto con los parámetros electroquímicos de un modelo Randles, de tal manera que una vez estimados aquellos, es posible calcular éstos. Finalmente, se ha aplicado el método propuesto a la caracterización del proceso de encharcamiento.

- Se ha propuesto otro método de diagnosis, que mejora algunas de las características del método anterior. En concreto, se ha propuesto un modelo de circuito equivalente de la celda con menor coste computacional, y un procedimiento de adquisición de los datos experimentales que no interfiere con el funcionamiento de la celda. Se ha aplicado con éxito este método a la diagnosis del proceso de encharcamiento de una celda de combustible PEM.

9.2 Trabajos futuros

Una línea de trabajo a desarrollar en el futuro es incorporar nuevas capacidades en la librería *FuelCell*Lib. En concreto:

- Añadir modelos a la librería que permitan el modelado 2D y 3D de pilas de combustible.
- En la versión de *FuelCell*Lib presentada en este trabajo de tesis no se considera el flujo de calor entre los volúmenes de control que componen las capas. Por tanto, se propone, como trabajo futuro, el modelado del flujo de calor.
- Se ha desarrollado un modelo de volumen de control para cada una de las tres capas consideradas en *FuelCell*Lib (membrana, capa catalítica y capa difusora). No obstante, podría desarrollarse un único modelo de volumen de control que pudiera ser parametrizado con el fin de adaptarlo a las particularidades de cada una de las capas. Este enfoque sería interesante desde

el punto de vista conceptual. Se propone, por tanto, como trabajo futuro, la realización de este modelo del volumen de control, que sería asimismo aplicable tanto al modelado del cátodo como del ánodo de la pila.

- *FuelCell*Lib ha sido aplicada al estudio de pilas PEM. Sin embargo, los modelos de *FuelCell*Lib podrían ser adaptados, sin necesidad de realizar grandes cambios, para su aplicación en el modelado de otros tipos de pila de combustible, como pueden ser SOFC y DMFC.

- Los modelos de pilas de combustible que pueden construirse empleando la versión actual de *FuelCell*Lib permiten estudiar otros fenómenos aparte de los considerados en este trabajo de tesis. Se plantea como trabajo futuro emplear *FuelCell*Lib para el estudio de fenómenos tales como efectos de deshidratación de membrana, análisis de la eficiencia de la celda, entre otros.

- Se propone avanzar en la compatibilidad con la librería estándar de Modelica en lo que se refiere al empleo de modelos que describen el flujo de gases.

- Finalmente, se propone como trabajo futuro aplicar *FuelCell*Lib al modelado de stacks de celdas, introduciendo en la librería los nuevos componentes necesarios para ello.

Asimismo, otras posibles líneas futuras de investigación tendrían como objetivo ampliar las capacidades de la librería *GAPI*Lib. Estas líneas de investigación incluirían:

- Desarrollar métodos para obtener información acerca de la evolución del algoritmo durante la simulación del mismo, proporcionar al usuario capacidades para modificar interactivamente los parámetros del GA y dotar al GA de capacidades para modificar en tiempo de simulación el valor de sus parámetros.

  Algunos ejemplos podrían ser la modificación del espacio de búsqueda y la reducción del número de parámetros a ajustar. Esta última acción, que

podría ser realizada por el usuario y también podría ser automatizada, se realizaría en base a la información aportada por el algoritmo acerca de la sensibilidad de la función de ajuste respecto a cada uno de los parámetros que están siendo ajustados (Rubio et al. 2007).

- Incorporar en *GAPI*Lib los modelos necesarios para permitir la ejecución paralela del GA (Rubio et al. 2007).
- Extender las capacidades de *GAPI*Lib, de manera que permita el análisis de problemas multi-objetivo.
- Finalmente, se propone emplear *GAPI*Lib para la optimización de las trayectorias entre diferentes puntos de operación de de sistemas. En particular, de pilas de combustible en las cuales la operación de arranque es crítica, como es el caso de las pilas de óxido sólido.

Finalmente, en lo que respecta al trabajo de investigación desarrollado con el fin de proponer modelos de circuito equivalente de las pilas PEM adecuados para su aplicación en problemas de control, pueden proponerse las siguientes líneas futuras de investigación:

- Diseño y síntesis del hardware que permita poner el práctica los procedimientos de diagnosis de pilas PEM propuestos.
- Extensión de los procedimientos propuestos para su aplicación a stacks de celdas.
- Finalmente, se propone extender las técnicas de diagnosis propuestas a otros tipos de pilas de combustible. En particular, a las pilas de óxido sólido y metanol directo.

Bibliografía

ABACUSS (2005), ABACUSS II, Technical report, MIT, http://yoric.mit.edu/abacuss2/abacuss2.html.

Agila, W., Villanueva, E., González, L., Rubio, M. A., Guinea, D. & Cotillas, E. (2003), Instrumentación y control de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) de 500W, *in* 'XXIV Jornadas de Automática'.

Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A. & Roberge, P. R. (1995), 'Performance modeling of the ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell I. mechanistic model development', *J. Appl. Electrochem. Soc.* **142(1)**, 1–8.

Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R. & Rodrigues, A. (1994), 'Parametric modelling of the performance of a 5-KW proton-exchange membrane fuel cell stack', *J. Power Sources* **49**, 349–356.

Andreaus, B., McEvoy, A. J. & Scherer, G. G. (2002), 'Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy', *Electrochimica Acta* **47**, 2223–2229.

Antolini, E. (2004), 'Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes', *J. Applied Electrochemistry* **34**, 563–576.

Arbin (2007), FCTS - integrated fuel cell testing system, Technical report, Arbin Instruments, www.fuelcelltestingsystem.com.

Argyropoulos, P., Scott, K. & Taama, W. M. (2000*a*), 'The effect of operating conditions on the dynamic response of the direct methanol fuel cell', *Electrochimica Acta* **45**, 1983–1998.

Argyropoulos, P., Scott, K. & Taama, W. M. (2000*b*), 'Modeling flow distribution for internally manifolded direct methanol fuel cell stacks', *Chem. Eng. Technol.* **23(11)**, 985–995.

Astrom, K. J., Elmqvist, H. & Mattsson, S. E. (1998), Evolution of continuous-time modeling and simulation, *in* 'Proceedings of the 12th European Simulation Multiconference'.

Bacon, W. T. (1960*a*), 'Fuel cells: Will they soon become a major source of electrical energy?', *Nature* **186**, 589–592.

Bacon, W. T. (1960*b*), 'Research into the properties of the hydrogen fuel cell', *Beama J.* **61**, 6–12.

Ballard (2007*a*), Mark9 ssl, Technical report, Ballard Power Systems Inc., www.ballard.com/files/pdf/Spec_Sheets/Mark9_SSL_SPC5101006_0E.pdf.

Ballard (2007*b*), Mark902, Technical report, Ballard Power Systems Inc., www.ballard.com/files/pdf/Spec_Sheets/SPC5000035_-_0D_Mark902.pdf.

Barragán, V. M., Ruiz-Bauzá, C., Villaluenga, J. P. & Seoane, B. (2002), 'Transport of methanol and water through nafion membranes', *J. Power Sources* **130**, 22–29.

Barreras, F., Lozano, A., Valiño, L., Mustata, R. & Marín, C. (2008), 'Fluid dynamics performance of different bipolar plates part I. velocity and pressure fields', *J. Power Sources* **175**, 841–850.

Barton, P. I. (1992), The Modelling and Simulation of Combined Discrete/Continuous Processes, PhD thesis, Department of Chemical Engineering,

Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, Reino Unido.

Baschuk, J. J. & Li, X. (2000), 'Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding', *J. Power Sources* **86**, 181–196.

Bernardi, D. M. & Verbrugge, M. W. (1992), 'A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell', *J. Electrochem. Soc.* **139(9)**, 2477–2491.

Berning, T., Lu, D. & Djilali, N. (2002), 'Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell', *J. Power Sources* **106**, 284–294.

Besmann, T. M., Klett, J. W., Henry, J. J. & Lara-Curzio, E. (2000), 'Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **147 (11)**, 4083–4086.

Bevers, D., Wöhr, M. & Yasuda, K. (1997), 'Simulation of polymer electrolyte fuel cell electrode', *J. Appl. Electrochem. Soc.* **27(11)**, 1254–1264.

Bird, R. B., E.Stewart, W. & Lightfoot, E.Ñ. (1975), *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc.

Bischoff, M. (2006), 'Molten carbonate fuel cells: a high temperature fuel cell on the edge to commercialization', *J. Power Sources* **160**, 842–845.

Boillot, M., Bonnet, C., Jatroudakis, N., Carre, P., Didierjean, S. & Lapicque, F. (2006), 'Effect of gas dilution on PEM fuel cell performance and impedance response', *Fuel Cells* **6(1)**, 31–37.

Braun, M. W., Rivera, D. E., Stenman, A., Foslien, W. & Hrenya, C. (1999), Multi-level pseudo-random signal design and 'model-on-demand' estimation applied to nonlinear identification of a rtp wafer reactor, *in* 'Proceedings of the American Control Conference'.

Brenan, K. E., Campbell, S. L. & Petzold, L. R. (1996), *Numerical Solution of Initial-Value Problems, Differential-Algebraic Equations*, SIAM.

Broka, K. & Ekdunge, P. (1997), 'Modelling the PEM fuel cell cathode', *J.Appl. Electrochem. Soc.* **27(3)**, 281–289.

Bronkhorst (2007), Thermal mass flow meters and controllers, Technical report, Bronkhorst High-Tech, www.bronkhorst.com.

Buchholz, M. & Krebs, V. (2007), 'Dynamic modelling of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack by nonlinear system identification', *Fuel Cells* **7(5)**, 392–401.

Caldevilla, A., Conte, F. V. & Pirker, F. (2008), Validation of an advanced lithium-ion battery model for electric and hybrid drive trains, *in* 'PEET-2008 European Ele-Drive Conference, International Advanced Mobility Forum'.

Candusso, D., Harel, F., Bernardinis, A. D., François, X., Péra, M. C., Hissel, D., Schott, P., Coquery, G. & Kauffmann, J. M. (2006), 'Characterisation and modelling of a 5kW PEMFC for transportation applications', *International J. Hydrogen Energy* **31**, 1019–1030.

Carbone, A., Pedicini, R., Saccà, A., Gatto, I. & Passalacqua, E. (2007), 'Composite s-peek membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources* p. Aceptado para publicación.

Carrette, L., Friedrich, K. A. & Stimming, U. (2001), 'Fuel cells - fundamentals and applications', *Fuel cells* **1**, 5–39.

Carullo, A., Ferraris, F., Parvis, M., Vallan, A., Angelini, E. & Spinelli, P. (2000), 'Automatic compensation system for impedance measurement', *IEEE Trans. Inst. Meas.* **49(2)**, 371–375.

Cellier, F. E. (1979), Combined Continuous/Discrete System Simulation by Use of Digital Computers, PhD thesis, ETH, Zurich, Suiza.

Cellier, F. E. (1993), *Integrated Continuous-System Modeling and Simulation Environments. CAD for Control Systems, D. Linkens (ed.)*, Marcel Dekker.

Cellier, F. E., Elmqvist, H. & Taylor, M. O. J. H. (1993), Guidelines for modeling and simulation of hybrid systems, *in* 'Proceedings of the IFAC World Congress, Sydney, Australia'.

Ceraolo, M., Miulli, C. & Pozio, A. (2003), 'Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description', *J. Power Sources* **113**, 131–144.

Cheddie, D. & Munroe, N. (2006), 'Analytical correlations for intermediate temperature PEM fuel cells', *J. Power Sources* **160**, 299–304.

Chen, F. C., Gao, Z., Loutfy, R. O. & Hecht, M. (2004), 'Analysis of optimal heat transfer in a PEM fuel cell cooling plate', *Fuel Cells* **3(4)**, 181–188.

Cho, E. A., Jeon, U. S., Ha, H. Y., Hong, S. A. & Oh, I. H. (2004), 'Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell', *J. Power Sources* **125**, 178–182.

Ciureanu, M. & Wang, H. (1999), 'Electrochemical impedance study of electrode-membrane assemblies in PEM fuel cells: I. Electro-oxidation of H_2 and H_2/CO mixtures on Pt-based gas-diffusion electrodes', *J. Electrochem. Soc.* **146(11)**, 4031–4040.

Cooper, J. S. (2004), 'Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact', *J. Power Sources* **129**, 152–169.

Costamagna, P. (2001), 'Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells', *Chemical Engineering Science* **56(2)**, 323–332.

Cruickshank, J. & Scott, K. (1998), 'The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell', *J. Power Sources* **70**, 40–47.

Dante, R. C., Lehmann, J. & Solorza-Feira, O. (2005), 'On efficiency of both single fuel cells and stacks I', *J. Applied Electrochem.* **35(3)**, 327–337.

Davies, D. P., Adcock, P. L., Turpin, M. & Rowen, S. J. (2000), 'Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells', *J. Power Sources* **86**, 237–242.

Diard, J., Glandut, N., Landaud, P., Gorrec, B. L. & Montella, C. (2003), 'A method for determining anode and cathode impedances of a direct methanol fuel cell running on a load', *Electrochimica Acta* **48**, 555–562.

DOE (2005), Solar and wind technologies for hydrogen production: Report to congress, Technical report, Department of Energy, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells.

D.Steinmann, W. & Treffinger, P. (2000), Simulation of fuel cell powered drive trains, *in* 'Modelica WorkShop Procedings'.

DuPont^{TM} (2002), 'Nafion pfsa membranes'.

Dutta, S. & Shimpalee, S. (2000), 'Three-dimensional numerical simulation of straight channel pem fuel cells', *J. Appl. Electrochem. Soc.* **30 (2)**.

EcosimPro (2007), El modelling language, Technical report, EA Internacional, www.ecosimpro.com.

EEA (2007), Europe's environment-the fourth assessment: Sustainable consumption and production, Technical report, European Environment Agency, http://reports.eea.europa.eu/state_of_environment_report_2007_1/en.

EEA (2008), Air pollution from electricity-generating large combustion plants, Technical report, European Environment Agency's Topic Centre for Air and Climate Change, http://reports.eea.europa.eu/technical_report_2008_4/en.

EG & G Services Parsons, I. (2000), *Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)*, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory.

Eikerling, M. & Kornyshev, A. A. (1998), 'Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells', *J. Electroanal. Chem.* **453**, 89–106.

Elmore, G. V. & Tanner, H. A. (1961), 'Intermediate temperature fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **108(7)**, 669–671.

Elmqvist, H. (1978), A Structured Model Language for Large Continuous Systems, PhD thesis, Lund Institute of Technology, Suecia.

Elmqvist, H., Cellier, F. E. & Otter, M. (1993), Object-oriented modeling of hybrid systems, *in* 'Proceedings of the ESS93, European Simulation Symposium'.

