



**Universidad
Zaragoza**



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

Obtención por simulaciones numéricas de la curva de polarización de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones mediante software libre

Trabajo Fin de Máster presentado en la Universidad de Zaragoza para la obtención
del grado de Máster en Mecánica Aplicada

por

Leonard Efrén DUEÑAS GUTIÉRREZ

Director

Dr. Radu MUSTATA

CoDirector

Dr. Luis VALIÑO

POP en Ingeniería Mecánica y de Materiales

Curso académico 2010-2011

Centro Politécnico Superior

Universidad de Zaragoza

Septiembre, 2011

En esta pagina quiero dedicar este trabajo a dos seres muy especiales. Primer que todo a mi abuelita Cruz Ana Moreno (cachanita) la cual llevo en mi corazón como un sello imborrable, y su recuerdo sigue tan intacto como si nunca hubiese partido. No podría dejar pasar y mencionar su nombre, porque cada paso que doy siempre va presente su recuerdo, por eso como lo dije un día no vean la vida que dejo, sino que miren lo que comencé y por donde sigo avanzando, el camino es largo pero llegaré a lo mas alto. Y en segundo lugar al que quiero dedicar este trabajo al ser que me tiene en este punto de mi proceso, mi Dios creador, ya que siempre me ha concedido todo lo que le he pedido y día a día me protege y bendice en todos lo sentidos en mi vida.

Nunca me cansare de agradecer a estos dos seres los amo con todo mi
Corazón

Agradecimientos

En el momento de realizar esta trabajo quiero extender un agradecimiento especial al Dr. Radu Mustata (director de tesis) y también al Dr. Luis Valiño (codirector) por su gran colaboración y por ser una invaluable fuente de conocimiento y apoyo incondicional.

Quiero agradecer, como siempre, el apoyo y los ánimos constantes de mi familia, en especial a mi madre María Rocío Gutiérrez, la cual día a día me brindaba su apoyo y ánimo para seguir adelante, y también a mi hermana Lina Rocio Bravo por su apoyo incondicional. Y por último quiero agradecer a mis mejores amigos este trabajo, ya que su apoyo para seguir adelante fue de mucha ayuda.

Gracias a todos.

Resumen

En ese trabajo se propone obtener numéricamente la curva de polarización de una pila de combustible PEM (proton exchange membrane) mediante una discretización por volúmenes finitos, utilizando software de dominio público, en concreto OpenFOAM. Se considera una geometría sencilla, pero con todos los elementos de la pila (no se resuelve todo el "stack", sino solo una monocelda). Para este trabajo se realizan algunas simplificaciones como las siguientes:

- 1) Geometría 2D simplificada, pero se incluyen todos los componentes de la pila.
- 2) Caso isoterma.
- 3) Caso estacionario.
- 4) Densidad constante.
- 5) Difusión de Fick.
- 6) PEM de alta temperatura (no hay agua líquida).
- 7) Hidrógeno y vapor de agua en la entrada anódica y oxígeno y vapor de agua en la catódica.
- 8) Se consideran pérdidas por activación, masa y óhmicas en la membrana.
- 9) Ecuaciones de transporte completas, incluyendo medio poroso.

Este trabajo requiere primero la correcta modelización de todos los fenómenos físicos que tienen lugar en la pila (fluidodinámica, flujo en medios porosos, incapacidad de transporte de hidrógeno y oxígeno, reacciones electroquímicas, transporte de cargas eléctricas) y que están fuertemente acoplados.

Una vez obtenidas de la literatura las ecuaciones de transporte adecuadas al problema, con las contribuciones personales necesarias y el modelo de acoplo, se procederá a su discretización por volúmenes finitos en una malla sencilla bidimensional que representa una monocelda.

Los parámetros físicos que caracterizan los distintos materiales y componentes de la pila se obtendrán de los valores proporcionados por los fabricantes,

y que están a disposicion del LITEC-CSIC.

Una vez obtenido un código fiable, se obtendrá la curva de polarización de la pila mediante la variación en la demanda de corriente eléctrica a la monocelda, que se impone como una condición de contorno al problema.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| Índice general | V |
| Índice de figuras | VII |
| Índice de cuadros | IX |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.0.1. Curva Polarización | 2 |
| 1.0.2. Consideraciones teóricas del modelado de los fenómenos de transporte en el interior de una pila PEM | 3 |
| 1.0.3. Entornos de simulación | 7 |
| 1.0.4. Objetivos del trabajo | 9 |
| 2. Modelo Matemático para un pila de tipo PEM | 11 |
| 2.1. Ecuaciones que describen el movimiento fluido. | 12 |
| 2.1.1. Ecuaciones para el medio poroso | 13 |
| 2.1.2. Ánodo | 14 |
| 2.1.3. Cátodo | 15 |
| 2.2. Ecuaciones Campo Eléctrico, Membrana | 16 |
| 2.2.1. Condiciones de contorno | 18 |
| 2.3. Acoplamiento de las ecuaciones y método numérico | 19 |
| 2.3.1. Método iterativo caso real simplificado | 20 |
| 2.3.2. Comentarios | 21 |
| 3. Simulación Numérica | 23 |
| 3.1. Geometría del Dominio | 23 |
| 3.2. Malla computacional | 24 |
| 3.3. Simulación numérica | 25 |

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|-----------|
| 3.3.1. Parámetros de simulación | 25 |
| 4. Resultados Numéricos | 27 |
| 4.1. Velocidad | 27 |
| 4.1.1. Hidrógeno y oxígeno | 31 |
| 4.2. Curva de polarización y otras | 33 |
| 5. Conclusiones | 39 |
| Bibliografía | 41 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Esquema de una pila de combustible de tipo PEM. | 1 |
| 1.2. Curva de Polarización de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones. | 3 |
| 3.1. Geometría del dominio. | 23 |
| 3.2. Malla del domino computacional. | 24 |
| 4.1. Modulo de la Velocidad en el ánodo(izquierdo) y cátodo(derecho) | 28 |
| 4.2. Perfil de velocidad en corte transversal del ándodo a media altura. . . . | 29 |
| 4.3. Vectores de velocidad ánodo y cátodo. | 30 |
| 4.4. Perfil de velocidad salida capa catalítica del ánodo. | 30 |
| 4.5. Fracciones másicas ánodo y cátodo | 31 |
| 4.6. Variación de la fracción másica H_2 y O_2 | 32 |
| 4.7. Variación de la densidad de corriente en las capas catalíticas. | 32 |
| 4.8. Perfiles de η ánodo y cátodo. | 33 |
| 4.9. Comparativo curva de pérdidas por activación. | 34 |
| 4.10. Comparativo curva de pérdidas óhmicas | 35 |
| 4.11. Comparativo curva de pérdidas por concentración de masa | 35 |
| 4.12. Comparativo Curva de polarizacion | 36 |
| 4.13. Comparativo densidad potencia frente a densidad de corriente | 37 |
| 4.14. Comparativo de curva potencial-eficiencia frente a la densidad de potencia | 37 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Índice de cuadros

| | |
|--|----|
| 3.1. Dimensiones del dominio computacional | 24 |
| 3.2. Cuadro parámetros simulación | 25 |

ÍNDICE DE CUADROS

Capítulo 1

Introducción

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

El concepto de funcionamiento de una pila de este tipo, como tal, resulta bastante simple y viene presentado en la Figura 1.1.

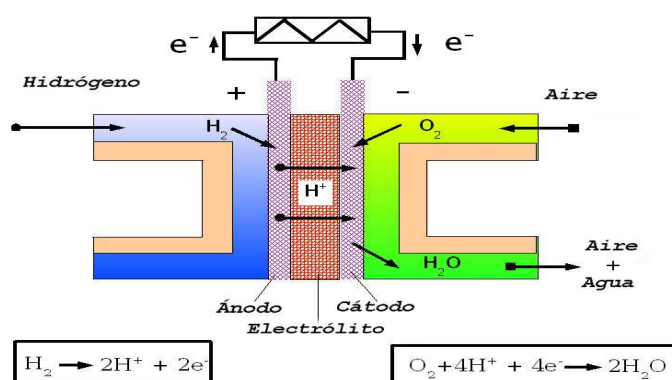


Figura 1.1: Esquema de una pila de combustible de tipo PEM.

El elemento básico de una pila es una celda electroquímica formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), y un electrolito que los pone en contacto. En el ánodo se produce

1. INTRODUCCIÓN

la reacción de oxidación del combustible, en la que se liberan electrones incapaces de atravesar el electrolito, por lo que se ven forzados a atravesar un circuito externo. Los iones resultantes de la oxidación se mueven a través del electrolito para llegar al cátodo, lugar en el que se produce la reacción de reducción. La sustancia oxidante se reduce, ganando los electrones obtenidos en el ánodo y se recombina con los cationes correspondientes, formando así una especie neutra. Dicha especie depende del tipo de pila y del combustible que utilice.

Aunque existen numerosos tipos de pilas de combustible, este Proyecto de Fin de Máster se centrará en el estudio y modelado de las pilas PEM (Proton Exchange Membrane) o PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), que traducido al español significa “Pilas de Combustible con membrana de intercambio de protones”.

Aunque en principio cualquier par combustible-oxidante puede hacer funcionar una pila, este tipo en concreto utiliza el hidrógeno como combustible, y el oxígeno del aire atmosférico como oxidante. Los productos obtenidos de ellas son calor, electricidad y agua como especie neutra residual.

1.0.1. Curva Polarización

En la Figura 1.2, muestra el comportamiento de una pila PEM operando a 40°C a presión atmosférica. Este tipo de gráficas reciben el nombre de Curvas de Polarización, y aunque todas siguen un mismo patrón, son diferentes para cada pila. Los puntos clave que describen este comportamiento son los siguientes: 1. A circuito abierto, la tensión es menor que la esperada teóricamente. 2. Se produce una rápida caída de tensión al comienzo de su funcionamiento. 3. Una vez estabilizada, la tensión va cayendo lentamente y de forma lineal. 4. Cuando se demanda gran cantidad de corriente, la tensión cae abruptamente

La curva de polarización tiene tres regiones bien diferenciadas directamente relacionadas con los puntos anteriores:

- Región I: la tensión a circuito abierto es menor que la ideal, y se produce además una caída brusca de la tensión en cuanto empieza a suministrarse corriente. Este comportamiento es típico de las pilas de baja temperatura PEM, siendo este descenso mucho menos pronunciado en las pilas de alta temperatura. Los aspectos que determinan la forma de esta región son las pérdidas por activación y un fenómeno denominado Crossover (vea p.ej. [Barbir \[2005\]](#)).
- Región II: la caída de tensión se puede considerar lineal, lo que sugiere que predominan las pérdidas resistivas u óhmicas.