Elmqvist, H., Cellier, F. E. & Otter, M. (1994), Object-oriented modeling of power-electronic circuits using dymola, *in* 'Proceedings of the CISS - First Joint Conference of International Simulation Societies'.

Elmqvist, H. & Otter, M. (1994), Methods for tearing systems of equations in object-oriented modeling, *in* 'Proceedings of the ESM94, European Simulation Multiconference'.

Emmeskay (2008), Fuel cell stack usert's manual, Technical report, EMMESKAY, INC., http://www.emmeskay.com/products/fuel-cell-stack-model/online-documentation.

Energi, A. (2007), Generators, Technical report, AFC Generators, Astris Energi, www.astris.ca/PR/PR40.php.

Esteban, F. D. (2002), The future of nuclear energy in the European Union, Technical report, European Commission, http://ec.europa.eu/energy/nuclear/doc/brusselsfdemay2002.pdf.

FEMLAB (2008), Chemical engineering module, Technical report, Comsol, http://www.comsol.com/products/chem/.

Fideris (2007), Fcts el : Electronic loadbank, Technical report, TesSol, Incorporated, www.fideris.com.

Fouquet, N., Doulet, C., Nouillant, C., Dauphin-Tanguy, G. & Ould-Bouamama, B. (2006), 'Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements', *J. Power Sources* **159**, 905–913.

Fritzson, P., Aronsson, P., Bunus, P., Engelson, V., Saldamli, L., Johansson, H. & Kurstrom, A. (2002), The open source modelica project, *in* 'Proceedings of the 2nd International Modelica Conference'.

Fuller, T. F. & Newman, J. (1993), 'Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **140(5)**, 1218–1225.

Furusho, N., Kudo, H. & Yoshioka, H. (2007), Fuel cell development trends and future prospects, Technical report, Fuji Electric, www.fujielectric.co.jp/eng/company/tech/pdf/r49-2/06.pdf.

Gasteiger, H. A., Gu, W., Makharia, R., Mathias, M. F. & Sompalli, B. (2003), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, Wiley.

Gasteiger, H. A., Panels, J. E. & Yan, S. G. (2004), 'Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading', *J. Power Sources* **127**, 162–171.

GCTool (2007), General computational toolkit for fuel cell analysis, Technical report, Open Channel Foundation, http://www.openchannelfoundation.org/.

Ge, J. & Liu, H. (2005), 'Experimental studies of a direct methanol fuel cell', *J. Power Sources* **142**, 56–69.

Genevey, D. B. (2001), Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Cathode Catalyst Layer of a PEMFC, PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.

Ghadamian, H. & Saboohi, Y. (2004), 'Quantitative analysis of irreversibilities causes voltage drop in fuel cell (simulation & modeling)', *Electrochimica Acta* **50**, 699–704.

Giner, J. & Hunter, C. (1969), 'The mechanism of operation of the teflon-bonded gas diffusion electrode: A mathematical model', *J. Electrochem. Soc.* **116(8)**, 1124–1130.

Gülzow, E. (2004), 'Alkaline fuel cells', *Fuel cells* **4(4)**, 251–255.

GM (2004), Hydrogen3 liquid, GM's fuel cell marathon vehicle, Technical report, General Motors Corporation, www.gmeurope.com/marathon/1/13_vehicle.htm.

GM (2007), Chevrolet equinox fuel cell, Technical report, General Motors Corporation, www.chevrolet.com/fuelcell/.

Golbert, J. & Lewin, D. R. (2004), 'Model-based control of fuel cells: (1) Regulatory control', *J. Power Sources* **135**, 135–151.

Goldberg, D. E. (1989), *Genetic algorithms in search, optimization and machine learning*, Kluwer Academic Publishers.

González, L., Rubio, M. A., Agila, W. E., García, A., Villanueva, E., Guinea, D., Chinarro, E., Jurado, J. R., Moreno, B., Carrasco, M. & Meliani, H. (2004), La pila de metanol en funcionamiento: Influencia de la temperatura, caudales, presión y concentración, *in* 'I Congreso Nacional de Pilas de Combustible y tecnologías del hidrógeno'.

Gore (2007), GORE PRIMEA MEAs for portable and backup power, Technical report, W. L. Gore and Associates, www.gore.com.

Greene, D., Hopson, J. & Li, J. (2003), Running out of and oil: Analyzing global oil depletion and transition through 2050, Technical report, U.S. Department of Energy, http://www.osti.gov/.

Grimwood, J. M., Hacker, B. C. & Vorzimmer, P. J. (1962), Project gemini technology and operations: A chronology, part I (B) concept and design, Technical report, National Aeronautics and Space Administration, NASA, http://history.nasa.gov/SP-4002/p1b.htm.

Grove, W. R. (1839), 'On voltaic series and the combination of gases by platinum', *Philosophical Magazine and J. of Science* **3(14)**, 127–130.

Grove, W. R. (1842), 'On a gaseous voltaic battery', *London and Edinburgh Philosophical Magazine and J. of Science* **3(21)**, 417–420.

Grubb, W. T. & Niedrach, L. W. (1960), 'Batteries with solid ion-exchange membrane electrolytes', *J. Electrochem. Soc.* **107(2)**, 131–135.

Gurau, B. & Smotkin, E. S. (2002), 'Methanol crossover in direct methanol fuel cells: a link between power and energy density', *J. Power Sources* **112**, 339–352.

Gurau, V., Liu, H. & Kakac, S. (1998), 'Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells', *AIChE J.* **44(11)**, 2410–2422.

Guvelioglu, G. H. & Stenger, H. G. (2007), 'Flow rate and humidification effects on a PEM fuel cell performance and operation', *J. Power Sources* **163**, 882–891.

H_2ECOnomy (2007), Fuel cell testing, Technical report, H_2ECOnomy, CJSC, www.h2economy.com.

Halpert, G., Frank, H. & Surampudi, S. (1999), 'Batteries and fuel cells in space', *The Electrochem. Soc. Interface* **Fall 1999**.

Hermann, A., Chaudhuria, T. & Spagnol, P. (2005), 'Bipolar plates for PEM fuel cells: A review', *International J. Hydrogen Energy* **30**, 1297–1302.

Hertwig, K., Martens, L. & Karwoth, R. (2002), 'Mathematical modelling and simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells. part I: Model structures and solving an isothermal one-cell model', *Fuel Cells* **2(2)**, 61 – 77.

Hikita, S., Yamane, K. & Nakajima, Y. (2001), 'Measurement of methanol crossover in direct methanol fuel cell', *JSAE Review* **22**, 151–156.

Holland, J. H. (1975), *Adaptation in natural and artificial systems*, University of Michigan Press.

Hombrados, A. G., Gonzalez, L., Rubio, M. A., Agila, W., Villanueva, E., Guinea, D., Chimarro, E., Moreno, D. & Jurado, J. R. (2005), 'Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy', *J. Power Sources* **151**, 25–31.

Honda (2007), Fcx concept, Technical report, Honda Motor Co., Ltd., http://world.honda.com/fcx/.

Hongesombut, K., Mitani, Y. & Tsuji, K. (2002), An incorporated use of genetic algorithm and a modelica library for simultaneous tuning of power system stabilizers, *in* 'Proceedings of the 2nd International Modelica Conference'.

Hontañón, E., Escudero, M. J., Bautista, C., García-Ybarra, P. L. & Daza, L. (2000), 'Dynamic model of solid polymer fuel cell water management', *J. Power Sources* **86**, 363–368.

Hoogers, G. (2003), *Fuel cell technology handbook*, CRC Press.

Hu, M., Gu, A., Wang, M., Zhu, X. & Yu, L. (2004), 'Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part I. Model development', *Energy Conversion and Management* **45**, 1861–1882.

Husar, A., Serra, M. & Kunusch, C. (2007), 'Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack', *J. Power Sources* **169**, 85–91.

Iftikhar, M. U., Riu, D., Druart, F., Rosini, S., Bultel, Y. & Retière, N. (2006), 'Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives', *J. Power Sources* **160**, 1170–1182.

Incropera, F. P. & DeWitt, D. P. (1996), *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inc.

IPT (2007), Cascade-6, Technical report, Independent Power Technologies, Ltd., www.independentpower.biz/.

Iwasita, T. (2002), 'Electrocatalysis of methanol oxidation', *Electrochimica Acta* **47**, 3663–3674.

Jacques, W. W. (1896), 'Method of converting potential energy of carbon into electrical energy, us patent no. 555,511'.

Jeon, M. K., Won, J. Y., Oh, K. S., Lee, K. R. & Woo, S. I. (2007), 'Performance degradation study of a direct methanol fuel cell by electrochemical impedance spectroscopy', *Electrochimica Acta* **53**, 447–452.

Jordan, L., Shukla, A. K., Behrsing, T., Avery, N. R., Muddle, B. C. & Forsyth, M. (2000), 'Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance', *J. Power Sources* **86**, 250–254.

Juang, J.Ñ. (1994), *Applied System Identification*, PTR Prentice-Hall.

Jung, D. H., Lee, C. H., Kim, C. S. & Shin, D. R. (1998), 'Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell', *J. Power Sources* **71**, 169–173.

Jurado, F. (2004), 'Modeling sofc plants on the distribution system using identification algorithms', *J. Power Sources* **129**, 205–215.

Jurado, J. R., Chinarro, E. & Colomer, M. T. (2002), 'Patente española no. 200,202,876'.

Justi, E. & Winsel, A. (1961), 'The dsk system of fuel cell electrode', *J. Electrochem. Soc.* **108**, 1073–1080.

Kim, J., Lee, S. M., Scrinivasan, S. & Chamberlain, C. E. (1995), 'Modelling of proton exchange fuel cell membrane with an empirical equation', *J. Electrochem. Soc.* **142(8)**, 2671–2674.

Koning, C. (2002), Shell Hydrogen: Perspectives and activities towards the hydrogen society, *in* 'IEA fossile fuel workshop'.

Kuhn, H., Andreaus, B., Wokaun, A. & Scherer, G. (2006), 'Electrochemical impedance spectroscopy applied to polymer electrolyte fuel cells with a pseudo reference electrode arrangement', *Electrochimica Acta* **51**, 1622–1628.

Kulikovsky, A. A. (1993), 'Quasi-3D modeling of water transport in polymer electrolyte fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **150(11)**, 1432–1439.

Kulikovsky, A. A. (2001), 'Quasi three-dimensional modelling of the PEM fuel cell: Comparison of the catalyst layers performance', *Fuel Cells* **1(2)**, 162–169.

Kulikovsky, A. A., Divisek, J. & Kornyshev, A. A. (1999), 'Modeling the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cells: dead and active reaction zones', *J. Electrochem. Soc.* **146(11)**, 3981–3991.

Kumar, A. & Reddy, R. G. (2003), 'Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells', *J. Power Sources* **113**, 11–18.

Lamp, P., Tachtler, J., Finkenwirth, O., Mukerjee, S. & Shaffer, S. (2003), 'Development of an auxiliary power unit with solid oxide fuel cells for automotive applications', *Fuel Cells* **3(3)**, 146–152.

Larminie, J. & Dicks, A. (2000), *Fuel cell systems explained*, John Wiley and Sons.

Lasbet, Y., Auvity, B., Castelain, C. & Peerhossaini, H. (2006), 'A chaotic heat-exchanger for PEMFC cooling applications', *J. Power Sources* **156**, 114–118.

Lasia, A. (1999), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications, Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic-Plenum P.

Ljung, L. & Söderström, T. (1987), *Theory and Practice of Recursive Identification*, M.I.T. Press.

Lu, G. Q. & Wang, C. Y. (2004), 'Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell', *J. Power Sources* **134**, 33–44.

Macdonald, J. R. (1987), *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons.

Maggio, G., Recupero, V. & Pino, L. (2001), 'Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach', *J. Power Sources* **101**, 275–286.

Mann, R. F., Amplhett, J. C., Hooper, M. A., Jensen, H. M., Peppley, B. A. & Roberge, P. R. (2000), 'Development and application of a generalised

steady-state alectrochemical model for a PEM fuel cell', *J. Power Sources* **86**, 173–180.

Mason, E. A. & Malinauskas, A. P. (1983), *Gas transport in porous media: the dusty-gas model*, ELSEVIER.

Matlab (2008), Matlab & Simulink, Technical report, Mathworks, http://www.mathworks.com/.

Mattsson, S. E. & Söderlind, G. (1992), A new technique for solving high-index differential equations using dummy derivatives, *in* 'Proceedings of the IEEE Symposium on Computer-Aided Control System Design'.

Mazumder, S. & Cole, J. V. (2003), 'Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells model predictions with liquid water transport', *J. Electrochem. Soc.* **150(11)**, 1510–1517.

McMillan (2007), Flow measurement and control products, Technical report, McMillan Company, www.mcmflow.com.

Mehta, V. & Cooper, J. S. (2003), 'Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing', *J. Power Sources* **114**, 32–53.

Mennola, T., Mikkola, M., Noponen, M., Hottinen, T. & Lund, P. (2002), 'Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack', *J. Power Sources* **112**, 261–272.

Merida, W., Harrington, D. A., Canut, J. M. L. & McLean, G. (2006), 'Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy', *J. Power Sources* **161**, 264–274.

Merida, W. R., McLean, G. & Djilali, N. (2001), 'Non-planar architecture for proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources* **102**, 178–185.

Middelmana, E., Kouta, W., andJ. Lenssenb, B. V. & de Waal, E. (2003), 'Bipolar plates for PEM fuel cells', *J. Power Sources* **118**, 44–46.

Mitchell, M. (1996), *An introduction to genetic algorithms*, M.I.T. Press.

Modelica (2007), Modelica: A unified object-oriented language for physical systems modeling, language specification, version 3.0, Technical report, Modelica Association, www.modelica.org.

MODEL.LA (2001), Reference manual, Technical report, MIT, www.mit.edu/afs/athena/org/m/modella.

Mohamed, I. & Jenkins, N. (2004), 'Proton exchange membrane (PEM) fuel cell stack configuration using genetic algorithms', *J. Power Sources* **131**, 142–146.

Mond, L. & Langer, C. (1889), 'A new form of gas battery', *Proceedings of the Royal Society of London* **46**, 296–304.

Mueller, J. T. & Urban, P. M. (1998), 'Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy', *J. Power Sources* **75**, 139–143.

Mueller, J. T., Urban, P. M. & Hölderich, W. F. (1999), 'Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes', *J. Power Sources* **84**, 157–160.

Nakagawa, N. & Xiu, Y. (2003), 'Performance of a direct methanol fuel cell operated at atmospheric pressure', *J. Power Sources* **118**, 248–255.

Natarajan, D. & Nguyen, T. V. (2001), 'A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors', *J. Electrochem. Soc.* **148(12)**, 1324–1335.

NETL (2008), Toward a hydrogen economy, Technical report, National Energy Technology Laboratory, http://www.netl.doe.gov/KeyIssues/hydrogen.

Newman, J. & Tiedemann, W. (1975), 'Porous-electrode theory with battery applications', *AIChE J.* **21(1)**, 25–41.

Nguyen, P. T., Berning, T. & Djilali, N. (2004), 'Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels', *J. Power Sources* **130**, 149–157.

Nguyen, T. V. & Knobbe, M. W. (2003), 'A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks', *J. Power Sources* **114**, 70–79.

Nguyen, T. V. & White, R. E. (1993), 'A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **140(8)**, 2178–2186.

Nguyen, T. V. & White, R. E. (1998), 'A finite difference procedure for solving coupled, nonlinear elliptic partial differential equations', *Computers & Chemical Engineering* **11(5)**, 543–546.

Nilsson, B. (1989), *Structured Modelling of Chemical Processes - An Object-Oriented Approach*, Department of Automatic Control, Lund Institute of Technology.

Nilsson, B. (1993), Object-Oriented Modeling of Chemical Processes, PhD thesis, Lund Institute of Technology, Lund, Suecia.

North America Aviation, I. (1962), Apollo monthly progress report, Technical report, Space and Information System Division, http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19790077182_1979077182.pdf.

Norton, J. P. (1986), *An Introduction of Identification*, Academy Press.

Nowak, U. (1999), Limex, Technical report, Zuse Institute Berlin, http://www.zib.de/nowak/limex4.html.

Nuvera (2007), Products, Technical report, Nuvera Fuel Cells, www.nuvera.com.

Oedegaard, A. (2006), 'Characterisation of direct methanol fuel cells under near-ambient conditions', *J. Power Sources* **157**, 244–252.

Ogata, K. (1984), *Ingeniera de Control Moderno*, Prentice-Hall Hispanoamericana.

Oha, M. H., Yoon, Y. S. & Park, S. G. (2004), 'The electrical and physical properties of alternative material bipolar plate for PEM fuel cell system', *Electrochimica Acta* **50**, 777–780.

Paganin, V. A., Oliveira, C. F., Ticianelli, E. A., Springer, T. E. & Gonzalez, E. R. (1998), 'Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell', *Electrochimica Acta* **43**, 3761–3766.

Pantelides, C. C. (1988), 'The consistent initialization of differential-algebraic systems', *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* **9(2)**, 213–231.

Pasaogullari, U. & Wang, C. Y. (2002), Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cell using fluent, *in* '2002 Fluent User Group Meeting'.

Passos, R. R., Paganin, V. A. & Ticianelli, E. A. (2006), 'Studies of the performance of PEM fuel cell cathodes with the catalyst layer directly applied on nafion membranes', *Electrochimica Acta* **51**, 5239–5245.

Peng, J., Shin, J. Y. & Song, T. W. (2008), 'Transient response of high temperature PEM fuel cell', *J. Power Sources* **179**, 220–231.

Piela, P. C. (1989), ASCEND: An Object-Oriented Environment for Modeling and Analysis, PhD thesis, Engineering Design Research Center, Carnegie Mellon University, Pittsburg, PA, USA.

Pisani, L., Murgia, G., Valentini, M. & Aguanno, B. D. (2002), 'A new semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources* **108**, 192–203.

Pozio, A., Giorgi, L., Francesco, M. D., Silva, R. F., Presti, R. L. & Danzi, A. (2002), 'Membrane electrode gasket assembly (MEGA) technology for polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources* **112**, 491–496.

Prasanna, M., Ha, H. Y., Cho, E. A., Hong, S. A. & Oh, I. H. (2004), 'Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs', *J. Power Sources* **131**, 147–154.

Promislow, K. & Wetton, B. (2005), 'A simple, mathematical model of thermal coupling in fuel cell stacks', *J. Power Sources* **150**, 129–135.

Pukrushpan, J. T., Stefanopoulou, A. G. & Peng, H. (2004), *Control of Fuel Cell Power Systems: Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design*, Springer.

Qi, Z., He, C. & Kaufman, A. (2002), 'Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode', *J. Power Sources* **111**, 239–247.

Rao, A., Maclay, J. & Samuelsen, S. (2004), 'Efficiency of electrochemical systems', *J. Power Sources* **134**, 181–184.

Rayleigh, L. (1882), 'On a new form of gas battery', *Proceedings of the Cambridge Philosophical Soc.* **4**, 198.

Reggiani, U., Sandrolini, L. & Burbui, G. G. (2007), 'Modelling a PEM fuel cell stack with a nonlinear equivalent circuit', *J. Power Sources* **165**, 224–231.

Renganathan, S., Guo, Q., Sethuraman, V. A., Weidner, J. W. & White, R. E. (2006), 'Polymer electrolyte membrane resistance model', *J. Power Sources* **160**, 386–397.

Rowe, A. & Li, X. (2001), 'Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources* **102**, 82–96.

Rubio, M. A., Agila, W., Hombrados, A. G., González, L., Villanueva, E., Jurado, J. R. & Guinea, D. (2005), On-line estimation of methanol concentration on DMFC based on cumulative current, *in* 'XXVIII Eurosensors'.

Rubio, M. A., Agila, W., Villanueva, E., González, L., Ros, S. & Guinea, D. (2003), Carga electrónica para pilas de combustible, *in* '2° Workshop de la Red de Pilas de Combustible del CSIC'.

Rubio, M. A., Urquia, A. & Dormido, S. (2007), An approach to the calibration of modelica models, *in* '1st International Workshop on Equation-Based Object-Oriented Languages and Tools, Berlín, Alemania'.

Sadli, I., Thounthong, P., Martin, J. P., Raël, S. & Davat, B. (2006), 'Behaviour of a PEMFC supplying a low voltage static converter', *J. Power Sources* **156**, 119–125.

Sammes, N., Bove, R. & Stahl, K. (2004), 'Phosphoric acid fuel cells: fundamentals and applications', *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **8**, 372–378.

Santarelli, M. G., Torchio, M. F. & Cochis, P. (2006), 'Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature', *J. Power Sources* **159**, 824–835.

Santis, M., Schmid, D., Ruge, M., Freunberger, S. & Büchi, F. (2004), 'Modular stack-internal air humidification concept-verification in a 1 kW stack', *Fuel Cells* **4(3)**, 214–218.

Savadogo, O. (2004), 'Emerging membranes for electrochemical systems part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications', *J. Power Sources* **127**, 135–161.

Senn, S. M. & Poulikakos, D. (2004), 'Laminar mixing, heat transfer and pressure drop in tree-like microchannel nets and their application for thermal management in polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources* **130**, 178–191.

Shen, M., Zhang, J. & Scott, K. (2004), 'The general rule of power converted from chemical energy to electrical energy', *Fuel cells* **4(4)**, 388–393.

Shimpalee, S., Beuscher, U. & Zee, J. W. V. (2007), 'Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance', *Electrochimica Acta* **52**, 6748–6754.

SIEMENS (2007), SOFC / Gas turbine hybrid (hybridcycle power system), Technical report, Siemens AG, www.powergeneration.siemens.com/products-solutions-services/products-packages/fuel-cells/sofc-gt-hybrid/.

Skúlason, J. & Bjarnason, H. (2003), Hydrogen developments case of Iceland, *in* 'IEA/OECD Towards Hydrogen'.

Soczka-Guth, T., Baurmeister, J., Frank, G. & Knauf, R. (1999), 'Method for producing a membrane used to operate fuel cells and electrolysers, international patent no. wo99/29763'.

Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K., M.Tignor & Miller, H. (2007), Climate change 2007: The physical science basis, contribution of working group 1 to the fourth assessment, Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.

Springer, T. E. & Raistrick, I. (1989), 'Electrical impedance of a pore wall for the flooded-agglomerate model of porous gas-diffusion electrodes', *J. Electrochem. Soc.* **136(6)**, 1594–1603.

Springer, T. E., Wilson, M. S. & Gottesfeld, S. (1993), 'Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **140(12)**, 3513–3526.

Springer, T. E. & Zawodzinsky, T. A. (1991), 'Polymer electrolyte fuel cell model', *J. Electrochem. Soc.* **138(8)**, 2334–2342.

Squadrito, G., Maggio, G., Passalacqua, E., Lufrano, F. & Patti, A. (1999), 'An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behaviour', *J. Appl. Electrochem.* **29(12)**, 1449–1455.

Srinivasan, S. & Hurwitz, H. D. (1967), 'Theory of a thin film model of porous gas-diffusion electrodes', *Electrochem. Acta* **12**, 495–512.

Standaert, F., Hemmes, K. & Woudstra, N. (1996), 'Analytical fuel cell modeling', *J. Power Sources* **63**, 212–234.

Stephanopoulos, G., Henning, G. & Leone, H. (1990), 'MODEL.LA. A Modeling language for process engineering. Part I. The formal framework. Part II. Multi-facetted modeling of processing systems', *Comput. Chem. Eng.* **14**, 813–869.

Steward, D. V. (1981), *System analysis and management: structure, strategy and design*, Petrocelli Books, Inc.

Stuckman, B., Evans, G. & Mollaghasemi, M. (1991), Comparison of global search methods for design optimization using simulation, *in* 'Proceedings of Winter Simulation Conference'.

Sun, H., Zhang, G., Guo, L. J., Dehua, S. & Liu, H. (2007), 'Effects of humidification temperatures on local current characteristics in a PEM fuel cell', *J. Power Sources* **168**, 400–407.

Tan, J., Chao, Y. J., Li, X. & Zee, J. W. V. (2007), 'Degradation of silicone rubber under compression in a simulated PEM fuel cell environment', *J. Power Sources* **172**, 782–789.

Tawfik, H., Hung, Y. & Mahajan, D. (2007), 'Metal bipolar plates for PEM fuel cell: A review', *J. Power Sources* **163**, 755–767.

Thampan, T., Malhotra, S., Tang, H. & Dattaa, R. (2000), 'Modeling of conductive transport in proton-exchange membranes for fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **147(9)**, 3242–3250.

Um, S. & Wang, C. Y. (2004), 'Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources* **125**, 40–51.

Um, S., Wang, C. Y. & Chen, K. S. (2000), 'Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* **147(12)**, 4485–4493.

Urquia, A. & Dormido, S. (2002*a*), 'Object-oriented design of reusable model libraries of hybrid dynamic systems - Part one: A design methodology, mathematical and computer modelling of dynamical systems', *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems* **9(1)**, 65–90.

Urquia, A. & Dormido, S. (2002*b*), 'Object-oriented design of reusable model libraries of hybrid dynamic systems - Part two: A case study', *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems* **9(1)**, 91–118.

UTC (2007), The PureCell Model 200 power solution, Technical report, United technologies Corp. Power, www.utcpower.com.

van Bussel, R., Koene, F. & Mallant, R. (1998), 'Dynamic model of solid polymer fuel cell water management', *J. Power Sources* **71**, 218–222.

Verbrugge, M. W. & Hill, R. F. (1990), 'Analysis of promising perfluorosulfonic acid membranes for fuel-cell electrolytes', *J. Electrochem. Soc.* **137(12)**, 3770–3777.

Vidakovic, T., Christov, M. & Sundmacher, K. (2005), 'Rate expression for electrochemical oxidation of methanol on a direct methanol fuel cell anode', *J. Electroanalytical Chemistry* **580**, 105–121.

Wagner, N. (2002), 'Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy', *J. Applied Electrochem.* **32**, 859–863.

Wan, C. H. & Zhuang, Q. H. (2007), 'Novel layer wise anode structure with improved CO-tolerance capability for PEM fuel cell', *Electrochimica Acta* **52(12)**, 4111–4123.

Wang, C. Y., Gu, W. B. & Liaw, B. Y. (1998), 'Micro-macroscopic coupled modeling of batteries and fuel cells: Part 1. model development', *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3407–3417.

Wang, L. & Liu, H. (2004), 'Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields', *J. Power Sources* **134**, 185–196.

Wang, Y. & Wang, C. Y. (2006), 'Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes', *Electrochimica Acta* **51**, 3924–3933.

Wang, Z. H., Wang, C. Y. & Chen, K. S. (2001), 'Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources* **94**, 40–50.

Warshay, M. & Prokopius, P. R. (1989), The fuel cell in space: Yesterday, today and tomorrow, Technical report, National Aeronautics and Space Administration, NASA, http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19900002488_1990002488.pdf.

WBG (2005), World bank group progress on renewable energy and energy efficiency: 1990-2004, Technical report, The World Bank Group, http://www.worldbank.org/.

Weber, A. Z., Darling, R. M. & Newman, J. (2004), 'Modeling two-phase behavior in PEFCs', *J. Electrochem. Soc.* **151(10)**, 1715–1727.

West, A. C. & Fuller, T. F. (1996), 'Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies', *J. Applied Electrochem.* **26(6)**, 557–565.

Wöhr, M., Bolwin, K., Schnurnberger, W., Fischer, M., Neubrand, W. & Eigenberger, G. (1998), 'Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation', *International J. of Hydrogen Energy* **23(3)**, 213–218.

Wilde, P. M., Mändle, M., Murata, M. & Berg, N. (2004), 'Structural and physical properties of GDL and GDL/BPP combinations and their influence on PEMFC performance', *Fuel Cells* **4(3)**, 180–184.

Wilson, M. S. & Gottesfeld, S. (1992), 'Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes', *J. Appl. Electrochem.* **22**, 1.

Wright, C. A. & Thompson, C. (1889), 'Note on the development of voltaic electricity by atmospheric oxidation of combustible gases and other substances', *Proceedings of the Royal Society of London* **46**, 372–376.

Yan, Q., Toghiani, H. & Causey, H. (2006), 'Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes', *J. Power Sources* **161**, 492–502.

Yang, H. & Zhao, T. S. (2005), 'Effect of anode flow field design on the performance of liquid feed direct methanol fuel cells', *Electrochimica Acta* **50**, 3243–3252.

Yang, T., Shi, P. & Du, C. (2006), 'Study on self-humidified PEMFC with reactant circulation', *Electrochimica Acta* **51(26)**, 5618–5625.

Yang, Y. P., Wang, F. C., Chang, H. P., Ma, Y. W. & Weng, B. J. (2007), 'Low power proton exchange membrane fuel cell system identification and adaptive control', *J. Power Sources* **164**, 761–771.

Yi, J. S. & Nguyen, T. V. (1999), 'Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors', *J. Electrochem. Soc.* **146(1)**, 34–45.

Yu, X., Zhou, B. & Sobiesiak, A. (2005), 'Water and thermal management for Ballard PEM fuel cell stack', *J. Power Sources* **147**, 184–195.

Yuan, X., Sun, J. C., Blanco, M., Wang, H., Zhang, J. & Wilkinson, D. P. (2006), 'AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part I: Stack impedance', *J. Power Sources* **161**, 920–928.

Zawodzinski, T. A., Neeman, M., Sillerud, L. . & Cottesfeld, S. (1991), 'Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes', *J. Phys. Chem.* **95(15)**, 60–40.

Zhou, T. & Liu, H. (2001), 'A general three-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells', *Int. J. Transp. Phenom.* **3**, 177–198.