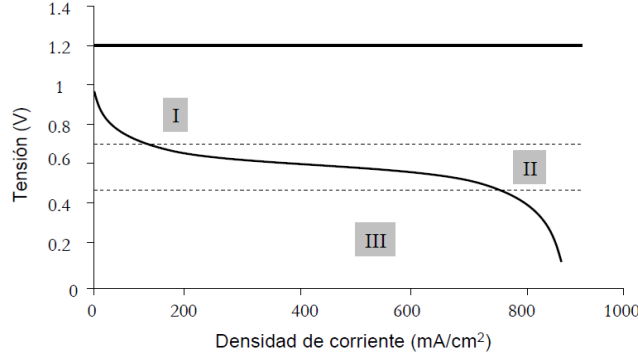


Figura 1.2: Curva de Polarización de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones.

- Región III: aquí se observa como se produce un nuevo descenso brusco de la tensión, debido fundamentalmente a pérdidas por el transporte de masas. Por lo tanto, queda claro que en condiciones reales intervienen factores que no se han tenido en cuenta en el análisis inicial, y que influyen de manera notable en la tensión de salida de la pilas de combustible.

Estos factores son básicamente pérdidas que suelen denominarse polarizaciones o sobretensiones, y son fundamentalmente tres:

- Polarización de Activación (η_{act})
- Polarización Óhmica o resistiva (η_{ohm})
- Polarización de Concentración o Transporte de Masa (η_{con}).

1.0.2. Consideraciones teóricas del modelado de los fenómenos de transporte en el interior de una pila PEM

Los fenómenos de transporte que suceden en el interior de una pila de combustible son variados y complejos, acordes con los distintos componentes que conforman una pila de combustible. En este tema se describirán los fenómenos de transporte en una pila polimérica, detallando qué sustancias son transportadas en cada componente de la pila, cómo se mueven, qué tipo de ecuaciones se utilizan para modelar dichos movimientos y cómo éstos se acoplan en las entrefases o superficies de separación, así como qué condiciones de contorno son necesarias.

1. INTRODUCCIÓN

En cualquier sección de la pila, sea la capa difusiva, las placas de canales, etc., el tipo de ecuación que va a caracterizar el transporte de cantidades (concentraciones, cantidad de movimiento, densidad de corriente) en el interior de la pila va a contener en general términos de evolución temporal, flujos (convectivos, difusivos y eléctricos de distinto tipo) y términos fuente. En el caso del transporte de cantidad de movimiento, aparece también la presión. La descripción detallada, con las hipótesis de modelado que se describen a continuación, se ven en la sección 2.

Hipótesis de modelado

Al considerar el transporte de las distintas magnitudes de interés en una pila polimérica, se pueden hacer simplificaciones sobre la geometría de la pila (aproximaciones uni, bi o tridimensionales), sobre el funcionamiento de la misma (estado estacionario, temperatura constante,...) o sobre la descripción de los procesos físicos en su interior y su nivel de detalle (número de cantidades transportadas que se consideran, leyes electroquímicas aplicadas, variaciones de la ley de Darcy, difusión de Fick en lugar de Maxwell-Stefan, etc.).

En el presente trabajo se hacen las siguientes consideraciones:

- Geométricas: geometría bidimensional, capas catalíticas muy delgadas frente a la membrana polimérica o capas difusoras.
- Funcionamiento: estado estacionario, temperatura constante.
- Procesos contemplados y nivel de detalle: transporte de electrones a través de los electrodos, difusión multicomponente de especies gaseosas a través de las capas difusoras anódicas y catódicas (electrodos), flujo de vapor de agua a través de las capas difusoras anódicas y catódicas (electrodos), movimiento de los protones a través de la membrana polimérica. Se consideran gases perfectos.

Además se especificarán en cada región de la pila ecuaciones de transporte que también contienen implícitas hipótesis de modelado que se describen más adelante.

En la pila distinguimos las siguientes regiones:

- Canales: el flujo en los canales puede ser complicado y de por sí objeto propio de investigación, como en los nuevos canales interdigitados. En la placa del ánodo se considera una mezcla de gases perfectos formada por hidrógeno H_2 y vapor de agua $H_2O(g)$. En el cátodo se consideran oxígeno O_2 y vapor de agua $H_2O(g)$.

En cualquier caso el flujo se considera incompresible. Además en los canales puede existir agua líquida $H_2O(l)$, que provenga de las capas difusoras anódica y catódica. Se supondrá que la cantidad de agua que llega a los canales es muy pequeña, de tal modo que se evacua por gravedad y no interfiere en el flujo de los reactantes en los canales. Evidentemente es necesario comprobar este supuesto (la obstrucción de los canales indicaría un régimen de funcionamiento poco deseable) a posteriori.

Las ecuaciones que se van a considerar (Navier-Stokes) son

- Continuidad de la velocidad (de la mezcla de gases) (conservación de masa)
 - Conservación de cantidad de movimiento
 - Conservación de los componentes gaseosos (ecuaciones de convección-difusión para los gases, incluyendo difusión de Maxwell-Stefan)
- *Capas difusoras:* en esta zona de los dos electrodos constituida por material poroso y conductor eléctrico (grafito), los gases se difunden en su camino hacia la zona catalítica de los electrodos. En el flujo de medios porosos, la descarga específica desempeña el papel de la velocidad. Proviene del promediado espacial de ésta. Es la cantidad que proporciona el caudal. Se trabajan con las siguientes ecuaciones:

- Conservación de masa (Continuidad de la descarga específica)
- Conservación cantidad de movimiento (Leyes de Darcy generalizadas)
- Conservación de los componentes gaseosos (ecuaciones de convección-difusión para los gases, ley de difusión adaptada al medio poroso).

Son necesarios, en las ecuaciones anteriores, distintos parámetros que caracterizan los medios físicos por los que se realizan los transportes y su interacción con los fluidos (permeabilidades, porosidad, coeficientes de difusión). Esto vale también para las restantes zonas de la pila.

- *Membrana:* en esta zona está el electrolito consistente en Nafión, con $H_2O(l)$, por el que circulan los iones H^+ del ánodo hacia el cátodo. La naturaleza del electrolito impide el movimiento de los gases a través de él. Se consideran las siguientes ecuaciones de transporte:

- Continuidad de la descarga específica (velocidad)

1. INTRODUCCIÓN

- Conservación cantidad de movimiento (Leyes de Schögl generalizadas, como las de Darcy, incluyendo el efecto del arrastre electrosmótico del $H_2O(l)$ por los iones H^+)
- Conservación iones H^+ (ley de Darcy generalizada, incluyendo el término de arrastre debido a las diferencias de potencial eléctrico en la membrana)
- Conservación de la energía (ecuación de convección-difusión para la temperatura, adaptada al medio poroso, más termino fuente óhmico debido a la densidad de corriente eléctrica generada por los iones H^+)
- Ecuación del potencial eléctrico en la membrana
- Ecuación de la densidad de corriente en función del potencial eléctrico.

De nuevo, son necesarios, en las ecuaciones anteriores, distintos parámetros que caracterizan los medios físicos por los que se realizan los transportes y su interacción con el $H_2O(l)$ y con los iones H^+ (permeabilidades, porosidad, coeficientes de difusión, permeabilidades electrocinéticas, conductividades eléctricas).

- *Capas catalíticas:* en estas regiones tienen lugar las reacciones químicas de oxidación y reducción que caracterizan la pila de combustible. Aquí se encuentra el *Pt* finamente dividido que cataliza las reacciones de oxidación y reducción. Una parte de Nafión que forma la membrana envuelve el catalizador para permitir la llegada de los reactantes. La zona es muy delgada en comparación con los restantes dominios de la pila. Las ecuaciones, en principio análogas a las anteriores, incluirán ahora términos fuente (distintos en ánodo y cátodo) para las sustancias reactivas (H^+ , H_2O , O_2 , H_2). Estos términos fuente se expresan como funciones de la densidad de corriente de transferencia del ánodo (para las reacciones anódicas) y del cátodo (para las reacciones catódicas). Las densidades de corriente de transferencia se relacionan con el sobrepotencial mediante las ecuaciones de Butler-Volmer. También se relacionan con el potencial eléctrico mediante la conductividad iónica. Como en la membrana y en las capas difusoras, es necesario conocer los distintos parámetros que caracterizan los materiales por los que se realizan los transportes.
- *Ecuaciones auxiliares:* además de la ecuación de estado de los gases, son necesarias ecuaciones auxiliares adicionales para evaluar algunos de los mencionados parámetros que caracterizan los materiales, cuyos valores pueden ser función de variables termodinámicas, como la temperatura, la presión y las concentraciones de alguna especie. Suelen considerarse ajustes funcionales a medidas experimentales. Son necesarias para evaluar, entre otras, la conductividad iónica del Nafión,

la presión de vapor del agua o los coeficientes de difusión binarios (necesarios también para evaluar difusiones no fickianas). Por último, también son necesarias expresiones para evaluar permeabilidades y coeficientes de difusión y conductividades térmicas en los medios porosos.

- *Condiciones de contorno:* es necesario en primer lugar prescribir los flujos y composición de los gases a la entrada de los canales. En las paredes de las placas bipolares que cierran los canales, se considera velocidad nula, flujo nulo de masa. Por último, se consideran flujos nulos para las cantidades que no pueden atravesar entrefases en dichas entrefases.