Zhukovsky, K. & Pozio, A. (2004), 'Maximum current limitations of the PEM fuel cell with serpentine gas supply channels', *J. Power Sources* **130**, 95–105.

A

Tabla de símbolos

Símbolo	Descripción	Unidades
A_{act}	Superficie activa de la capa catalítica	m^2
$a_{act}i_0$	Superficie específica activa y corriente de intercambio	$A{\cdot}m^{-2}$
b_T	Pendiente de Tafel	V
b_N	Pendiente de defecto de masa	V
C_{dl}	Capacidad de doble capa	F
C_e	Número de electrones en cada culombio	C^{-1}
C_g	Concentración en la capa activa del cátodo	$mol{\cdot}m^{-3}$
D_{H_2O}	Coeficiente de difusión de agua líquida	$m^2{\cdot}s^{-1}$
D_{ij}	Coeficiente de difusión binaria de las especies i y j	$m^2{\cdot}s^{-1}$
D_{ij_0}	Coeficiente de difusión binaria de referencia para especies i y j	$m^2{\cdot}s^{-1}$
D_{ik}	Coeficiente de difusión Knudsen para la especie i	$m^2{\cdot}s^{-1}$
d_a^{act}	Espesor total de la capa difusora	μm
d_a^{mem}	Espesor total de la membrana	μm
E_{oc}	Tensión en circuito abierto	V

E_{ref}	Tensión de referencia electroquímica	V
F	Constante de Faraday	96.485 C·mol^{-1}
G	Entalpía libre de Gibbs del sistema	J
$\bar{g}_f$	Energía molar libre de Gibbs	J·mol^{-1}
H	Entalpía del sistema	J
$\bar{h}_f$	Energía molar de formación	J·mol^{-1}
I_m	Magnitud de la corriente eléctrica	A
i_0	Corriente de intercambio	A
i_0^{ref}	Corriente de intercambio de referencia	A
i_n	Corriente de interna	A
J_e	Corriente electrónica	A·m^{-2}
$J^l_{H_2ODRAG}$	Flujo de agua líquida debida al arrastre electro-osmótico	mol·m^{-2}·s^{-1}
J_p	Flujo protónico	A·m^{-2}
J_l	Corriente límite (compacta)	A·m^{-2}
J_{lim}	Corriente límite (extendida)	A·m^{-2}
J_i^k	Flujo de la especie i en fase k	mol·m^{-2}·s^{-1}
J_ik	Flujo de difusión Knudsen de la especie i	mol·m^{-2}·s^{-1}
j	Unidad imaginaria	
k_p	Conductividad protónica	S·m^{-1}
L_v	Entalpía molar de evaporación	J·mol^{-1}
L_{SO_3}	Relación de grupos -SO_3 en el electrolito	Adimensional
M_j	Masa molar de la especie j	Kg·mol^{-1}
M_m	Masa molar del electrolito	Kg·mol^{-1}
N	Longitud del ciclo	bit
N_A	Constante de Avogadro	6.0221415 ·mol^{-1}
n_{drag}	Coeficiente de arrastre electro-osmótico	Adimensional
n	Número de electrones	Adimensional
$p^{sat}_{H_2O}$	Presión de saturación del agua	Pa
$p^o_{O_2}$	Presión parcial de oxígeno de referencia	Pa
p_i	Presión parcial de la especie i	Pa

p_c^{ref}	Presión total de referencia	Pa
R	Constante de los gases ideales	8.31447 J·mol^{-1}·K^{-1}
R_d	Resistencia de difusión	Ω
R_m	Resistencia de membrana	Ω
R_p	Resistencia de transferencia de carga	Ω
r_p	Radio medio de poro	m
S	Entropía del sistema	J
S	Área activa	m^2
S_a	Superficie de electrodo	cm^2
s	Variable de transformada de Laplace	
$\bar{s}$	Entropía molar	J·mol^{-1}
T	Temperatura	K
T_0^{sat}	Temperatura de saturación del agua	K
T^{ref}	Temperatura de referencia	K
T_{sw}	Periodo de la señal	s·bit^{-1}
t	Tiempo	s
V_m	Magnitud del voltaje	V
V_T	Voltaje térmico	V
V_s	Voltaje del sólido	V
V_e	Voltaje del electrolito	V
x	Coordenada espacial	
y	Coordenada espacial	
Z	Impedancia	Ω
Z_{CPE}	Impedancia de elementos de fase constante	Ω
z_e	Numero de electrones	Adimensional
Z_W	Impedancia de Warburg	Ω
z	Coordenada espacial	

Símbolos griegos

Símbolo	Descripción	Unidades
α	Amplitud de la señal	V
α_a	Coeficiente de transferencia de carga del ánodo	Adimensional
α_c	Coeficiente de transferencia de carga del cátodo	Adimensional
α_v	Superficie específica de condensación	$m\cdot^2 m^{-3}$
β	Coeficiente de transferencia del material	$m\cdot s^{-1}$
χ_{H_2O}	Carga de agua	$g\cdot\ cm^{-2}$
χ_s	Carga de agua en fase líquida	$Kg_{H_2O}\cdot Kg^{-1}_{solido}$
χ_s^{max}	Carga de agua en fase líquida máxima en el material poroso	$Kg_{H_2O}\cdot Kg^{-1}_{solido}$
δ	Espesor del material	m
ϵ_g	Porcentaje de volumen de poro libre	Adimensional
ϵ_m	Porcentaje de volumen de electrolito	Adimensional
ϵ_{g_0}	Porcentaje de volumen de poro libre en ausencia de agua	Adimensional
θ	Fase	rad
η_a	Sobrepotencial anódico	V
η_c	Sobrepotencial catódico	V
η_m	Sobrepotencial de la membrana	V
η_{max}	Eficiencia máxima	Adimensional
η_D	Sobrepotencial sólido-electrolito	V
$\rho^l_{H_2O}$	Densidad del agua líquida	$Kg\cdot m^{-3}$
ρ_m	Densidad del electrolito	$Kg\cdot m^{-3}$
ρ_s	Densidad del sólido	$Kg\cdot m^{-3}$
σ_s	Conductividad del sólido	$S\cdot m^{-1}$
τ	Tortuosidad del medio	Adimensional
τ_d	Constante de tiempo de difusión	s
ω	Frecuencia	$rad\cdot s^{-1}$)

B

Librería *FuelCell*Lib

En este apéndice se muestra la documentación de la librería *FuelCell*Lib tal como ha sido generada por Dymola, incluyendo la descripción de la estructura jerárquica de la librería, así como los parámetros, las variables y las ecuaciones de cada modelo.

Cada modelo de la librería *FuelCell*Lib tiene documentación asociada: documentos HTML embebidos en sentencias annotation, que forman parte de la definición de cada modelo. Con el fin de evitar que la extensión de este apéndice fuera excesiva, no se muestra la documentación incluida en cada modelo de la librería, la cual puede consultarse en el CD-ROM que acompaña al texto de la tesis.

FuelCellLib

Information

*FuelCell*Lib - Modeling of Fuel cells

Release 2.0 (June, 2007)

Author
Miguel Angel Rubio
Departamento de Informática y Automática, UNED
email: marubio@dia.uned.es,

Package Content

Name	Description
Basics	
casestudies	
Electrical	
Gas_Functions	
Layer1D	
Units	

HTML-documentation generated by Dymola Sat Apr 19 21:12:06 2008.

FuelCellLib.Basics

Package Content

Name	Description
col_cat	
col_cat_gas	
col_mem	
exac	
Gas_Terminal	
Loads	
terminal	
tp_act	
tp_dif	
tp_mem	
vc_act	
vc_dif	
vc_mem	

FuelCellLib.Basics.col_cat

Parameters

Type	Name	Default	Description
Pressure	P	100000	Boundary condition of oxygen pressure in the cathode diffusor [Pa]
Pressure	PWG	100	Boundary condition of steam waterpressure in the cathode diffusor [Pa]
W_load	XS	0.002	Boundary condition of water load in the cathode diffusor [KgH20/Kgsolid]
Temp_K	T		Temperature of fuelcell [K]
Voltage	Eref		Theoretical thermodynamic open circuit voltage [V]
Pressure	pH2	100000	Pressure of hydrogen in anode [Pa]

Connectors

Type	Name	Description
exac	exa1	
terminal	exa2	

Modelica definition

```
model col_cat

  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";
  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  parameter SI.Pressure P=100000
    "Boundary condition of oxygen pressure in the cathode diffusor";
  parameter SI.Pressure PWG=100
    "Boundary condition of steam water pressure in the cathode diffusor";
  parameter Units.Wload XS=0.002
    "Boundary condition of water load in the cathode diffusor";
  outer parameter SI.Temp_K T "Temperature of fuelcell";
  outer parameter SI.Voltage Eref
    "Theoretical thermodynamic open circuit voltage";
  outer parameter SI.Pressure pH2=100000 "Pressure of hydrogen in anode";

  outer SI.Voltage Eoc;
  //thermodynamic open circuit voltage

  exac exa1;
  terminal exa2;
equation

  exa1.vs = exa2.v;
  exa1.je = exa2.i;

  exa1.p = P;
  exa1.pwg = PWG;
  //exa1.jwg = 0;
  exa1.Xs = XS;
  //exa1.jwl = 0;

  //***********************OPEN CIRCUIT VOLTAGE DEFINITION
  //Eoc = Eref;
  //No temperature dependence and pressure
  //of reactants in open circuit voltage

  Eoc = Eref - (0.9e-3*(T - 298)) + (R*T/(2*F))*ln((pH2/100000)*((exa1.p/100000)
     ^(0.5))/(exa1.pwg/100000));
  //Temperature and pressure of reactants
  //effect in  thermodynamic open circuit voltage
  //(D.M.Benardi, M.W.Verbrugge, J.Electrochem.Soc.139(9),1992

//Eoc = Eref + (R*T/(2*F))*ln((pH2/100000)*((exa1.p/100000)^(0.5))/(exa1.pwg/100000)),
  //effect in  thermodynamic open circuit voltage
  //(J. Larminie and A. Dicks, 2000, Fuel cell systems explained, John Wiley and Sons

  //*****************************************************

  exa1.vs = Eoc + exa1.ve;

end col_cat;
```

FuelCellLib.Basics.col_cat_gas

Parameters

Type	Name	Default	Description
Pressure	P	100000	Boundary condition of oxygen pressure in the cathode diffusor [Pa]
Pressure	PWG	100000	Boundary condition of steam water pressure in the cathode diffusor [Pa]
Wload	XS	0.00212	Boundary condition of water load in the cathode diffusor [KgH2O/Kgsolid]
Temp_K	T		Temperature of fuelcell [K]
Voltage	Eref		Theoretical thermodynamic open circuit voltage [V]
Pressure	pH2	100000	Pressure of hydrogen in anode [Pa]

Connectors

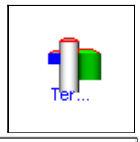
Type	Name	Description
exac	exa1	
terminal	exa2	
Gas_Terminal	exa3	

Modelica definition

```
model col_cat_gas

  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";
  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  parameter SI.Pressure P=100000
    "Boundary condition of oxygen pressure in the cathode diffusor";
  parameter SI.Pressure PWG=100000
    "Boundary condition of steam water pressure in the cathode diffusor";
  parameter Units.Wload XS=0.00212
    "Boundary condition of water load in the cathode diffusor";
  outer parameter SI.Temp_K T "Temperature of fuelcell";
  outer parameter SI.Voltage Eref
    "Theoretical thermodynamic open circuit voltage";
  outer parameter SI.Pressure pH2=100000 "Pressure of hydrogen in anode";

  outer SI.Voltage Eoc;
  //thermodynamic open circuit voltage

  exac exa1;
  terminal exa2;
  Gas_Terminal exa3;
equation

  exa1.vs = exa2.v;
  exa1.je = exa2.i;
  exa1.p = exa3.p;
  exa1.j = exa3.j;
```

```
  exa1.pwg = PWG;
  //exa1.jwg = 0;
  //exa1.Xs = XS;
  exa1.jwl = 0;

  //***********************OPEN CIRCUIT VOLTAGE DEFINITION
  //Eoc = Eref;
  //No temperature dependence and pressure
  //of reactants in open circuit voltage

  Eoc = Eref - (0.9e-3*(T - 298)) + (R*T/(2*F))*ln((pH2/100000)*((exa1.p/100000)
     ^(0.5))/(exa1.pwg/100000));
  //Temperature and pressure of reactants
  //effect in  thermodynamic open circuit voltage
  //(D.M.Benardi, M.W.Verbrugge, J.Electrochem.Soc.139(9),1992

//Eoc = Eref + (R*T/(2*F))*ln((pH2/100000)*((exa1.p/100000)^(0.5))/(exa1.pwg/100000)),
  //effect in  thermodynamic open circuit voltage
  //(J. Larminie and A. Dicks, 2000, Fuel cell systems explained, John Wiley and Sons

  //*******************************************************

  exa1.vs = Eoc + exa1.ve;

end col_cat_gas;
```

FuelCellLib.Basics.col_mem



Parameters

Type	Name	Default	Description
Pressure	P	1	Boundary condition of oxygen pressure in the anode side of membrane [Pa]
Pressure	PWG	100	Boundary condition of steam water pressure in the anode side of membrane [Pa]
Wload	XS	0.00212	Boundary condition of water load in the anode side of membrane [KgH2O/Kgsolid]

Connectors

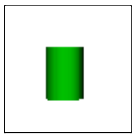
Type	Name	Description
exac	exa1	
terminal	exa2	

Modelica definition

```
model col_mem
  parameter SI.Pressure P=1
    "Boundary condition of oxygen pressure in the anode side of membrane";
  parameter SI.Pressure PWG=100
```

```
    "Boundary condition of steam water pressure in the anode side of membrane";
  parameter Units.Wload XS=0.00212
    "Boundary condition of water load in the anode side of membrane";

  exac exa1;
  terminal exa2;
equation

  exa1.vs = exa2.v;

  exa1.p = P;
  exa1.pwg = PWG;
  //exa1.jwg = 0;
  exa1.vs = 0;
  //BOUNDARY CONDITION OF SOLID VOLTAGE
  exa1.Xs = XS;
  //exa1.jwl = 0;
  exa1.ve = 0;
  //BOUNDARY CONDITION OF ELECTROLYTE VOLTAGE

end col_mem;
```

FuelCellLib.Basics.exac



Contents

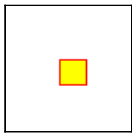
Type	Name	Description
Pressure	p	Oxygen pressure [Pa]
Pressure	pwg	H2O steam phase pressure [Pa]
Voltage	vs	electric potencial in the solid [V]
Voltage	ve	electric potencial in the membrane [V]
Wload	Xs	liquid water loading [KgH2O/Kgsolid]
flow molarF	j	oxygen molar flux [mol/m-2s-1]
flow molarF	jp	protonic flux density [mol/m-2s-1]
flow molarF	jwg	steam water molar flux [mol/m-2s-1]
flow Current	je	electronic current density [A]
flow molarF	jwl	liquid water flux [mol/m-2s-1]

Modelica definition

```
connector exac
  SI.Pressure p(start=100000) "Oxygen pressure";
  SI.Pressure pwg(start=100) "H2O steam phase pressure";
  SI.Voltage vs(start=0.8) "electric potencial in the solid";
  SI.Voltage ve "electric potencial in the membrane";
  Units.Wload Xs(start=0.002) "liquid water loading";
  flow Units.molarF j "oxygen molar flux";
  flow Units.molarF jp "protonic flux density";
```

```
  flow Units.molarF jwg "steam water molar flux";
  flow SI.Current je "electronic current density";
  flow Units.molarF jwl "liquid water flux";
end exac;
```

FuelCellLib.Basics.Gas_Terminal



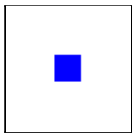
Contents

Type	Name	Description
Pressure	p	Electric voltage [Pa]
flow molarF	j	Electric current [mol/m-2s-1]

Modelica definition

```
connector Gas_Terminal
   SI.Pressure p "Electric voltage";
  flow Units.molarF j "Electric current";
end Gas_Terminal;
```

FuelCellLib.Basics.terminal



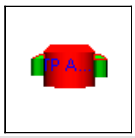
Contents

Type	Name	Description
Voltage	v	Electric voltage [V]
flow Current	i	Electric current [A]

Modelica definition

```
connector terminal

  SI.Voltage v "Electric voltage";
  flow SI.Current i "Electric current";

end terminal;
```

FuelCellLib.Basics.tp_act



Parameters

Type	Name	Default	Description
factor	tau		Tortuosity
volpore	Es		Volumetric fraction of the solid

volpore	Ee		Volumetric fraction of the electrolyte
Length	da		Thickness of transport phenomena [m]
Temp_K	T		Operation temperature [K]
DiffusionCoefficient	Dwl		Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase [m2/s]
Conductivity	ks		Electrical conducivity of the solid [S/m]
Density	rom		Density of the electrolyte [kg/m3]
Density	ros		Density of the solid [kg/m3]
Conductivity	kpo		Constant protonic conducivity of the electrolyte [S/m]
Density	roh2ol		Density of water [kg/m3]
Pressure	posat		Reference Saturation pressure [Pa]
Temp_K	Tosat		Reference Saturation temperature [K]
DiffusionCoefficient	D1co		Constant Knudsen diffusion coefficient for oxygen [m2/s]
DiffusionCoefficient	D2co		Constant Knudsen diffusion coefficient for steam water [m2/s]
Length	rp		Pore size of porous media [m]
DiffusionCoefficient	D12o		Constant binary diffusion coefficient [m2/s]
Pressure	pAref		Reference pressure to measure the binary diffusion coefficient [Pa]
Temp_K	Tref		Reference temperature to measure the binary diffusion coefficient [K]
MolarMass	Mm		Molecular mass of the membrane [kg/mol]
factor	ModHyp2		Knudsen diffusion pore size dependence(0:Off,1:On)
factor	ModHyp3		Electro-Osmotic drag effect(0:Off,1:On)
factor	ModHyp4		Electrolyte conductivity dependence(0:Off,1:On)

Connectors

Type	Name	Description
exac	exa1	
exac	exa2	

Modelica definition

```
model tp_act

  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  parameter Units.factor tau "Tortuosity";
  parameter Units.volpore Es "Volumetric fraction of the solid";
  parameter Units.volpore Ee "Volumetric fraction of the electrolyte";
  parameter SI.Length da "Thickness of transport phenomena";
```

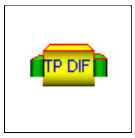
```
  parameter SI.Temp_K T "Operation temperature";
  parameter SI.DiffusionCoefficient Dwl
    "Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase";
  parameter SI.Conductivity ks "Electrical conducivity of the solid";
  parameter SI.Density rom "Density of the electrolyte";
  parameter SI.Density ros "Density of the solid";
  parameter SI.Conductivity kpo
    "Constant protonic conducivity of the electrolyte";
  parameter SI.Density roh2ol "Density of water";
  parameter SI.Pressure posat "Reference Saturation pressure";
  parameter SI.Temp_K Tosat "Reference Saturation temperature";
  parameter SI.DiffusionCoefficient D1co
    "Constant Knudsen diffusion coefficient for oxygen";
  parameter SI.DiffusionCoefficient D2co
    "Constant Knudsen diffusion coefficient for steam water";
  parameter SI.Length rp "Pore size of porous media";
  parameter SI.DiffusionCoefficient D12o
    "Constant binary diffusion coefficient";
  parameter SI.Pressure pAref
    "Reference pressure to measure the binary diffusion coefficient";
  parameter SI.Temp_K Tref
    "Reference temperature to measure the binary diffusion coefficient";
  parameter SI.MolarMass Mm "Molecular mass of the membrane";

  parameter Units.factor ModHyp2
    "Knudsen diffusion pore size dependence(0:Off,1:On)";
  parameter Units.factor ModHyp3 "Electro-Osmotic drag effect(0:Off,1:On)";
  parameter Units.factor ModHyp4
    "Electrolyte conductivity dependence(0:Off,1:On)";

  Units.factor LSO3 "Water content of electrolyte";
  SI.DiffusionCoefficient D1 "Knudsen diffusion coefficient for oxygen";
  SI.DiffusionCoefficient D2 "Knudsen diffusion coefficient for steam water";
  SI.DiffusionCoefficient D12
    "Binary diffusion coefficient with Bruggemann correction";
  Units.volpore Xs_ "Transported water load";
  SI.Pressure p_ "Transported oxygen pressure";
  SI.Pressure ph2o_ "Transported steam water pressure";
  SI.Pressure pA "Total pressure";
  Units.Wload Xsmax "Maximum water load";
  Units.volpore Ega "Free diffusion porosity";
  Units.volpore Ego "Free diffusion porosity without water";
  Units.factor ndrag "Electro-osmotic drag coefficient";
  SI.Conductivity kp "Protonic conducivity of the electrolyte";

  exac exa1;
  exac exa2;
equation

  exa1.j = -exa2.j;

  exa1.jwg = -exa2.jwg;

  exa1.jwl = -exa2.jwl;

  exa1.je = -exa2.je;

  exa1.jp = -exa2.jp;
```

```
//The value of this variable is equal to the value this variable in the connector wh
Xs_ = if exa1.jwl > 0 then exa1.Xs else exa2.Xs;
p_ = if exa1.j > 0 then exa1.p else exa2.p;
ph2o_ = if exa1.jwg > 0 then exa1.pwg else exa2.pwg;
pA = p_ + ph2o_;

//The value of this variable is equal to the average value these variable in the conn
//Xs_ = (exa1.Xs+exa2.Xs)/2;
//p_ =  (exa1.p-exa2.p)/2;
//ph2o_ =(exa1.pwg+exa2.pwg)/2;
//pA = p_ + ph2o_;

//_____________________________________________________________PORE EQUATIONS
Ega = Ego*(1 - (Xs_/Xsmax));
Xsmax = (roh2ol/((ros*Es) + (rom*Ee)))*(1 - Es - Ee)/Es;
Es = 1 - Ego - Ee;
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________BINARY DIFFUSION COEFFICIENT EQUATIONS
D12 = D12o*(pA/pAref)*(T/Tref)^1.5;
//A.A.Kulikovsky, Fuel Cells 2001,1(2)
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________KNUDSEN DIFFUSION COEFFICIENT EQUATIONS
//*****************************************************************
//HYP2------>Case 1:  No Pore size dependence
//*****************************************************************
if not ModHyp2 == 1 then
  D1 = D1co;
  D2 = D2co;
end if;
//*****************************************************************

//*****************************************************************
//HYP2------>Case 2:  Pore size dependence
//*****************************************************************
if ModHyp2 == 1 then
  D1 = (4/3)*rp*sqrt(2*R*T/(3.1416*0.016));
  D2 = (4/3)*rp*sqrt(2*R*T/(3.1416*0.018));
end if;
//*****************************************************************
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________STEFAN-MAXWELL EQUATIONS
((Ega/(tau)^2)*(exa2.p - exa1.p)/da) = -((R*T)/(D12*pA*Es/tau))*((exa1.j*
  ph2o_) - (exa1.jwg*p_)) - (R*T)*exa1.j/(D1);
((Es/(tau)^2)*(exa2.pwg - exa1.pwg)/da) = -((R*T)/(D12*pA*Es/tau))*(-(exa1.j*
  ph2o_) + (exa1.jwg*p_)) - (R*T)*exa1.jwg/(D2);
//_____________________________________________________________________________
```

```
//
//
//
//_____________________________PROTONIC AND ELECTRONIC TRANSPORT EQUATIONS
exa1.jp = -kp*Ee*(exa2.ve - exa1.ve)/da;

exa1.je = ks*(exa2.vs - exa1.vs)/da;
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________ELECTROLYTE WATER LOAD EQUATIONS
//LSO3 = Xs_/((rom/Mm) - (0.0126*Xs_));
//T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
LSO3 = 14;
//Measured value of Lambda=14 with saturated water vapor at 30°C
//T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_________________________________ELECTRO-OSMOTIC DRAG COEFFICIENT EQUATIONS
//**************Springer electro-osmotic drag coefficient
ndrag = 2.5*LSO3*Ee/22;
//T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
//**************Dutta electro-osmotic drag coefficient
//ndrag=(0.0029*LSO3^2)+(0.05*LSO3)-(3.4e-19);
//S.Dutta, S.Shimpalee,J.Appl.Electrochem.(2000), 30(2)
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________LIQUID WATER TRANSPORT EQUATIONS
//*******************************************************************
//HYP3------>Case 1:  No Electro-Osmotic Drag effect
//*******************************************************************
if not ModHyp3 == 1 then
  exa1.jwl = -((rom/massh2o)*Dwl*(exa2.Xs - exa1.Xs)/da);
end if;
//*******************************************************************

//*******************************************************************
//HYP3------>Case 2:  Electro-Osmotic Drag effect
//*******************************************************************
if ModHyp3 == 1 then
  exa1.jwl = -((rom/massh2o)*Dwl*(exa2.Xs - exa1.Xs)/da) + ndrag*(exa1.jp/F);
end if;
//*******************************************************************
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________ELECTROLYTE CONDUCTIVITY EQUATIONS
//*******************************************************************
//HYP4------>Case 1:  Constant electrolyte conductivity
```

```
  //*******************************************************************
  if not ModHyp4 == 1 then
    kp = kpo;
  end if;
  //*******************************************************************

  //*******************************************************************
  //HYP4------>Case 2:  No constant electrolyte conductivity
  //*******************************************************************
  if ModHyp4 == 1 then
    kp = exp(1268*((1/303) - (1/(273 + T))))*((0.005139*LSO3) - 0.00326);
    //T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
  end if;
  //*******************************************************************
  //___________________________________________________________________________
  //
  //
  //
end tp_act;
```

FuelCellLib.Basics.tp_dif



Parameters

Type	Name	Default	Description
factor	tau		Tortuosity
volpore	Es		Volumetric fraction of solid
Length	da		Thickness of transport phenomena [m]
Temp_K	T		Operation temperature of active layer [K]
DiffusionCoefficient	Dwl		Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase [m2/s]
Conductivity	ks		Electrical conducivity of the solid [S/m]
Conductivity	kp		Constant protonic conducivity of the electrolyte [S/m]
Density	ros		Density of the solid [kg/m3]
Density	roh2ol		Density of water [kg/m3]
DiffusionCoefficient	D1co		Constant Knudsen diffusion coefficient for oxygen [m2/s]
DiffusionCoefficient	D2co		Constant Knudsen diffusion coefficient for steam water [m2/s]
Length	rp		Pore size of porous media [m]
DiffusionCoefficient	D12o		Constant binary diffusion coefficient [m2/s]
Pressure	pAref		Reference pressure to measure the binary diffusion coefficient [Pa]
Temp_K	Tref		Reference temperature to measure the binary diffusion coefficient [K]
factor	ModHyp2		Knudsen diffusion pore size dependence(0:Off,1:On)

Connectors

Type	Name	Description
exac	exa1	
exac	exa2	

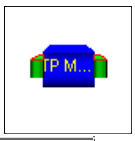
Modelica definition

```
model tp_dif

  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  parameter Units.factor tau "Tortuosity";
  parameter Units.volpore Es "Volumetric fraction of solid";
  parameter SI.Length da "Thickness of transport phenomena";
  parameter SI.Temp_K T "Operation temperature of active layer";
  parameter SI.DiffusionCoefficient Dwl
    "Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase";
  parameter SI.Conductivity ks "Electrical conducivity of the solid";
  parameter SI.Conductivity kp
    "Constant protonic conducivity of the electrolyte";
  parameter SI.Density ros "Density of the solid";
```

```
  parameter SI.Density roh2ol "Density of water";
  parameter SI.DiffusionCoefficient D1co
    "Constant Knudsen diffusion coefficient for oxygen";
  parameter SI.DiffusionCoefficient D2co
    "Constant Knudsen diffusion coefficient for steam water";
  parameter SI.Length rp "Pore size of porous media";
  parameter SI.DiffusionCoefficient D12o
    "Constant binary diffusion coefficient";
  parameter SI.Pressure pAref
    "Reference pressure to measure the binary diffusion coefficient";
  parameter SI.Temp_K Tref
    "Reference temperature to measure the binary diffusion coefficient";

  parameter Units.factor ModHyp2
    "Knudsen diffusion pore size dependence(0:Off,1:On)";

  SI.DiffusionCoefficient D1 "Knudsen diffusion coefficient for oxygen";
  SI.DiffusionCoefficient D2 "Knudsen diffusion coefficient for steam water";
  SI.DiffusionCoefficient D12 "Binary diffusion coefficient";
  Units.volpore Xs_ "Transported water load";
  SI.Pressure p_ "Transported oxygen pressure";
  SI.Pressure ph2o_ "Transported steam water pressure";
  SI.Pressure pA "Total pressure";
  Units.Wload Xsmax "Maximum water load";
  Units.volpore Ega "Free diffusion porosity";
  Units.volpore Ego "Free diffusion porosity without water";

  exac exa1;
  exac exa2;
equation

  exa1.j = -exa2.j;
  exa1.jwg = -exa2.jwg;
  exa1.jwl = -exa2.jwl;
  exa1.je = -exa2.je;
  exa1.jp = -exa2.jp;

  exa1.jp = -kp*(exa2.ve - exa1.ve)/da;

  //The value of this variable is equal to the value this variable in the connector wh
  Xs_ = if exa1.jwl > 0 then exa1.Xs else exa2.Xs;
  p_ = if exa1.j > 0 then exa1.p else exa2.p;
  ph2o_ = if exa1.jwg > 0 then exa1.pwg else exa2.pwg;
  pA = p_ + ph2o_;

  //The value of this variable is equal to the average value these variable in the con
  //Xs_ = (exa1.Xs+exa2.Xs)/2;
  //p_ = (exa1.p+exa2.p)/2;
  //ph2o_ = (exa1.pwg+exa2.pwg)/2;
  //pA = p_ + ph2o_;

  //_____________________________________________________PORE EQUATIONS
  Ega = Ego*(1 - (Xs_/Xsmax));
  Xsmax = (roh2ol/ros)*(1 - Es)/Es;
  Es = 1 - Ego;
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
```

```
  //
  //_____________________________________BINARY DIFFUSION COEFFICIENT EQUATIONS
  D12 = D12o*(pA/pAref)*(T/Tref)^1.5;
  //A.A.Kulikovsky, Fuel Cells 2001,1(2)
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________KNUDSEN DIFFUSION COEFFICIENT EQUATIONS
  //*******************************************************************
  //HYP2------>Case 1  No Pore size dependence
  //*******************************************************************
  if not ModHyp2 == 1 then
    D1 = D1co;
    D2 = D2co;
  end if;
  //*******************************************************************

  //*******************************************************************
  //HYP2------>Case 2  Pore size dependence
  //*******************************************************************
  if ModHyp2 == 1 then
    D1 = (4/3)*rp*sqrt(2*R*T/(3.1416*0.016));
    D2 = (4/3)*rp*sqrt(2*R*T/(3.1416*0.018));
  end if;
  //*******************************************************************
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________________STEFAN-MAXWELL EQUATIONS
  ((Ega/(tau)^2)*(exa2.p - exa1.p)/da) = -((R*T)/(D12*pA*Es/tau))*((exa1.j*
    ph2o_) - (exa1.jwg*p_)) - (R*T)*exa1.j/(D1);
  ((Es/(tau)^2)*(exa2.pwg - exa1.pwg)/da) = -((R*T)/(D12*pA*Es/tau))*(-(exa1.j*
    ph2o_) + (exa1.jwg*p_)) - (R*T)*exa1.jwg/(D2);
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________LIQUID WATER TRANSPORT EQUATIONS
  exa1.jwl = -((ros/massh2o)*Dwl*(exa2.Xs - exa1.Xs)/da);
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________ELECTRONIC TRANSPORT EQUATIONS
  exa1.je = ks*(exa2.vs - exa1.vs)/da;
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
end tp_dif;
```