Consideraciones adicionales

A la vista de lo expuesto, se comprende la dificultad de la descripción de los fenómenos de transporte en una pila de combustible polimérica. Existen en la literatura científica diversos niveles de aproximación a esta descripción, en ocasiones con hipótesis diferentes para describir los mismos fenómenos físicos. Es fundamental ser equilibrado y consistente con el nivel de detalle escogido en la simulación de todos los procesos en la pila. En las siguientes secciones se describen en detalle una propuesta de modelado con las correspondientes ecuaciones.

1.0.3. Entornos de simulación

Las ecuaciones que se han descrito a lo largo de esta sección forman un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales acopladas. Como se ha mencionado, dichas ecuaciones contienen términos convectivos, difusivos y fuente, además de la presión para el transporte de cantidad de movimiento. Este tipo de ecuaciones son habituales en mecánica de fluidos y por tanto parece adecuada su simulación numérica mediante algún código de los utilizados en esa disciplina, adaptado a las características propias de las ecuaciones que describen las pilas de combustible.

En primer lugar es menester ser consistente con el nivel de detalle escogido en la simulación de la pila y equilibrado en dicho nivel de detalle para los distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en ella. Dado el elevado número de ecuaciones existentes, incluso en las formulaciones más sencillas, es fundamental la comprobación de que no hay ningún “hueco” en la descripción escogida, que no se olvida ningún parámetro y que el sistema de ecuaciones es consistente y completo.

Para que el método de discretización escogido sobre el mallado de la pila polimérica sea de utilidad, es preciso que se satisfagan una serie de condiciones que se describen a

1. INTRODUCCIÓN

continuación.

Consistencia: la discretización debe tender a ser exacta conforme el espaciado de la malla tiende a cero.

Estabilidad: no se amplían los errores que aparecen en el curso de los procesos de solución.

Convergencia: la solución de las ecuaciones discretizadas tiende a la solución exacta conforme el espaciado de malla tiende a cero.

Conservación: en ausencia de fuentes y en estado estacionario, la cantidad de una magnitud conservada que entra en un volumen es igual a la que sale.

Acotación: las soluciones numéricas deben tener valores comprendidos entre sus límites físicos.

Realizabilidad: las soluciones deben tener sentido físico

Las soluciones son evidentemente aproximadas. Los errores provienen del modelado, discretización y de los procesos iterativos. Hay que ponderar la importancia de estos errores frente al tiempo de cálculo extra necesario para minimizarlos.

El problema de simular una pila polimérica es, desde el punto de vista numérico y para modelos realistas, extraordinariamente complicado, debido a la enorme cantidad de procesos que ocurren en el interior de la pila y que han de ser simulados. Hay que ser cuidadoso a la hora de escoger el código computacional sobre el que se va a resolver el sistema de ecuaciones resultante, atendiendo a los criterios expuestos en los párrafos anteriores. Idealmente se debería tener acceso a todas las líneas del código. Esto sucede al utilizar códigos propios o cedidos con códigos fuente, probablemente la mejor solución para el simulador con experiencia en métodos numéricos. El uso de programas comerciales tiene el inconveniente de desconocer en muchos casos la naturaleza de los errores cometidos. Además, en general se prima en exceso la estabilidad frente a la precisión.

En este trabajo se ha escogido como código de trabajo OpenFOAM (<http://www.openfoam.com/#openfoam>), código CFD en volúmenes finitos, de elementos poliedrales, no estructurado, que ofrece una gran flexibilidad a la hora de diseñar un solver propio para incluir los fenómenos que ocurren dentro de una pila PEM.

1.0.4. Objetivos del trabajo

El resultado de la solución numérica del conjunto de ecuaciones elegido para modelar la pila polimérica es un conjunto de valores que representan la distribución espacial (y temporal en su caso) para cada una de las magnitudes simuladas. Estos resultados han de ser validados comparándolos con medidas experimentales existentes para condiciones de funcionamiento similares a las supuestas en el modelado. También pueden servir para verificar la validez de esas suposiciones. Aunque hay muchos trabajos valiosos que enfocan aspectos particulares del comportamiento de la pila polimérica, por ejemplo centrándose en la capa difusiva o los electrodos, etc., el objetivo final es lógicamente la simulación global del funcionamiento de la pila. Existe una intensa actividad científica en este campo, que se beneficia de las continuas mejoras en los modelados, la caracterización paramétrica de los materiales y métodos numéricos.

La ventaja fundamental de las simulaciones numéricas es que permiten cambiar parámetros importantes como la permeabilidad o porosidad simplemente cambiando un número en un archivo de datos, mientras que en un experimento esto mismo supondría el reemplazo de materiales por otros en algunos casos imposibles de adquirir. Una vez validado un modelo numérico, se puede estudiar fácilmente el efecto de la variación de algunos parámetros físicos en la pila polimérica.

También se mostrarán los valores de algunas magnitudes importantes en la descripción del estado estacionario del funcionamiento de la pila, como las fracciones molares de vapor de agua, hidrógeno, oxígeno, etc., así como la distribución espacial de la densidad de corriente y de los reactantes.

1. INTRODUCCIÓN

Capítulo 2

Modelo Matemático para un pila de tipo PEM

Como se ha mencionado en la introducción, en todo modelo hay que llegar a un compromiso entre el nivel de detalle y el esfuerzo requerido para obtener resultados a partir de él. En el presente trabajo se pretenden demostrar las ventajas de una nueva aproximación, para lo cual es conveniente la utilización de configuraciones geométricas e hipótesis físicas relativamente sencillas, como las que se muestran a continuación:

1. Geometría 2D simplificada, pero se incluyen todos los componentes de la pila.
2. Caso isoterma.
3. Caso estacionario.
4. Densidad constante.
5. Difusión de Fick.
6. PEM de alta temperatura (no hay agua líquida).
7. Hidrógeno y vapor de agua en la entrada anódica y oxígeno y vapor de agua en la catódica.
8. Se consideran pérdidas por activación, masa y óhmicas en la membrana.
9. Ecuaciones de transporte completas, incluyendo medio poroso.

Este capítulo consta de dos partes, en la primera parte se exponen las ecuaciones matemáticas que describen el movimiento de un fluido. En la segunda parte se exponen

2. MODELO MATEMÁTICO PARA UN PILA DE TIPO PEM

las ecuaciones de campo eléctrico y se explica como se acoplan estas ecuaciones en la fronteras para poder resolver el problema multifísico presente en este trabajo.

La idea general es considerar las reacciones electroquímicas que tienen lugar en las capas catalíticas como flujos salientes del dominio. La pila se dividiría entonces en tres dominios, ánodo, membrana y cátodo. La información entre ellos vendrá dada precisamente por el acoplo de los flujos en las fronteras.

2.1. Ecuaciones que describen el movimiento fluido.

El ingeniero francés Claude Navier y el matemático inglés George Stokes escribieron las ecuaciones básicas que describen el movimiento de un fluido, a las cuales se les conoce como "ecuaciones de Navier-Stokes". Estas ecuaciones expresan en el lenguaje del medio continuo las tres leyes de conservación básicas de la física: ecuación de continuidad o conservación de la masa, ecuación de conservación del movimiento y la ecuación de conservación de la energía.

La ecuación de continuidad se basa en la ley de conservación de la masa. Aplicado al concepto de movimiento de un fluido, la tasa de variación de la masa en un volumen de control es equivalente a la diferencia de la masa que entra y sale a través de sus fronteras.

La ecuación de conservación del movimiento se deriva de la aplicación del concepto de la segunda ley de Newton a un fluido en movimiento. La ecuación de movimiento se expresa en términos de la presión y los esfuerzos debido a la viscosidad actuando sobre una partícula fluida. La tasa de variación de movimiento en una partícula fluida es la diferencia de las fuerzas totales debido a los esfuerzos de la superficie y las fuerzas volumétricas que actúan sobre ella.

Combinando estos principios fundamentales, el movimiento de un fluido se describe mediante un conjunto de ecuaciones en derivadas parciales conocidas como las ecuaciones de Navier-Stokes. Estas ecuaciones son una representación matemática de las leyes de conservación de la física. En el caso de un flujo laminar, estacionario y incompresible las ecuaciones tienen la siguiente forma:

Ecuación de continuidad.

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.1)$$

Ecuación de Conservación de movimiento.

$$u_i \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} \quad (2.2)$$

donde p es la presión, ν la viscosidad cinemática, ρ es la densidad.

2.1.1. Ecuaciones para el medio poroso

Para un medio poroso (como en nuestro caso, por ejemplo, las capas difusoras) es conveniente distinguir entre dos tipos de promedios [Ochoa-Tapia and Whitaker \[1995\]](#):

Promedio superficial:

$$\langle \bullet \rangle = \frac{1}{V} \int_V \bullet \, dV, \quad (2.3)$$

Promedio intrínseco:

$$\langle \bullet \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} \bullet \, dV_\beta, \quad (2.4)$$

donde β indica la zona disponible para el que flujo se mueva libremente dentro del medio poroso (la parte "vacía" del medio poroso), y V indica un volumen lo suficientemente pequeño que se va a usar para calcular el promedio. De acuerdo con la notación V_β indica las zonas vacías dentro del volumen V , su fracción esta dada por la porosidad ε , por definición. Por lo tanto los promedios superficiales e intrínsecos están relacionados por $\langle \bullet \rangle = \varepsilon \langle \bullet \rangle^\beta$.

Se puede demostrar que el promedio superficial de la velocidad es la cantidad que se acopla a la velocidad del flujo en el medio libre (canales) y que el promedio intrínseco de la presión dentro del medio poroso es la cantidad que se acopla a presión del flujo libre. Simplificando la notación, u y p van a representar estas cantidades para el medio poroso. Para un aproximación estacionaria, las ecuaciones de conservación van a tener la forma:

1. Continuidad dentro medio poroso

$$\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (2.5)$$

2. Cantidad de movimiento dentro medio poroso

$$\frac{1}{\varepsilon^2} u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\nu}{\varepsilon} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\nu}{K} u_i, \quad (2.6)$$

2. MODELO MATEMÁTICO PARA UN PILA DE TIPO PEM

donde p es la presión, ν la viscosidad cinemática, ε la porosidad y K la permeabilidad, supuesto un medio poroso homogéneo e isotrópico. El segundo término de la ecuación 2.6 se conoce como la aproximación de Brinkman, y el tercero refleja la contribución de la ley de Darcy para el medio poroso. Se puede observar que las ecuaciones 2.1 y 2.2 son un caso particular de las ecuaciones 2.5 y 2.6 cuando la porosidad tiene el valor $\varepsilon = 1$ y la permeabilidad $K = \infty$. Como tal, las ecuaciones 2.5 y 2.6 se pueden usar, [Ochoa-Tapia and Whitaker \[1995\]](#), para todo el dominio computacional sin la necesidad de imponer condiciones de contorno “internas” para las entrefases entre el medio poroso y el medio libre.