FuelCellLib.Basics.tp_mem



Parameters

Type	Name	Default	Description
factor	tau		Tortuosity
volpore	Ee		Volumetric fraction of electrolyte
Length	da		Thickness of transport phenomena [m]
Temp_K	T		Operation temperature of active layer [K]
DiffusionCoefficient	D2		Constant Fick diffusion coefficient for steam water [m2/s]
DiffusionCoefficient	Dwl		Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase [m2/s]
Conductivity	ks		Electrical conducivity of the solid [S/m]
Density	rom		Density of the electrolyte [kg/m3]
Conductivity	kpo		Constant protonic conducivity of the electrolyte [S/m]
Density	roh2ol		Density of water [kg/m3]
Pressure	posat		Reference Saturation pressure [Pa]
Temp_K	Tosat		Reference Saturation temperature [K]
MolarMass	Mm		Molar mass of the electrolyte [kg/mol]
factor	ModHyp3		Electro-Osmotic drag effect(0:Off,1:On)
factor	ModHyp4		Electrolyte conductivity dependence(0:Off,1:On)

Connectors

Type	Name	Description
exac	exa1	
exac	exa2	

Modelica definition

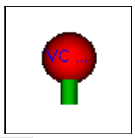
```
model tp_mem

  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  parameter Units.factor tau "Tortuosity";
  parameter Units.volpore Ee "Volumetric fraction of electrolyte";
  parameter SI.Length da "Thickness of transport phenomena";
  parameter SI.Temp_K T "Operation temperature of active layer";
  parameter SI.DiffusionCoefficient D2
    "Constant Fick diffusion coefficient for steam water";
  parameter SI.DiffusionCoefficient Dwl
    "Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase";
  parameter SI.Conductivity ks "Electrical conducivity of the solid";
  parameter SI.Density rom "Density of the electrolyte";
```

```
  parameter SI.Conductivity kpo
    "Constant protonic conducivity of the electrolyte";
  parameter SI.Density roh2ol "Density of water";
  parameter SI.Pressure posat "Reference Saturation pressure";
  parameter SI.Temp_K Tosat "Reference Saturation temperature";
  parameter SI.MolarMass Mm "Molar mass of the electrolyte";

  Units.volpore Xs_ "Transported water load";
  SI.Pressure p_ "Transported oxygen pressure";
  SI.Pressure ph2o_ "Transported steam water pressure";
  Units.Wload Xsmax "Maximum water load";
  Units.volpore Ega "Free diffusion porosity";
  Units.volpore Ego "Free diffusion porosity without water";
  Units.factor ndrag "Electro-osmotic drag coefficient";
  SI.Conductivity kp "Protonic conducivity of the electrolyte";
  Units.factor LSO3 "Water load in electrolyte";

  parameter Units.factor ModHyp3 "Electro-Osmotic drag effect(0:Off,1:On)";
  parameter Units.factor ModHyp4
    "Electrolyte conductivity dependence(0:Off,1:On)";

  exac exa1;
  exac exa2;
equation

  exa1.j = -exa2.j;
  exa1.j = 0;

  exa1.jwg = -exa2.jwg;

  exa1.jwl = -exa2.jwl;

  exa1.je = -exa2.je;
  exa1.je = 0;

  exa1.jp = -exa2.jp;

  //The value of this variable is equal to the value this variable in the connector wh
  Xs_ = if exa1.jwl > 0 then exa1.Xs else exa2.Xs;
  p_ = if exa1.j > 0 then exa1.p else exa2.p;
  ph2o_ = if exa1.jwg > 0 then exa1.pwg else exa2.pwg;

  //The value of this variable is equal to the average value these variable in the con
  //Xs_ = (exa1.Xs+exa2.Xs)/2;
  //p_ = (exa1.p+exa2.p)/2;
  //ph2o_ = (exa1.pwg+exa2.pwg)/2;

  //_____________________________________________________PORE EQUATIONS
  Ega = Ego*(1 - (Xs_/Xsmax));
  Xsmax = (roh2ol/rom)*(1 - Ee)/Ee;
  Ee = 1 - Ego;
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________PROTONIC TRANSPORT EQUATIONS
  exa1.jp = -kp*(exa2.ve - exa1.ve)/da;
```

```
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________STEAM WATER TRANSPORT EQUATIONS
(Ega/(tau)^2)*(exa2.pwg - exa1.pwg)/da = -((R*T)*exa1.jwg)/D2;
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________ELECTROLYTE WATER LOAD EQUATIONS
//LSO3 = Xs_/((rom/Mm) - (0.0126*Xs_));
//T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
LSO3 = 14;
//Measured value of Lambda=14 with saturated water vapor at 30°C
//T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_________________________________ELECTRO-OSMOTIC DRAG COEFFICIENT EQUATIONS
//**************Springer electro-osmotic drag coefficient
ndrag = 2.5*LSO3*Ee/22;
//T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
//**************Dutta electro-osmotic drag coefficient
//ndrag=(0.0029*LSO3^2)+(0.05*LSO3)-(3.4e-19);
//S.Dutta, S.Shimpalee,J.Appl.Electrochem.(2000),
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________LIQUID WATER TRANSPORT EQUATIONS
//*******************************************************************
//HYP3------>Case 1:  No Electro-Osmotic Drag effect
//*******************************************************************
if not ModHyp3 == 1 then
  exa1.jwl = -((rom/massh2o)*Dwl*(exa2.Xs - exa1.Xs)/da);
end if;
//*******************************************************************

//*******************************************************************
//HYP3------>Case 2:  Electro-Osmotic Drag effect
//*******************************************************************
if ModHyp3 == 1 then
  exa1.jwl = -((rom/massh2o)*Dwl*(exa2.Xs - exa1.Xs)/da) + ndrag*(exa1.jp/F);
end if;
//*******************************************************************
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________ELECTROLYTE CONDUCTIVITY EQUATIONS
//*******************************************************************
//HYP4------>Case 1:  Constant electrolyte conductivity
//*******************************************************************
```

```
  if not ModHyp4 == 1 then
    kp = kpo;
  end if;
  //*******************************************************************

  //*******************************************************************
  //HYP4------>Case 2:  No constant electrolyte conductivity
  //*******************************************************************
  if ModHyp4 == 1 then
    kp = exp(1268*((1/303) - (1/(273 + T))))*((0.005139*LSO3) - 0.00326);
    //T.E.Springer, T.A.Zawodzinsky, J.Electrochem.Soc.138(1991)
  end if;
  //*******************************************************************
  //___________________________________________________________________________
  //
  //
  //
end tp_mem;
```

FuelCellLib.Basics.vc_act



Parameters

Type	Name	Default	Description
alfav	av		Specific condensation surface [m2/m3]
beta	b		Material transfer coeficient [m/s]
volpore	Es		Volumetric fraction of solid
volpore	Ee		Volumetric fraction of electrolyte
Temp_K	T		Operation temperature of active layer [K]
Length	da		Thickness of transport phenomena [m]
Aio	Aioref		Catalyst area and reference exchange current density [A/m3]
Pressure	poa		Reference pressure for the current limit [Pa]
TafelSlope	B		Tafel slope [V]
Pressure	posat		Reference Saturation pressure [Pa]
Temp_K	Tosat		Reference Saturation temperature [K]
Density	rom		Density of the electrolyte [kg/m3]
Density	ros		Density of the solid [kg/m3]
Density	roh2ol		Density of water [kg/m3]
Current	jlim		Limit current [A]
Capacitance	cdl		Electrical capacity of double layer [F]
factor	ModHyp1		Psuedocapacitance dependence(0:Off,1:On)

Connectors

Type	Name	Description
exac	exa1	

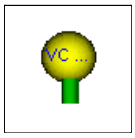
Modelica definition

```
model vc_act

  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  parameter Units.alfav av "Specific condensation surface";
  parameter Units.beta b "Material transfer coeficient";
  parameter Units.volpore Es "Volumetric fraction of solid";
  parameter Units.volpore Ee "Volumetric fraction of electrolyte";
  parameter SI.Temp_K T "Operation temperature of active layer";
  parameter SI.Length da "Thickness of transport phenomena";
  parameter Units.Aio Aioref
    "Catalyst area and reference exchange current density";
  parameter SI.Pressure poa "Reference pressure for the current limit";
  parameter Units.TafelSlope B "Tafel slope";
  parameter SI.Pressure posat "Reference Saturation pressure";
  parameter SI.Temp_K Tosat "Reference Saturation temperature";
  parameter SI.Density rom "Density of the electrolyte";
  parameter SI.Density ros "Density of the solid";
  parameter SI.Density roh2ol "Density of water";
  outer SI.Voltage Eoc "Open circuit voltage";
  parameter SI.Current jlim "Limit current";
  parameter SI.Capacitance cdl "Electrical capacity of double layer";

  parameter Units.factor ModHyp1 "Psuedocapacitance dependence(0:Off,1:On)";

  SI.Current jlimR "Limit current with oxygen concentration dependence";
  Units.volpore Ega "Free diffusion porosity";
  Units.volpore Ego "Free diffusion porosity without water";
  SI.Pressure pwsat "Saturation pressure of water in the reference point";
  Units.EnthalpyxMol Lv "Liquid-gas enthalpy of evaporation";
  Units.Wload Xsmax "Maximum water load";

  exac exa1;
equation

  //_____________________________________________________GAS BALANCE EQUATIONS
  (exa1.p/(R*T))*Ego*(1 - (der(exa1.Xs))/(Xsmax)) + (Ega/(R*T))*der(exa1.p) = (
    (exa1.j)/da) - (1/(4*F))*(exa1.je)/da;

  (exa1.pwg/(R*T))*Ego*(1 - (der(exa1.Xs))/(Xsmax)) + (Ega/(R*T))*der(exa1.pwg)
     = ((exa1.jwg)/da) - ((av*b)/R*T)*(exa1.pwg - pwsat) + (1/(2*F))*(exa1.je)/
    da;
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________LIQUID WATER BALANCE EQUATIONS
  (rom/massh2o)*der(exa1.Xs) = ((exa1.jwl)/da) + ((av*b)/R*T)*(exa1.pwg - pwsat)
      + (1/(2*F))*(exa1.je)/da;
```

```
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________CHARGE BALANCE EQUATIONS
exa1.jp = (exa1.je);
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________________________PORE EQUATIONS
Ega = Ego*(1 - (exa1.Xs/Xsmax));
Xsmax = (roh2ol/((ros*Es) + (rom*Ee)))*(1 - Es - Ee)/(Es + Ee);
Es + Ego + Ee = 1;
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________________ LIMIT CURRENT EQUATION
jlimR = jlim*(exa1.p/poa);
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
//_____________________________________________________BUTLER-BOLMER EQUATIONS
//*******************************************************************
//HYP1------>Case 1:  No Pseudocapacitance
//*******************************************************************

//if not ModHyp1 == 1 then

  //  (exa1.jp) = Aioref*(1 + ((exa1.je)/jlimR))*((exp((1/B)*(Eoc - (exa1.vs))))
//     - 1);

if not ModHyp1 == 1 then
  (exa1.jp) = (exa1.p/100000)*Aioref*(1 + ((exa1.je)/jlimR))*((exp((1/B)*(Eoc
     - (exa1.vs)))) - 1);
  //Springer

end if;
//*******************************************************************

//*******************************************************************
//HYP1------>Case 2:  Pseudocapacitance ------>The double layer capacitance
//Cdl is assumed to be constant
//*******************************************************************

if ModHyp1 == 1 then
  (exa1.jp) = Aioref*(1 + ((exa1.je)/jlimR))*(exp((1/B)*(Eoc - (exa1.vs))) -
    1) + cdl*(-der(exa1.vs));
end if;
//*******************************************************************
//_____________________________________________________________________________
//
//
//
```

```
  //_____________________________________SATURATION PRESSURE OF WATER EQUATIONS
  pwsat = posat*exp(((1/Tosat) - (1/T))*Lv*massh2o/R);
  Lv = (1.73287e6) + (1.03001e-4)*T - (4.47755e1)*T^2 + (7.6629e-2)*T^3 - (
    5.5058e-5)*T^4;
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
end vc_act;
```

FuelCellLib.Basics.vc_dif



Parameters

Type	Name	Default	Description
alfav	av		Specific condensation surface [m2/m3]
beta	b		Material transfer coeficient [m/s]
volpore	Es		Volumetric fraction of solid
Temp_K	T		Operation temperature of active layer [K]
Length	da		Thickness of transport phenomena [m]
Pressure	posat		Reference Saturation pressure [Pa]
Temp_K	Tosat		Reference Saturation temperature [K]
Density	ros		Density of the solid [kg/m3]
Density	roh2ol		Density of water [kg/m3]

Connectors

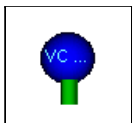
Type	Name	Description
exac	exa1	

Modelica definition

```
model vc_dif

  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  parameter Units.alfav av "Specific condensation surface";
  parameter Units.beta b "Material transfer coeficient";
  parameter Units.volpore Es "Volumetric fraction of solid";
  parameter SI.Temp_K T "Operation temperature of active layer";
  parameter SI.Length da "Thickness of transport phenomena";
  parameter SI.Pressure posat "Reference Saturation pressure";
  parameter SI.Temp_K Tosat "Reference Saturation temperature";
  parameter SI.Density ros "Density of the solid";
  parameter SI.Density roh2ol "Density of water";
```

```
  Units.volpore Ega "Free diffusion porosity";
  Units.volpore Ego "Free diffusion porosity without water";
  SI.Pressure pwsat "Saturation pressure of water in the reference point";
  Units.EnthalpyxMol Lv "Liquid-gas enthalpy of evaporation";
  Units.Wload Xsmax "Maximum water load";

  exac exa1;
equation

  //_____________________________________________CHARGE BALANCE EQUATIONS
  exa1.je = exa1.jp;
  exa1.je = 0;
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________GAS BALANCE EQUATIONS
  (exa1.p/(R*T))*Ego*(1 - (der(exa1.Xs))/(Xsmax)) + (Ega/(R*T))*der(exa1.p) = (
    (exa1.j)/da);

  (exa1.pwg/(R*T))*Ego*(1 - (der(exa1.Xs))/(Xsmax)) + (Ega/(R*T))*der(exa1.pwg)
     = ((exa1.jwg)/da) - ((av*b)/R*T)*(exa1.pwg - pwsat);
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________LIQUID WATER BALANCE EQUATIONS
  (ros/massh2o)*der(exa1.Xs) = ((exa1.jwl)/da) + ((av*b)/R*T)*(exa1.pwg - pwsat);
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________PORE EQUATIONS
  Ega = Ego*(1 - (exa1.Xs/Xsmax));
  Xsmax = (roh2ol/ros)*(1 - Es)/(Es);
  Es + Ego = 1;
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________SATURATION PRESSURE OF WATER EQUATIONS
  pwsat = posat*exp(((1/Tosat) - (1/T))*Lv*massh2o/R);
  Lv = (1.73287e6) + (1.03001e-4)*T - (4.47755e1)*T^2 + (7.6629e-2)*T^3 - (
    5.5058e-5)*T^4;
  //_____________________________________________________________________
  //
  //
  //
end vc_dif;
```

FuelCellLib.Basics.vc_mem



Parameters

Type	Name	Default	Description
alfav	av		Specific condensation surface [m2/m3]
beta	b		Material transfer coeficient [m/s]
volpore	Ee		Volumetric fraction of electrolyte
Temp_K	T		Operation temperature of active layer [K]
Length	da		Thickness of transport phenomena [m]
Pressure	posat		Reference Saturation pressure [Pa]
Temp_K	Tosat		Reference Saturation temperature [K]
Density	rom		Density of the electrolyte [kg/m3]
Density	roh2ol		Density of water [kg/m3]

Connectors

Type	Name	Description
exac	exa1	

Modelica definition

```
model vc_mem

  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  parameter Units.alfav av "Specific condensation surface";
  parameter Units.beta b "Material transfer coeficient";
  parameter Units.volpore Ee "Volumetric fraction of electrolyte";
  parameter SI.Temp_K T "Operation temperature of active layer";
  parameter SI.Length da "Thickness of transport phenomena";
  parameter SI.Pressure posat "Reference Saturation pressure";
  parameter SI.Temp_K Tosat "Reference Saturation temperature";
  parameter SI.Density rom "Density of the electrolyte";
  parameter SI.Density roh2ol "Density of water";

  Units.volpore Ega "Free diffusion porosity";
  Units.volpore Ego "Free diffusion porosity without water";
  SI.Pressure pwsat "Saturation pressure of water in the reference point";
  Units.EnthalpyxMol Lv "Liquid-gas enthalpy of evaporation";
  Units.Wload Xsmax "Maximum water load";

  exac exa1;
equation

  exa1.p = 0;
  exa1.vs = 0;

  //_____________________________________________GAS BALANCE EQUATIONS
  (exa1.pwg/(R*T))*Ego*(1 - (der(exa1.Xs))/(Xsmax)) + (Ega/(R*T))*der(exa1.pwg)
```

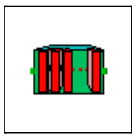
```
    = ((exa1.jwg)/da) - ((av*b)/R*T)*(exa1.pwg - pwsat);
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________LIQUID WATER BALANCE EQUATIONS
  (rom/massh2o)*der(exa1.Xs) = ((exa1.jwl)/da) + ((av*b)/R*T)*(exa1.pwg - pwsat);
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________________CHARGE BALANCE EQUATIONS
  exa1.jp = 0;
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________________________________PORE EQUATIONS
  Ega = Ego*(1 - (exa1.Xs/Xsmax));
  Xsmax = (roh2ol/rom)*(1 - Ee)/Ee;
  Ego + Ee = 1;
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
  //_____________________________________SATURATION PRESSURE OF WATER EQUATIONS
  pwsat = posat*exp(((1/Tosat) - (1/T))*Lv*massh2o/R);
  Lv = (1.73287e6) + (1.03001e-4)*T - (4.47755e1)*T^2 + (7.6629e-2)*T^3 - (
    5.5058e-5)*T^4;
  //_____________________________________________________________________________
  //
  //
  //
end vc_mem;
```

HTML-documentation generated by Dymola Sat Apr 19 21:06:38 2008.

Package Content

Name	Description
act_layer	
dif_layer	
mem_layer	

FuelCellLib.Layer1D.act_layer



Parameters

Type	Name	Default	Description
Integer	n	25	Number of finite elements for active layer
Real	mda	1e-6	

Connectors

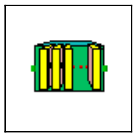
Type	Name	Description
exac	exac1	
exac	exac2	

Modelica definition

```
model act_layer

  parameter Integer n=25 "Number of finite elements for active layer";
  parameter Real mda=1e-6;
  Basics.vc_act vc[n](
    each T=340 "Operation temperature of active layer",
    b=0.001 "Material transfer coeficient",
    av=1e-9 "Specific condensation surface",
    Ee=0.2 "Volumetric fraction of electrolyte",
    Es=0.6 "Volumetric fraction of solid",
    cdl=1 "Electrical capacity of double layer",
    ros=4000 "Density of the solid",
    rom=2000 "Density of the electrolyte",
    roh2ol=972 "Density of water",
    Aioref=1.28 "Catalyst area and reference exchange current density",
    poa=100000 "Reference pressure for the current limit",
    B=0.150 "Tafel slope",
    jlim=2.40e3 "Limit current",
    posat=3169 "Reference Saturation pressure",
    Tosat=298.16 "Reference Saturation temperature",
    ModHyp1=0 "Psuedocapacitance dependence(0:Off,1:On)",
    da=cat(1, {mda/2}, vector([fill(mda, n - 2)]), {mda/2})
      "Thickness of transport phenomena");

  Basics.tp_act tp[n](
    each tau=5 "Tortuosity",
    Ee=0.2 "Volumetric fraction of electrolyte",
    Es=0.6 "Volumetric fraction of solid",
    ks=1e6 "Electrical conducivity of the solid",
    rp=1e-10 "Pore size of porous media",
    da=mda "Thickness of transport phenomena",
```

```
    rom=2000 "Density of the electrolyte",
    kpo=0.1 "Constant protonic conducivity of the electrolyte",
    roh2ol=972 "Density of water",
    posat=3169 "Reference Saturation pressure",
    Tosat=298.16 "Reference Saturation temperature",
    D1co=0.07853e-4
      "Constant Knudsen diffusion coefficient for oxygen, 0.007853e-4, V.Gurau, H.Liu, S.Kakac,
    D2co=0.1047e-5
      "Constant Knudsen diffusion coefficient for steam water,0.01047e-4, V.Gurau, H.Liu, S.Kaka
    D12o=0.282e-4
      "Constant binary diffusion coefficient, 0.282e-4, A.A.Kulikovsky, Fuel Cells 2001,1(2)",
    pAref=100000
      "Reference pressure to measure the binary diffusion coefficient, A.A.Kulikovsky, Fuel Cell
    Tref=308.1
      "Reference temperature to measure the binary diffusion coefficient",
    Mm=1.1 "Molar mass of the electrolyte",
    ModHyp2=0 "Knudsen diffusion pore size dependence(0:Off,1:On)",
    ModHyp3=0 "Electro-Osmotic drag effect(0:Off,1:On)",
    ModHyp4=0 "Electrolyte conductivity dependence(0:Off,1:On)");
  //Model Hypothesis*************************,
  Basics.exac exac1;
  Basics.exac exac2;
equation

  for i in 1:n - 1 loop
    connect(vc[i].exa1, tp[i].exa1);
    connect(tp[i].exa2, vc[i + 1].exa1);
  end for;

  connect(vc[n].exa1, tp[n].exa1);
  connect(vc[1].exa1, exac1);
  connect(exac2, tp[n].exa2);

end act_layer;
```

FuelCellLib.Layer1D.dif_layer



Parameters

Type	Name	Default	Description
Integer	n	25	Number of finite elements for active layer
Real	mda	4e-5	

Connectors

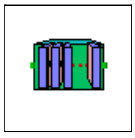
Type	Name	Description
exac	exac1	
exac	exac2	

Modelica definition

```
model dif_layer

  parameter Integer n=25 "Number of finite elements for active layer";
  parameter Real mda=4e-5;

  Basics.vc_dif vc[n](
```

```
    T=340 "Operation temperature of diffusion layer",
    posat=3169 "Reference Saturation pressure",
    Tosat=298.16 "Reference Saturation temperature",
    ros=4000 "Density of the solid",
    roh2ol=972 "Density of water",
    da=cat(1, {mda/2}, vector([fill(mda, n - 1)]))
      "Thickness of transport phenomena");

  Basics.tp_dif tp[n](
    each tau=1 "Tortuosity",
    Es=0.4 "Volumetric fraction of solid",
    da=mda "Thickness of transport phenomena",
    T=340 "Operation temperature of diffusion layer",
    Dwl=3.5e-7 "Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase",
    ks=1e4 "Electrical conducivity of the solid",
    kp=200 "Constant protonic conducivity of the electrolyte",
    ros=4000 "Density of the solid",
    roh2ol=972 "Density of water",
    D1co=0.07853e-4
      "0.07853e-4, Constant Knudsen diffusion coefficient for oxygen",
    D2co=0.1047e-5
      "0.1047e-4, Constant Knudsen diffusion coefficient for steam water //V.Gurau, H.Liu, S.Ka
    rp=1e-10 "Pore size of porous media",
    D12o=0.282e-4
      "0.282e-4, Constant binary diffusion coefficient//A.A.Kulikovsky, Fuel Cells 2001,1(2)",
    pAref=100000
      "Reference pressure to measure the binary diffusion coefficient",
    Tref=308.1
      "Reference temperature to measure the binary diffusion coefficient//A.A.Kulikovsky, Fuel (
    ModHyp2=0 "Knudsen diffusion pore size dependence(0:Off,1:On)");
  Basics.exac exac1;
  Basics.exac exac2;
equation

  for i in 1:n - 1 loop
    connect(vc[i].exa1, tp[i].exa1);
    connect(tp[i].exa2, vc[i + 1].exa1);
  end for;
  connect(vc[n].exa1, tp[n].exa1);
  connect(vc[1].exa1, exac1);
  connect(exac2, tp[n].exa2);

end dif_layer;
```

FuelCellLib.Layer1D.mem_layer



Parameters

Type	Name	Default	Description
Integer	n	25	Number of finite elements for membrane layer
Real	mda	4e-6	

Connectors

Type	Name	Description
exac	exac1	
exac	exac2	

```
  parameter Integer n=25 "Number of finite elements for membrane layer";
  parameter Real mda=4e-6;

  Basics.vc_mem vc[n](
    each b=0.001 "Material transfer coeficient",
    Ee=0.72 "Volumetric fraction of electrolyte",
    T=340 "Operation temperature of membrane layer",
    av=1e-9 "Specific condensation surface",
    posat=3169 "Reference Saturation pressure",
    Tosat=298.16 "Reference Saturation temperature",
    rom=2000 "Density of the electrolyte",
    roh2ol=972 "Density of water",
    da=cat(1, {mda/2}, vector([fill(mda, n - 2)]), {mda/2})
      "Thickness of transport phenomena");

  Basics.tp_mem tp[n + 1](
    each tau=1 "Tortuosity",
    Ee=0.72 "Volumetric fraction of electrolyte",
    da=mda "Thickness of transport phenomena",
    T=340 "Operation temperature of membrane layer",
    D2=1e-11 "D2=1e-6, Constant Fick diffusion coefficient for steam water",
    Dwl=5.5e-7 "Surface diffusion coefficient of H2O, liquid phase",
    ks=1e6 "Electrical conducivity of the solid",
    rom=2000 "Density of the electrolyte",
    kpo=10 "Constant protonic conducivity of the electrolyte",
    roh2ol=972 "Density of water",
    posat=3169 "Reference Saturation pressure",
    Tosat=298.16 "Reference Saturation temperature",
    Mm=1.1 "Molar mass of the electrolyte",
    ModHyp3=0 "Electro-Osmotic drag effect(0:Off,1:On)",
    ModHyp4=0 "Electrolyte conductivity dependence(0:Off,1:On)");
  Basics.exac exac1;
  Basics.exac exac2;
equation

  for i in 1:n - 1 loop
    connect(vc[i].exa1, tp[i].exa1);
    connect(tp[i].exa2, vc[i + 1].exa1);
  end for;
  connect(vc[n].exa1, tp[n].exa1);
  // connect(vc[1].exa1, exac1);
  connect(exac2, tp[n].exa2);
  connect(tp[n + 1].exa2, tp[1].exa1);
  connect(exac1, tp[n + 1].exa1);


end mem_layer;
```

HTML-documentation generated by Dymola Sat Apr 19 21:06:38 2008.