2.1.2. Ánodo

Para el dominio anódico, tenemos que resolver el campo de velocidades u_i , la presión p y la fracción másica de hidrógeno C_{H_2} . La fracción másica de vapor de agua será $C_{H_2O} = 1 - C_{H_2}$. Las ecuaciones para el campo fluido utilizadas serán las de Navier-Stokes en el canal, promediadas para medio poroso en la capa difusora, vea la sección 2.1.1.

En cuanto a la fracción másica del hidrógeno, C_{H_2} , su ecuación de transporte es

$$u_j \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \gamma_{ef} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial x_j}, \quad (2.7)$$

donde γ_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo, que depende del medio poroso. Según [Fishman and Bazylak \[2011\]](#),

$$\gamma_{ef} = \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right)^\alpha \gamma \quad (2.8)$$

donde γ es el coeficiente de difusión en medio libre, ε_p es el umbral de porosidad para que exista filtrado y α es un parámetro de ajuste.

Las condiciones de contorno son

1. Paredes

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= 0 \\ \frac{\partial C_{H_2p}}{\partial x_n} &= 0 \end{aligned}$$

2. Entrada

$$\begin{aligned} \rho u_{ea} \\ C_{H_2e} \end{aligned}$$

3. Salida libre

$$\frac{\partial u_{as}}{\partial x_n} = 0$$

$$\frac{\partial C_{H_2s}}{\partial x_n} = 0$$

4. Salida capa catalítica

$$\rho u_{ac}$$

$$\rho u_{ac} C_{H_2c} - \rho \gamma'_{ef} \frac{\partial C_{H_2c}}{\partial x_n} = \rho u_{ac}$$

En la última condición se ha exigido que el flujo difusivo más el flujo convectivo de hidrógeno sea precisamente el flujo másico (en realidad su equivalente eléctrico) que ingresa en la membrana, fruto de la reacción electroquímica. Se recuerda que el vapor de agua no atraviesa la capa catalítica. Para la presión podemos tomar la condición que se ajusta a la de la velocidad, gradiente nulo en todas las fronteras. Las velocidades expresadas en las condiciones de contorno anteriores se refieren a sus componentes normales.

2.1.3. Cátodo

En el dominio catódico, tenemos que resolver el campo de velocidades u_i , la presión p y la fracción másica de oxígeno C_{O_2} . La fracción másica de vapor de agua será $C_{H_2O} = 1 - C_{O_2}$. Como en el caso del ánodo, las ecuaciones utilizadas serán las de Navier-Stokes en el canal, promediadas para medio poroso en la capa difusora.

En cuanto a la fracción másica del oxígeno, C_{O_2} , su ecuación de transporte es

$$u_j \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \gamma'_{ef} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x_j}, \quad (2.9)$$

donde γ'_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo, que depende del medio poroso:

$$\gamma'_{ef} = \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right)^\alpha \gamma' \quad (2.10)$$

donde γ' es el coeficiente de difusión del oxígeno en vapor de agua en medio libre. Al igual que en el ánodo, ε_p es el umbral de porosidad para que exista filtrado y α es un parámetro de ajuste.

Las condiciones de contorno son

2. MODELO MATEMÁTICO PARA UN PILA DE TIPO PEM

1. Paredes

$$\mathbf{u} = 0$$

$$\frac{\partial C_{O_2p}}{\partial x_n} = 0$$

2. Entrada

$$\rho u_{ec}$$

$$C_{O_2e}$$

3. Salida libre

$$\frac{\partial u_{cs}}{\partial x_n} = 0$$

$$\frac{\partial C_{O_2s}}{\partial x_n} = 0$$

4. Salida capa catalítica

$$-\rho u_{cc}$$

$$\rho u_{cc} C_{O_2c} - \rho \gamma'_{ef} \frac{\partial C_{O_2c}}{\partial x_n} = 4\rho u_{cc}$$

En la última condición se ha exigido que el flujo difusivo más el flujo convectivo de oxígeno sea consistente con el flujo másico total. Puesto que por cada 2 gr/s (H_2) que entran a la membrana, salen 2 gr/s que entran en el cátodo, igual a los 10 gr/s del H_2O menos los 8 gr/s del medio mol de O_2 . Por tanto por cada 2 gr/s que entran en total, se van 8 gr/s de O_2 , 4 veces más. Para la presión podemos tomar la condición que se ajusta a la de la velocidad, gradiente nulo en todas las fronteras. Las velocidades expresadas en las condiciones de contorno anteriores se suponen normales a las entradas y salidas, como en el caso anódico.

2.2. Ecuaciones Campo Eléctrico, Membrana

En la membrana se debe resolver una ecuación de transporte, conservando la cantidad de movimiento de los protones que se mueven a través de la misma. Para plantearlo de manera lógica pero simplificada, supongamos un caso de membrana bien hidratada.

Si consideramos la situación del agua en equilibrio y no nos planteamos su evolución, se puede proponer la siguiente ecuación de transporte para la velocidad protónica:

$$\frac{1}{\varepsilon^2} u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\nu}{\varepsilon} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} - \lambda u_i + \frac{\rho_q}{\rho} E_i, \quad (2.11)$$

donde ε es la porosidad asociada a los canales de agua generados en la membrana, λ un coeficiente tipo Darcy, que refleja el efecto de frenado del movimiento de los protones hidratados, E_i la componente i del campo eléctrico en el interior de la membrana y ρ_q la carga eléctrica protónica por unidad de volumen.

Según Steinkamp et al. [2008], el mecanismo de transporte de protones a través de la membrana, en situaciones de hidratación perfecta, viene dominado por el gradiente de presión más el campo eléctrico. Estas magnitudes podrían también reflejar el comportamiento de una membrana de alta temperatura. Aunque el gradiente de presión se refiere al conjunto agua-protones hidratados, nos tomamos la libertad de suponerlos en un estado de equilibrio de forma que aplicamos la ecuación anterior directamente a los protones. Luego se explicará porqué es una aproximación razonable.

Podemos despreciar en la ecuación anterior 2.13 el efecto de difusión de cantidad de movimiento frente al término de Darcy y podemos observar que el trabajo no conservativo (por unidad de volumen) realizado sobre los protones para un movimiento rectilíneo que cruce perpendicularmente la membrana de espesor L es:

$$W_v = \rho \lambda u_n L$$

Ese trabajo se refleja en una pérdida de energía asociada que se ha convertido en calor. Esa pérdida sería la misma si el único mecanismo de transporte fuera un campo eléctrico constante, en cuyo caso

$$j_n = \sigma E_n,$$

donde σ es la conductividad protónica. El campo eléctrico se relaciona con el potencial, $E_n = -\frac{d\phi}{dx_n}$, con lo que integrando el potencial $\Delta\phi = \frac{j_n L}{\sigma}$ y sustituirlo en la ecuación anterior para conductividad constante a lo largo de L , con lo que el trabajo eléctrico es

$$W_v = \Delta\phi \rho_q = \frac{\rho_q j_n L}{\sigma} = \frac{\rho_q^2 u_n L}{\sigma}.$$

De ahí que podemos relacionar λ con la conductividad protónica σ :

$$\lambda = \frac{\rho_q^2}{\rho \sigma}. \quad (2.12)$$

En nuestro caso sabemos que el potencial es constante a lo largo de la capa catalítica anódica y también de la capa catalítica catódica, con lo que, al ser la conductividad constante (medio homogéneo), el campo eléctrico es constante, en dirección normal, sentido contrario al movimiento y de valor $E_n = -\frac{\Delta\phi}{L}$.

2. MODELO MATEMÁTICO PARA UN PILA DE TIPO PEM

Nos interesa ahora relacionar la densidad eléctrica protónica con la densidad másica protónica:

$$\frac{\rho_q}{\rho} = \frac{\text{carga protones}}{\text{Unidad masa}} = \frac{\text{carga protones } 1Kg}{1Kg} = 1000FC/Kg,$$

donde $F = 96,485$ es la constante de Faraday desprovista de dimensiones (C/mol).

Por último, según el principio de electroneutralidad, el número de protones circulantes es igual al número de grupos sulfonados (ambos con valencia 1), con lo que ρ_q es igual a la concentración de grupos sulfonados de la membrana.

Tras estas disquisiciones, la ecuación de transporte protónica queda:

$$\frac{1}{\varepsilon^2} u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{10^3 F}{\rho_q} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\nu}{\varepsilon} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\rho_q 10^3 F}{\sigma} u_i - \rho_q \frac{\Delta \phi_i}{L}, \quad (2.13)$$

Sabemos que la caída de potencial (en dirección normal, prescindimos de subíndice “n”) es:

$$\Delta \phi = 1,235 - \eta_a - \eta_c - \phi_\Omega, \quad (2.14)$$

es decir, la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo es el potencial teórico, 1,235 (suponemos temperatura constante) menos los sobrepotenciales anódicos y catódicos y la pérdida de potencial asociada a la resistencia en la membrana.

2.2.1. Condiciones de contorno

En la membrana se han de acoplar los flujos másicos a los flujos de protones. En el lado del ánodo tendremos:

$$j_a = \frac{\rho u_a 2F}{M_{H_2}} = j_{ar} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_{2r}}} \right)^{1/2} \left(\exp \left(\frac{-\alpha_a F}{RT} \eta_a \right) + \exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a \right) \right), \quad (2.15)$$

donde j_a es la densidad de corriente (superficial) en un punto de la entrada a la membrana y F es la constante de Faraday, que también representa la carga eléctrica en un mol de electrones. La segunda igualdad corresponde a la ecuación de Butler-Volmer, donde j_{ar} es una densidad de corriente de referencia, $C_{H_{2r}}$ una fracción másica de referencia.