Package Content

Name	Description
FC2Layer	
FC2Layer_Gas	
FC3Layer	
GALVA_ST_FC	

FuelCellLib.casestudies.FC2Layer

Parameters

Type	Name	Default	Description
Temp_K	T	340	Operation temperature of the FC [K]
Voltage	Eref	1.1	Theorical thermodynamic open circuit voltage [V]
Pressure	pH2	100000	Hydrogen pressure in anode [Pa]

Modelica definition

```
model FC2Layer

  inner parameter SI.Temp_K T=340 "Operation temperature of the FC";
  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  inner SI.Voltage Eoc "Open circuit voltage";
  SI.Current Jecm "Current density (A/cm2)";
  inner parameter SI.Voltage Eref=1.1
    "Theorical thermodynamic open circuit voltage";
  inner parameter SI.Pressure pH2=100000 "Hydrogen pressure in anode";

  Layer1D.act_layer act_layer1;
  Layer1D.mem_layer mem_layer1;
  Basics.col_cat col_cat1;
  Basics.col_mem col_mem1;
  elec.Resistor RL1(R=0.001);
equation

  Jecm = col_cat1.exa1.je/1e4;

  connect(col_mem1.exa2, RL1.p);

  connect(RL1.n, col_cat1.exa2);

  connect(col_mem1.exa1, mem_layer1.exac1);
  connect(mem_layer1.exac2, act_layer1.exac1);
  connect(act_layer1.exac2, col_cat1.exa1);

end FC2Layer;
```

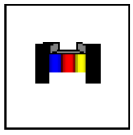
Parameters

Type	Name	Default	Description
Temp_K	T	340	Operation temperature of the FC [K]
Voltage	Eref	1.1	Theorical thermodynamic open circuit voltage [V]
Pressure	pH2	100000	Hydrogen pressure in anode [Pa]

Modelica definition

```
model FC2Layer_Gas

  inner parameter SI.Temp_K T=340 "Operation temperature of the FC";
  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
  constant SI.MolarMass massh2o=18e-3 "Molar mass of water";
  constant SI.FaradayConstant F=96485 "Faraday constant";

  inner SI.Voltage Eoc "Open circuit voltage";
  SI.Current Jecm "Current density (A/cm2)";
  inner parameter SI.Voltage Eref=1.1
    "Theorical thermodynamic open circuit voltage";
  inner parameter SI.Pressure pH2=100000 "Hydrogen pressure in anode";

  Layer1D.act_layer act_layer1;
  Layer1D.mem_layer mem_layer1;
  Basics.col_mem col_mem1;
  elec.Resistor RL1(R=0.0005);
  Basics.col_cat_gas col_cat_gas;
  Gas_Functions.Pressure_PRBS pressure_PRBS;
equation

  Jecm = col_cat_gas.exa1.je/1e4;

  connect(col_mem1.exa2, RL1.p);

  connect(RL1.n, col_cat_gas.exa2);
  connect(col_mem1.exa1, mem_layer1.exac1);
  connect(mem_layer1.exac2, act_layer1.exac1);
  connect(act_layer1.exac2, col_cat_gas.exa1);
  connect(col_cat_gas.exa3, pressure_PRBS.exa1);
end FC2Layer_Gas;
```

FuelCellLib.casestudies.FC3Layer



Parameters

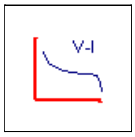
Type	Name	Default	Description
Temp_K	T	340	Operation temperature of the FC [K]
Voltage	Eref	1.1	Theorical thermodynamic open circuit voltage [V]
Pressure	pH2	100000	Hydrogen pressure in anode [Pa]

Modelica definition

```
model FC3Layer

  inner parameter SI.Temp_K T=340 "Operation temperature of the FC";
  constant Units.MolarGasConstant R=8.30824 "Molar gas constant";
```

```
  inner SI.Voltage Eoc "Open circuit voltage";
  SI.Current Jecm "Current density (A/cm2)";
  inner parameter SI.Voltage Eref=1.1
    "Theorical thermodynamic open circuit voltage";
  inner parameter SI.Pressure pH2=100000 "Hydrogen pressure in anode";

  Layer1D.mem_layer mem_layer1;
  Layer1D.act_layer act_layer1;
  Layer1D.dif_layer dif_layer1;
  Basics.col_cat col_cat1;
  Basics.col_mem col_mem1;
  Basics.Loads.Step_Load step_Load;
equation

  Jecm = col_cat1.exa1.je/1e4;
  connect(col_mem1.exa1, mem_layer1.exac1);
  connect(mem_layer1.exac2, act_layer1.exac1);
  connect(act_layer1.exac2, dif_layer1.exac1);
  connect(dif_layer1.exac2, col_cat1.exa1);
  connect(col_mem1.exa2, step_Load.p);
  connect(step_Load.n, col_cat1.exa2);
end FC3Layer;
```

FuelCellLib.casestudies.GALVA_ST_FC



Modelica definition

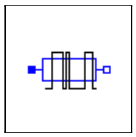
```
model GALVA_ST_FC
  Modelica.Electrical.Analog.Basic.Ground ground;
  FuelCellLib.Electrical.Static_FC static_FC;
  Modelica.Electrical.Analog.Sources.RampCurrent rampCurrent;
equation
  connect(static_FC.n, ground.p);
  connect(rampCurrent.n, static_FC.p);
  connect(rampCurrent.p, ground.p);
end GALVA_ST_FC;
```

HTML-documentation generated by Dymola Sat Apr 19 21:06:38 2008.

Package Content

Name	Description
PRB_Load	
Step_Load	
PRBS	
T_period	

FuelCellLib.Basics.Loads.PRB_Load



Parameters

Type	Name	Default	Description
Resistance	HighVal	1	High Value Resistance [Ohm]
Resistance	LowVal	0.01	Low Value Resistance [Ohm]
Time	Period	10	Maximum period of oscillation [s]

Connectors

Type	Name	Description
PositivePin	p	
NegativePin	n	

Modelica definition

```
model PRB_Load

  extends inter.OnePort;
  SI.Resistance R(start=1);
  parameter SI.Resistance HighVal=1 "High Value Resistance";
  parameter SI.Resistance LowVal=0.01 "Low Value Resistance";
  parameter SI.Time Period=10 "Maximum period of oscillation";

  Real sig;
  Real tevent;

equation

  //The value of resistance will oscillate aleatorily between
  //"HighVal" and "LowVal" with a maximum period of "Period"

  when time > pre(tevent) then
    sig = 1 - pre(sig);
    tevent = time + (RandomUniform(time))*Period;
    R = ((HighVal - LowVal)*sig) + LowVal;
  end when;

  R*i = v;

end PRB_Load;
```

Parameters

Type	Name	Default	Description
Resistance	HighVal	1	High Value Resistance [Ohm]
Resistance	LowVal	0.01	Low Value Resistance [Ohm]
Time	StepT	0.1	Step time [s]

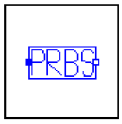
Connectors

Type	Name	Description
PositivePin	p	
NegativePin	n	

Modelica definition

```
model Step_Load

  extends inter.OnePort;
  SI.Resistance R(start=LowVal);
  parameter SI.Resistance HighVal=1 "High Value Resistance";
  parameter SI.Resistance LowVal=0.01 "Low Value Resistance";
  parameter SI.Time StepT=0.1 "Step time";

equation

  //The value of resistance will step from "LowVal" to "HighVal"

  when time > StepT then
    R = HighVal;
  end when;

  R*i = v;

end Step_Load;
```

FuelCellLib.Basics.Loads.PRBS



Parameters

Type	Name	Default	Description
Integer	Size_sR	6	
Real	Ts	2.228169e-4	
Integer	XOR_Pos[1, 2]	[1, 6]	
Resistance	HighVal	1000000	High Value Resistance [Ohm]
Resistance	LowVal	0.5	Low Value Resistance [Ohm]

Connectors

NegativePin	n	

Modelica definition

```
model PRBS

extends Modelica.Electrical.Analog.Interfaces.OnePort;

parameter Integer Size_sR=6;
parameter Real Ts=2.228169e-4;
parameter Integer XOR_Pos[1,2]=[1,6];

//
//6 elements of SR (63 elements per cicle)
//Seed:[0,1,1,0,1,0]
//XOR points: [1,6]
//
//
//8 elements of SR (217 elements per cicle)
//Seed:[0,1,1,0,1,0,0,1]
//XOR points: [5,8]
//

parameter Modelica.SIunits.Resistance HighVal=1000000 "High Value Resistance";
parameter Modelica.SIunits.Resistance LowVal=0.5 "Low Value Resistance";

Modelica.SIunits.Resistance R(start=HighVal);
Real sRegister[1,Size_sR](start=[0,1,1,0,1,0]);
Real Time_Ts(start=Ts);
Real a(start=1);
Real input_sR;
Real output_sR;

equation
//
when time>=pre(Time_Ts) then
Time_Ts=Ts+pre(Time_Ts);
a=pre(a)+0.5;
//
if pre(sRegister[1,XOR_Pos[1,1]])==pre(sRegister[1,XOR_Pos[1,2]]) then
input_sR=0;
else
input_sR=1;
end if;
//
output_sR=pre(sRegister[1,Size_sR]);
//
for i in 2:Size_sR loop
sRegister[1,i]=pre(sRegister[1,i-1]);
end for;
//
sRegister[1,1]=input_sR;
//
R = ((HighVal - LowVal)*output_sR) + LowVal;
end when;

R*i = v;


end PRBS;
```

Parameters

Type	Name	Default	Description
Resistance	HighVal	1000000	High Value Resistance [Ohm]
Resistance	LowVal	0.5	Low Value Resistance [Ohm]
Time	Period	1	Maximum period of oscillation [s]

Connectors

Type	Name	Description
PositivePin	p	
NegativePin	n	

Modelica definition

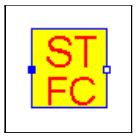
```
model T_period

  extends Modelica.Electrical.Analog.Interfaces.OnePort;
  Modelica.SIunits.Resistance R(start=1);
  parameter Modelica.SIunits.Resistance HighVal=1000000 "High Value Resistance";
  parameter Modelica.SIunits.Resistance LowVal=0.5 "Low Value Resistance";
  parameter Modelica.SIunits.Time Period=1 "Maximum period of oscillation";

  Real sig;
  Real PER;

equation

  //The value of resistance will oscillate aleatorily between
  //"HighVal" and "LowVal" with a maximum period of "Period"

  when time > pre(PER) then
    sig = 1 - pre(sig);
    PER = time +Period;
    R = ((HighVal - LowVal)*sig) + LowVal;
  end when;

  R*i = v;

end T_period;
```

HTML-documentation generated by Dymola Sat Apr 19 21:06:38 2008.

Package Content

Name	Description
Basics	
Static_FC	

FuelCellLib.Electrical.Static_FC



Parameters

Type	Name	Default	Description
Voltage	Eo	1.24	Reference Voltage [V]
Voltage	A	0.05	Tafel slope [V]
Current	In	1e-3	Inner current density [A]
Current	Io	1e-4	Exchange current density [A]
Voltage	B	0.05	Mass transfer slope [V]
Resistance	R	0.1	Inner area specific resistance [Ohm]
Current	Ilim	1	Limiting transport current density [A]

Connectors

Type	Name	Description
PositivePin	p	
NegativePin	n	

Modelica definition

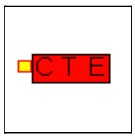
```
model Static_FC
    import FuelCellLib;

  extends Modelica.Electrical.Analog.Interfaces.OnePort;

  parameter SI.Voltage Eo=1.24 "Reference Voltage";
  parameter SI.Voltage A=0.05 "Tafel slope";
  parameter SI.Current In=1e-3 "Inner current density";
  parameter SI.Current Io=1e-4 "Exchange current density";
  parameter SI.Voltage B=0.05 "Mass transfer slope";
  parameter SI.Resistance R=0.1 "Inner area specific resistance";
  parameter SI.Current Ilim=1 "Limiting transport current density";

  SI.Voltage v;
  SI.Current i;

equation
  v=Eo-(A*ln((i+In)/Io))+(B*ln(1-((i+In)/Ilim)))-R*(i+In);

end Static_FC;
```

HTML-documentation generated by Dymola Sat Apr 19 21:06:38 2008.

Package Content

Name	Description
Constant_Pressure	
Pressure_PRBS	
Step_Pressure	

FuelCellLib.Gas_Functions.Constant_Pressure



Parameters

Type	Name	Default	Description
Real	P	100000	

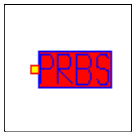
Connectors

Type	Name	Description
Gas_Terminal	exa1	

Modelica definition

```
model Constant_Pressure

parameter Real P=100000;

Basics.Gas_Terminal exa1;

equation
exa1.p=P;

end Constant_Pressure;
```

FuelCellLib.Gas_Functions.Pressure_PRBS



Parameters

Type	Name	Default	Description
Integer	Size_sR	8	
Real	Ts	1e-1	
Integer	XOR_Pos[1, 2]	[1, 8]	
Real	HighVal		High Value
Real	LowVal		Low Value

Connectors

Modelica definition

```
model Pressure_PRBS

  parameter Integer Size_sR=8;
  parameter Real Ts=1e-1;
  parameter Integer XOR_Pos[1,2]=[1,8];

  //
  //6 elements of SR (63 elements per cicle)
  //Seed:[0,1,1,0,1,0]
  //XOR points: [1,6]
  //
  //
  //8 elements of SR (217 elements per cicle)
  //Seed:[0,1,1,0,1,0,0,1]
  //XOR points: [5,8]
  //

  parameter Real HighVal(start=400000) "High Value";
  parameter Real LowVal( start=100000) "Low Value";

protected
  Real sRegister[1,Size_sR](start=[0,1,1,0,1,0,0,1]);
  Real Time_Ts(start=Ts);
  Real a(start=1);
  Real input_sR;
  Real output_sR;

public
    Basics.Gas_Terminal exa1;
    Real Out_Val( start=HighVal);

equation
  //
  when time>=pre(Time_Ts) then
  Time_Ts= Ts + pre(Time_Ts);
  a= pre(a) + 0.5;
  //
  if pre(sRegister[1,XOR_Pos[1,1]])==pre(sRegister[1,XOR_Pos[1,2]]) then
  input_sR= 0;
  else
  input_sR= 1;
  end if;
  //
  output_sR= pre(sRegister[1, Size_sR]);
  //
  for i in 2:Size_sR loop
  sRegister[1,i]= pre(sRegister[1, i - 1]);
  end for;
  //
  sRegister[1,1]= input_sR;
  //
  Out_Val = ((HighVal - LowVal)*output_sR) + LowVal;
  end when;

  exa1.p=Out_Val;

end Pressure_PRBS;
```

Parameters

Type	Name	Default	Description
Pressure	HighVal	100000	High Value pressure [Pa]
Pressure	LowVal	1000	Low Value pressure [Pa]
Time	StepT	0.1	Step time [s]

Connectors

Type	Name	Description
Gas_Terminal	exa1	

Modelica definition

```
model Step_Pressure

  SI.Pressure P(start=LowVal);
  parameter SI.Pressure HighVal=100000 "High Value pressure";
  parameter SI.Pressure LowVal=1000 "Low Value pressure";
  parameter SI.Time StepT=0.1 "Step time";

  Basics.Gas_Terminal exa1;
equation

  //The value of pressure will step from "LowVal" to "HighVal"

  when time > StepT then
    P = HighVal;
  end when;

  exa1.p= P;

end Step_Pressure;
```

HTML-documentation generated by Dymola Sat Apr 19 21:06:38 2008.