En el lado del cátodo tenemos una ecuación análoga:

$$j_c = \frac{\rho u_c 4F}{M_{O_2}} = j_{cr} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_{2r}}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right), \quad (2.16)$$

cuyas variables son las equivalentes, pero obviamente referidas al cátodo.

Nótese por último que tenemos implícitas dos condiciones más, suponemos que la conductividad electrónica en ánodo y cátodo es lo suficientemente grande como para que el potencial sea constante en cada una de las capas catalíticas. Así su promedio ha de ser igual a cualquier valor local en cada una de las mismas:

$$\langle \phi_a \rangle = \phi_a = 0 \quad (2.17)$$

$$\langle \phi_c \rangle = \phi_c, \quad (2.18)$$

donde el potencial del electrodo del hidrógeno se toma nulo por convenio.

2.3. Acoplamiento de las ecuaciones y método numérico

A partir de estas ecuaciones se ha de obtener la curva de polarización, es decir, la curva de intensidad frente a voltaje. Para ello se fijará una intensidad y con la ayuda de las ecuaciones anteriores, se calcula numéricamente la caída de potencial entre las dos capas catalíticas de la pila. Para otros valores de la intensidad se obtendrán diferentes caídas de potencial, de esta manera se construirá la mencionada curva de polarización.

Vamos a observar las simplificaciones en dos casos extremos, lo que va a ayudar a entender el comportamiento de la monocelda. Por el principio de mínima disipación de Onsager para sistemas "linealmente" fuera de equilibrio (Onsager [1931] y Horne and Karamcheti [1988]) sabemos que los procesos de transporte en el interior de la celda van a tender a minimizar la disipación de energía.

A continuación se describe el primer caso "extremo", cuando la conductividad σ muy alta. Puesto que el flujo en la membrana no disipa apenas $\phi_\Omega = 0$, el flujo de protones en la misma se adaptará a las soluciones correspondientes a los flujos que sí disipan, los correspondientes al ánodo y cátodo. En ese caso, se pueden resolver por separado ambos flujos disipativos para cada intensidad.

El segundo caso "extremo" es el correspondiente a una situación con conductividad σ muy baja, es decir, cuando la membrana es muy disipativa. Al mismo tiempo, el flujo de oxígeno que entra en el es abundante muy por encima del requerido por la estequiometría. Este caso representa de hecho una situación bastante realista. El principio de mínima disipación nos llevaría en este caso a resolver de manera independiente el flujo anódico y considerar en la membrana un flujo unidireccional perpendicular (mínima disipación). Esto supone fijar el flujo en la capa catódica, que se resolvería a posteriori. Puesto que este caso corresponde a una situación realista, merece la pena describir un

2. MODELO MATEMÁTICO PARA UN PILA DE TIPO PEM

posible método iterativo para su solución en detalle.

2.3.1. Método iterativo caso real simplificado

Suponemos conocida la intensidad I . Para obtener un punto de la curva de polarización, calculamos la caída de potencial entre ánodo y cátodo $\Delta\phi$ de la siguiente manera:

1. Para iniciar el proceso iterativo suponemos I generada de forma uniforme en el ánodo. Eso implica $j_a = \frac{I}{h}$, donde h es la altura de la pila.

Entonces:

$$j_a \xrightarrow{2.15} \rho u_a \xrightarrow{2.6, 2.7} C_{H_2} \xrightarrow{2.15} \eta_a \xrightarrow{2.18} \langle \eta_a \rangle \xrightarrow{2.15} j_a^* \xrightarrow{I=cte} j_a,$$

donde en el último paso se corrige la densidad de corriente con una constante k para conservar la intensidad, de forma que

$$I = \int_h k j_a^* dy.$$

Esto es necesario porque al promediar η_a no conservamos la intensidad total I .

El proceso iterativo queda así definido para el ánodo. Se obtiene para cada punto de la capa catalítica j_a y el valor global η_a constante. Un valor de k próximo a 1 indicará convergencia.

2. Para la membrana, y por el mencionado principio de Onsager, suponemos movimiento unidireccional de forma que, para cada localización se tiene

$$j_a = j_c$$

con una caída de potencial por resistencia óhmica, que de manera simplificada se puede estimar como $\phi_\Omega = \frac{L \langle j_a \rangle}{\sigma}$.

3. Para el cátodo, tenemos el valor de j_c definido, de manera que podemos proceder como para el ánodo pero sin necesidad de realizar iteraciones ulteriores. De esta forma obtendríamos η_c , con lo que a partir de la ecuación 2.14 podríamos dibujar el primer punto de la curva de polarización. Nótese que este valor de η_c no es uniforme. Bajo nuestra hipótesis de membrana muy disipativa y abundante oxígeno,

habría que tomar el valor mayor de los encontrados, pues sería el potencial requerido para absorber el flujo de protones en el punto de mayor flujo. En el resto de puntos habría, por decirlo de manera coloquial, un “exceso” de concentración de oxígeno sobre el valor requerido para generar la corriente que no se aprovecharía.

2.3.2. Comentarios

En realidad la solución anterior es un poco disipativa de más. La razón es que las pérdidas por sobrepotencial anódico son muy pequeñas comparadas con las del sobrepotencial catódico, lo que para situaciones alejadas del “starving” de hidrógeno haría más eficientes energéticamente y por tanto más realistas, soluciones en las que η_a teórico no fuera igual en todo el ánodo, a cambio de que si fuera más uniforme en el cátodo. Una posible aproximación sería considerar flujo uniforme en el ánodo (y cátodo), de tal forma que, al ser abundante el oxígeno en el cátodo, el sobrepotencial catódico sería de valor muy uniforme, y por tanto habría menos disipación energética. Se deja como tema abierto, así como la solución en situaciones no extremas.

2. MODELO MATEMÁTICO PARA UN PILA DE TIPO PEM

Capítulo 3

Simulación Numérica

3.1. Geometría del Dominio

En los capítulos anteriores se explicó que para este trabajo se utilizará un modelo simplificado 2D. A continuación se puede observar la geometría del dominio:

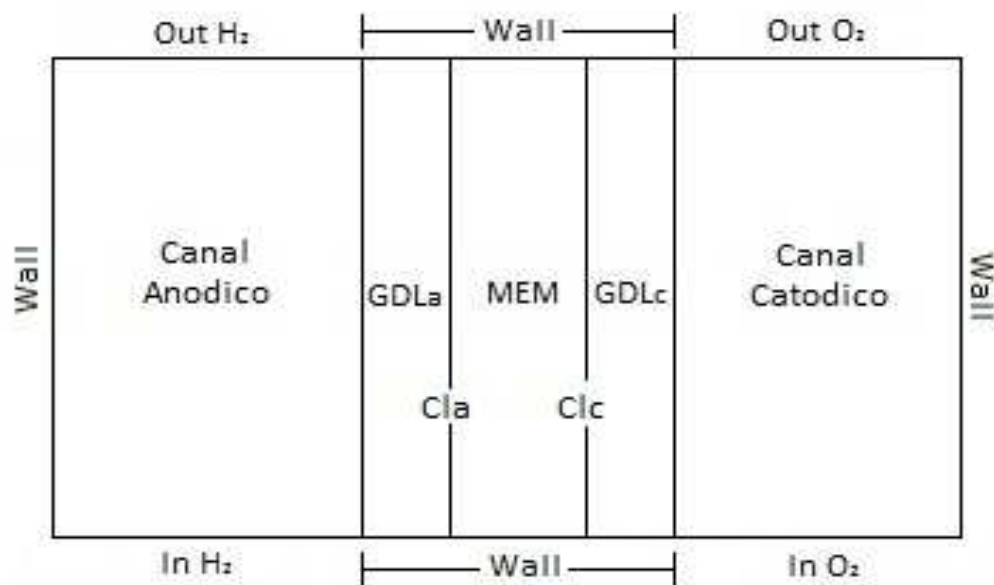


Figura 3.1: Geometría del dominio.

Y en el cuadro a continuación se muestran las características del dominio:

3. SIMULACIÓN NUMÉRICA

| Dimensión | Valor |
|---|-----------------------|
| Longitud total del domino | $0,0712m$ |
| Anchura de los canales Anodo y Cátodo | $3,18 \cdot 10^{-3}m$ |
| Anchura de la capa difusora (GDL) (2) y (6) | $3,10 \cdot 10^{-4}m$ |
| Anchura capa catalítica (3) y (5) | $1,0 \cdot 10^{-5}m$ |
| Anchura de la membrana (4) | $5,1 \cdot 10^{-5}m$ |

Cuadro 3.1: Dimensiones del dominio computacional

3.2. Malla computacional

La malla que se ha utilizado para este trabajo es una malla de elementos cuadriláteros y de un tamaño aproximado de 8.600 elementos. También se observa en la figura 3.3 que la razón de aspecto de la malla decrece conforme nos movemos hacia la capa catalítica. De esta manera se garantiza que las variaciones de la magnitudes de interés son captadas correctamente, a la vez que se ahorran nodos computacionales. En la zona central el mallado es ya uniforme.

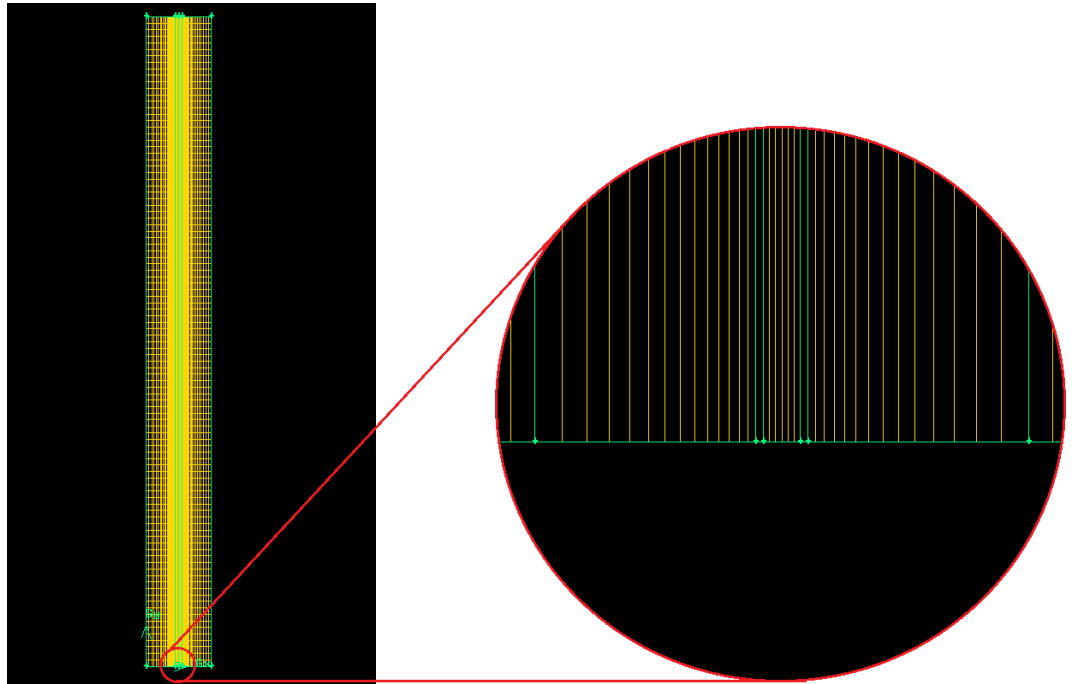


Figura 3.2: Malla del domino computacional.

3.3. Simulación numérica

Según el modelo que se ha mostrado en el capítulo anterior, se distinguen básicamente dos tipos de regiones en la monocelda: regiones donde circulan fluidos (los canales más las capas difusoras -GDL-) y regiones donde circulan los protones (la membrana únicamente). Las capas catalíticas marcan la frontera entre ambos tipo de regiones, ya que en este trabajo se consideran infinitamente delgadas (líneas en el caso 2D). En los canales y las capas difusoras (GDL) se aplican las ecuaciones de Navier-Stokes, con la formulación de Ochoa en medios porosos (GDL) que evita la introducción de condiciones de contorno internas entre el canal y la capa difusora. En las capas catalíticas se generan las reacciones electrolíticas, que se expresan como flujos entrantes o salientes de los reactantes. En la membrana el flujo de protones en las fronteras se adecúa a los anteriores mediante la correspondiente ley de conservación y las ecuaciones de Butler-Volmer. El modelo desarrollado para la membrana bajo la hipótesis de Onsager implica para los protones un movimiento unidireccional normal a la membrana, lo que se refleja como una simple ley de Ohm.

Las subrutinas necesarias se han escrito como módulos para OpenFOAM, un código numérico basado en volúmenes finitos de libre distribución, OpenFOAM.

3.3.1. Parámetros de simulación

| | Ánodo | Cátodo |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Combustible | Hidrógeno | Oxígeno |
| Permeabilidad K (m^2) | $2,584 \times 10^{-13}$ | $2,584 \times 10^{-13}$ |
| Porosidad (ε) | 0,517 | 0,517 |
| C_{ref} | 0,909657 | 1,09013 * |
| j_{ref} (A/m^2) | 10000 | 0,032 |
| Constante Faraday (C/mol) | 96485 | 96485 |
| Temperatura ($Kelvin$) | 353 | 353 |
| Constante de gases R ($J/molK$) | 8,314 | 8,314 |
| Masa Molar (Kg/mol) | 0,002 | 0,032 |
| Presión kPa | 101,1 | 101,1 |
| Número de electrones involucrados α | 2 | 1 |
| Densidad de mezcla ρ (Kg/m^3) | 0,08988 | 1,2 |

Cuadro 3.2: Cuadro parámetros simulación

* Este valor por encima de 1 es consecuencia de tomar valores de densidad constantes

3. SIMULACIÓN NUMÉRICA

para las mezclas de gases, lo que obviamente no es la situación real (ver capítulo 2)

Capítulo 4

Resultados Numéricos

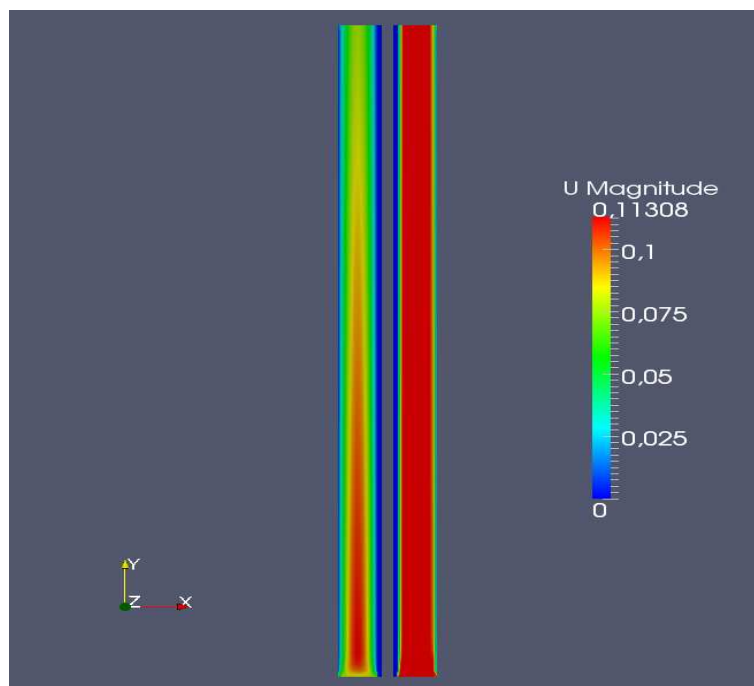
En esta sección se discuten los resultados de la simulación numérica de la pila de combustible.

Se obtienen la curva de polarización de la pila, curva de eficiencia, y otras curvas de importancia en el estudio del funcionamiento de una pila. En los resultados de algunas gráficas que se presentan a continuación, se han separado los canales (ánodo y cátodo) de forma artificial, únicamente mostrando el canal del ánodo, GDLs, capas catalíticas, y canal del cátodo, ya que en la membrana no se resuelve realmente ninguna ecuación. Lo que se hace es un “mapping” de la cantidad de movimiento (corriente) saliente del ánodo con el modelo asociado a conductividad baja, que implica movimiento unidireccional perpendicular a la membrana. A continuación se presentan resultados para un caso específico de corriente de $5,000 A/m^2$

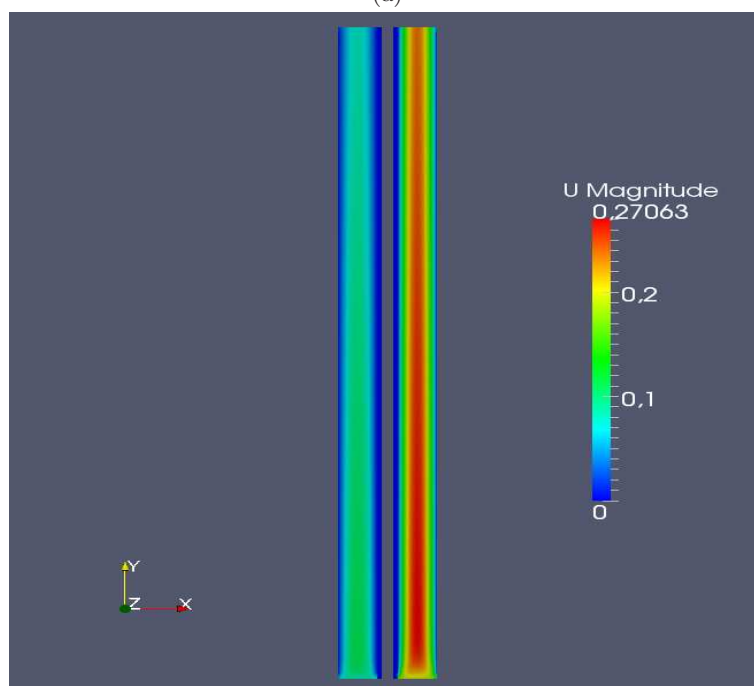
4.1. Velocidad

En la Figura 4.1 se presentan los valores del módulo de la velocidad tanto para la región anódica como para la catódica. Para una mejor comprensión, se presenta esta cantidad primeramente utilizando un mapa de colores adecuado a las variaciones de su magnitud en el ánodo (Figura 4.1 (a)), y posteriormente, adecuado a las variaciones de su magnitud en el cátodo (Figura 4.1 (b)).

4. RESULTADOS NUMÉRICOS



(a)



(b)

Figura 4.1: Modulo de la Velocidad en el ánodo(izquierdo) y cátodo(derecho)

En la figura 4.2 se observa el perfil de velocidad extraído para un corte transversal del ánodo a media altura. Por las condiciones de contorno a la entrada y el consumo de H_2 correspondiente a la densidad de corriente demandada ($5000 A/m^2$), la magnitud de la velocidad que atraviesa la GDL es muy pequeña comparada con la del canal en la parte central mostrada. De aquí que el perfil de velocidad sea aproximadamente parabólico en el canal, con una pequeña perturbación a la entrada de la capa difusora.

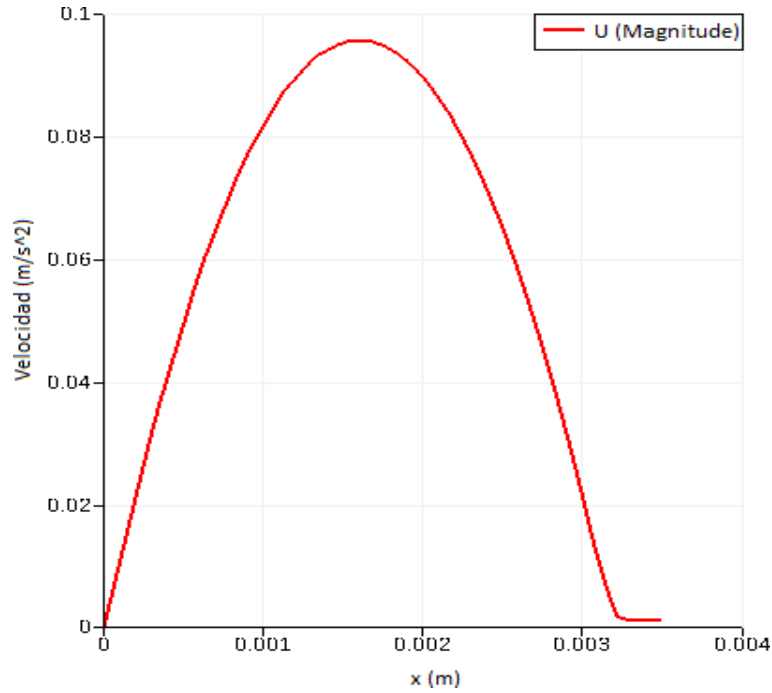


Figura 4.2: Perfil de velocidad en corte transversal del ánodo a media altura.

En la figura 4.3 se observan los vectores de velocidad para las regiones del ánodo y cátodo. En la imagen aumentada se observa un detalle para mostrar con más claridad las direcciones de la velocidad. En la zona del ánodo la GDL se ha coloreado de morado, la capa catalítica de color amarillo, y se observa en estas zona la unidireccionalidad del flujo y que es normal a la superficie. Obsérvese que esto está de acuerdo con el principio de mínima disipación de Onsager [Onsager \[1931\]](#), debido al mayor carácter disipativo de los medios porosos.

En la región del cátodo se observa el mismo comportamiento que en el ánodo. En este caso, la zona de color azul representa la GDL y la zona en rojo es la capa catalítica. Se observa análogamente en estas zonas cómo el flujo también es unidireccional y normal a la superficie en la frontera de la capa catalítica.

4. RESULTADOS NUMÉRICOS

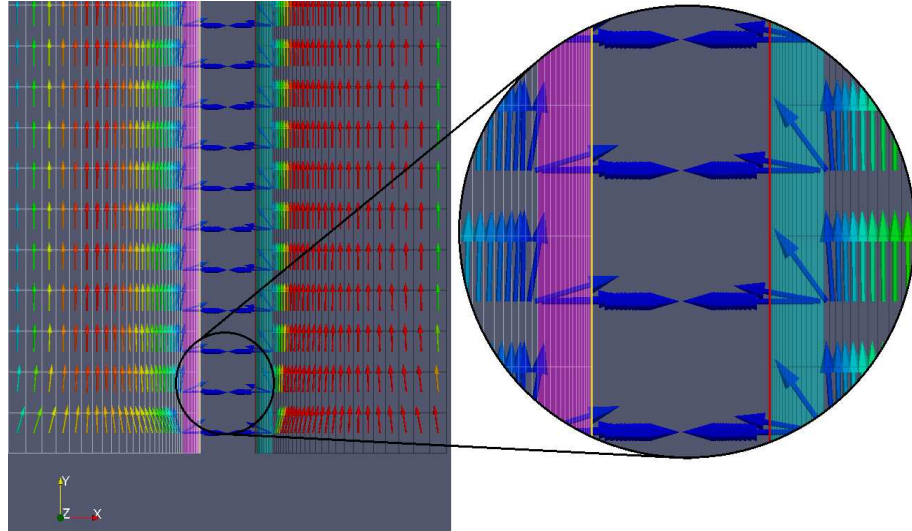


Figura 4.3: Vectores de velocidad ánodo y cátodo.

En esta figura 4.4 se muestra el perfil de velocidad en salida capa catalítica del ánodo. Claramente se observa cómo en la zona de entrada del canal la velocidad es mayor. Esto se debe básicamente a que la concentración de H_2 es mayor en las zonas cercanas a la entrada y por tanto (Butler-Volmer) mayor la corriente generada que atraviesa la membrana. Por conservación de masa también ha de ser mayor el flujo de H_2 saliente y por tanto la velocidad.

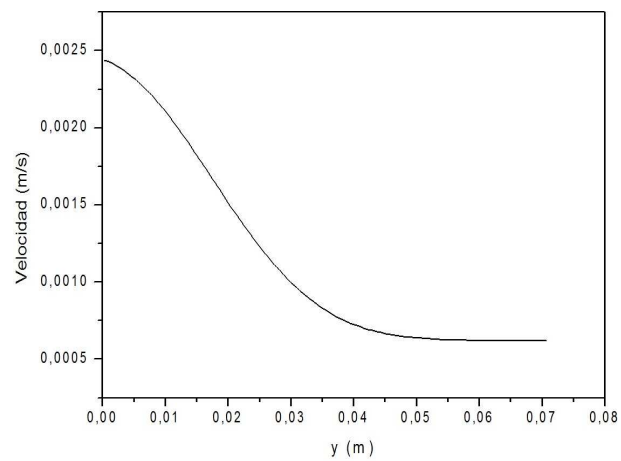


Figura 4.4: Perfil de velocidad salida capa catalítica del ánodo.

4.1.1. Hidrógeno y oxígeno

En la figura 4.5 se muestran las fracciones másicas de H_2 (ánodo) y O_2 (cátodo). El progresivo consumo de H_2 a través de la capa catalítica hace disminuir su fracción másica conforme nos movemos hacia la salida del canal. En la región catódica este efecto es relativamente menor al estar en exceso estequiométrico. En el canal catódico el O_2 muestra un perfil de fracción másica más abrupto transversalmente debido a su mayor convección. Se recuerda que en el modelo aproximado, es el flujo en el ánodo el que regula las reacciones estequiométricas. En este caso al entrar ambos gases en el mismo sentido (co-flujo) no se producen distorsiones en el flujo del oxígeno a lo largo de la capa catalítica, como se puede observar en la figura 4.6.

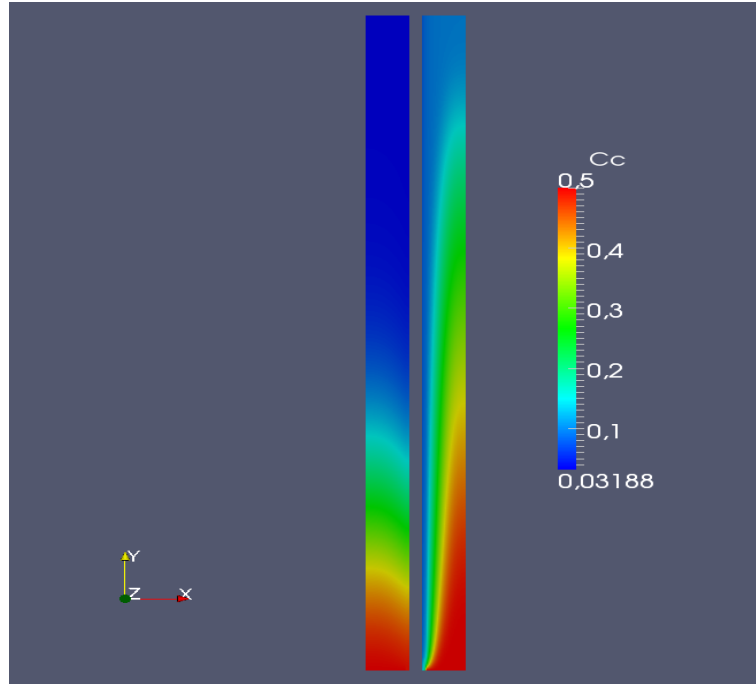


Figura 4.5: Fracciones másicas ánodo y cátodo

En dicha figura 4.6 se muestra la variación de las fracciones másicas de H_2 y de O_2 a lo largo de las capas catalíticas correspondientes. El valor medio de O_2 es considerablemente menor que el del H_2 . Esto se debe a que su masa molecular es mucho mayor que la del H_2 (ver ecuaciones 2.15 y 2.16)

4. RESULTADOS NUMÉRICOS

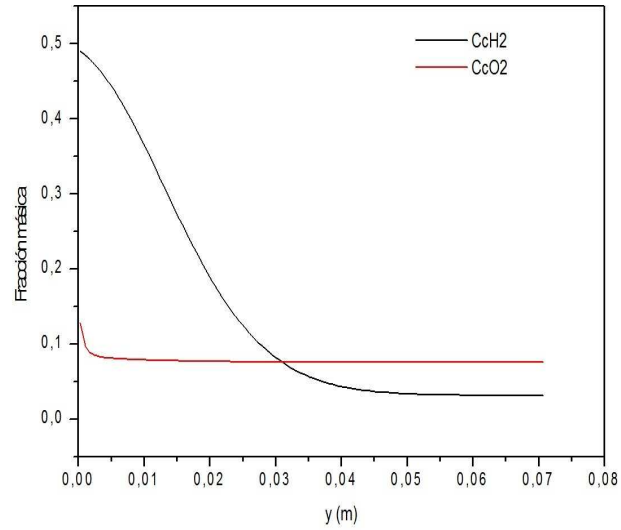


Figura 4.6: Variación de la fracción másica H_2 y O_2

En la figura 4.7 se presenta la variación de la densidad de corriente de las capas catalíticas anódica (H_2) y catódica (O_2). Ambos perfiles son idénticos debido a las suposiciones del modelo utilizado. Se aprecia cómo la corriente es mucho mayor en las zonas cercanas a la entrada del dominio. Esto se debe a la mayor cantidad de concentración de hidrógeno, como se ha comentado anteriormente, ya que la densidad de corriente depende de la concentración de hidrógeno.

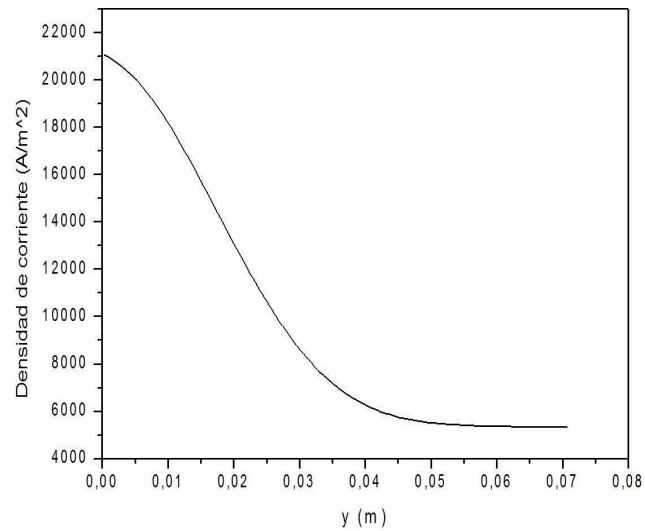


Figura 4.7: Variación de la densidad de corriente en las capas catalíticas.

En la figura 4.8 se presenta la imagen del sobrepotencial anódico η_a y catódico η_c . Ambos perfiles son planos, lo que es coherente con la conductividad electrónica infinita que se ha supuesto para las capas catalíticas. También se observa, como es bien conocido, que el sobrepotencial catódico es bastante mayor que el anódico.

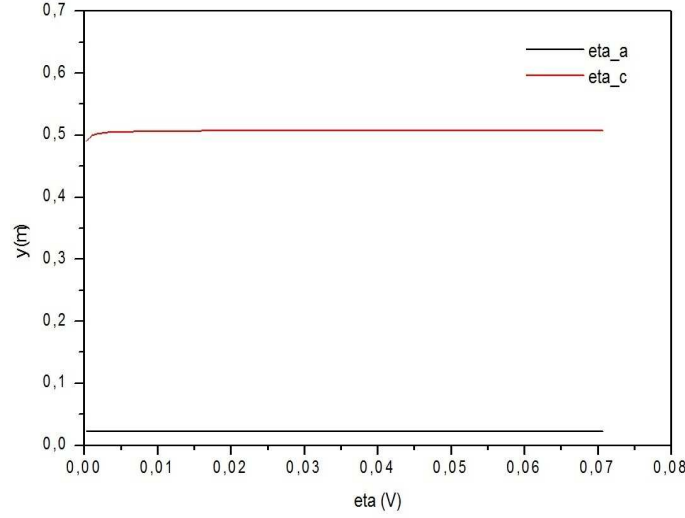


Figura 4.8: Perfiles de η ánodo y cátodo.

4.2. Curva de polarización y otras

En las figuras que se presentan a continuación se realizan comparaciones cualitativas con la literatura, ([Barbir \[2005\]](#)). Para ilustrar el comportamiento del modelo, se muestran resultados para distintas intensidades requeridas a la pila. Estos valores (12) son los siguientes: 50, 100, 200, 500, 750, 1000, 2500, 5000, 7500, 10.000, 12.500, 15.000 (A/m^2).

4. RESULTADOS NUMÉRICOS

Curvas de pérdidas por activación

En la figura 4.9(b), se presentan las pérdidas por activación. La polarización por activación ocurre tanto en el ánodo como en el cátodo, pero la reducción del oxígeno requiere mayores sobrepotenciales, debido a que esta reacción es mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno en el lado del ánodo. De la figura 4.9 se observa que ambas gráficas comparan muy bien y las diferencias cuantitativas se deben básicamente a las diferentes condiciones utilizadas en Barbir [2005] y en la presente simulación numérica.

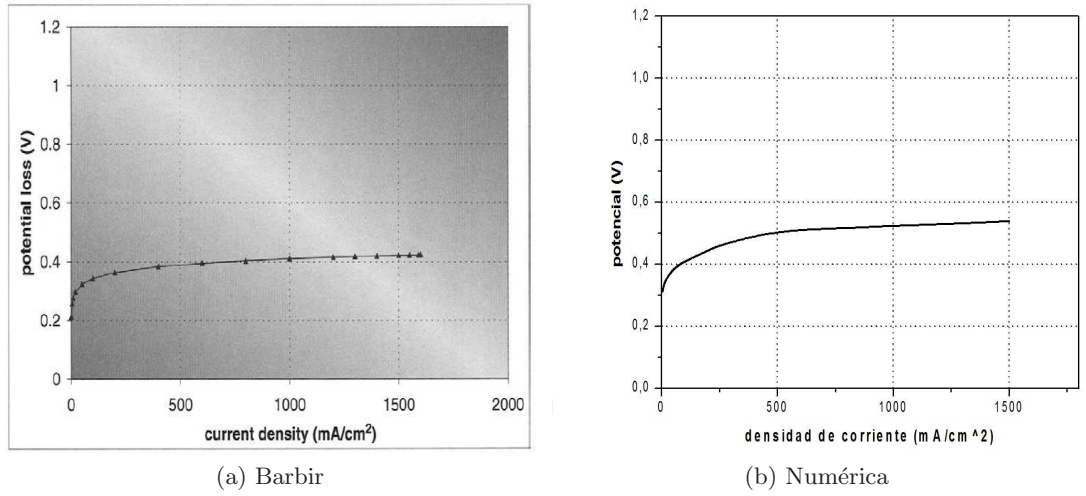


Figura 4.9: Comparativo curva de pérdidas por activación.

Curva de pérdidas óhmicas

En la figura 4.10 se presenta la curva de las pérdidas óhmicas, que en el presente modelo están limitadas al flujo de protones a través de la membrana. Se puede observar claramente cómo ambas gráficas muestran la ley de Ohm, que define una relación directamente proporcional entre el potencial y la corriente, $\phi_{\Omega} = \frac{L\langle j_a \rangle}{\sigma}$.

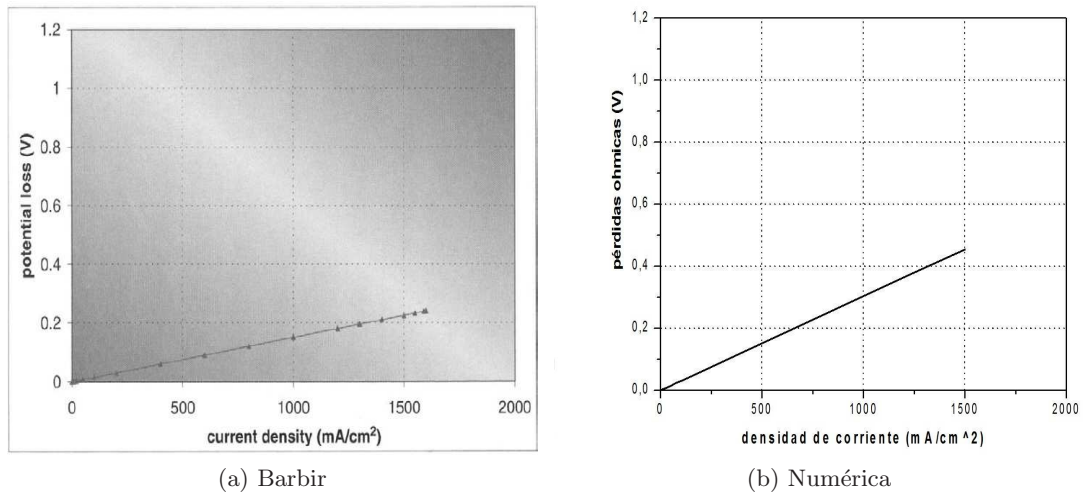


Figura 4.10: Comparativo curva de pérdidas óhmicas

Curva de pérdidas por concentración de masa

En la figura 4.11 se observa la gráfica de pérdidas por concentración de masa. Esta gráfica describe el momento en el cual se alcanza el valor en el que la tasa de consumo es mayor que la tasa de difusión del reactivo. De observa como esta gráfica de la figura 4.11 (b) compara cualitativamente bien con la gráfica (a).

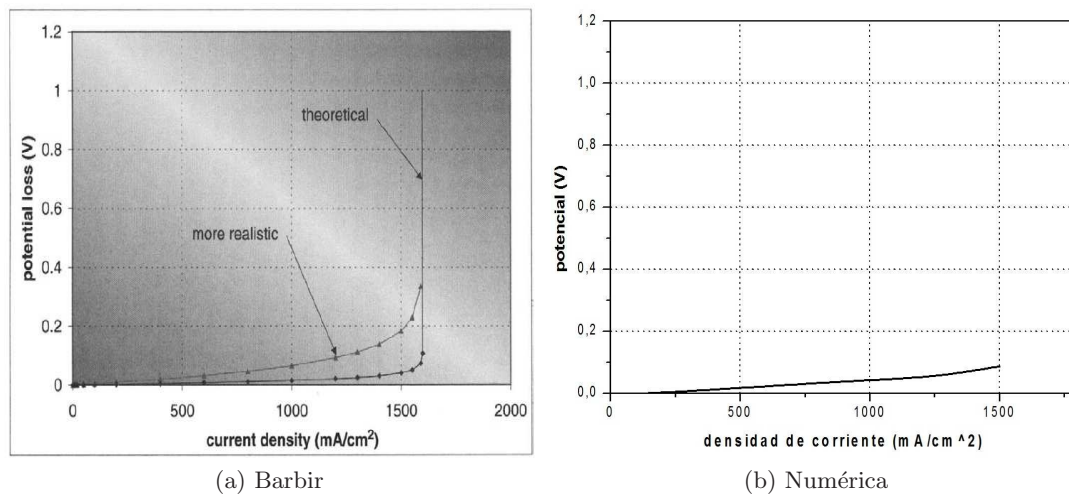


Figura 4.11: Comparativo curva de pérdidas por concentración de masa

4. RESULTADOS NUMÉRICOS

Curva de polarización

La curva de polarización, mostrada en la figura 4.12, es la gráfica que mejor caracteriza el comportamiento global de una pila de combustible. En la zona inicial se observa que la polarización por activación es dominante. A continuación la curva muestra una línea cuasi-recta de pendiente negativa, zona donde las pérdidas óhmicas son dominantes. Por último se observa la zona de las pérdidas por masa. La curva cae en la parte final rápidamente debido a que en ese momento se empieza a consumir todo el hidrógeno disponible. Numéricamente se manifiesta una falta de convergencia para valores de corriente mayores de 15000 A/m^2 .

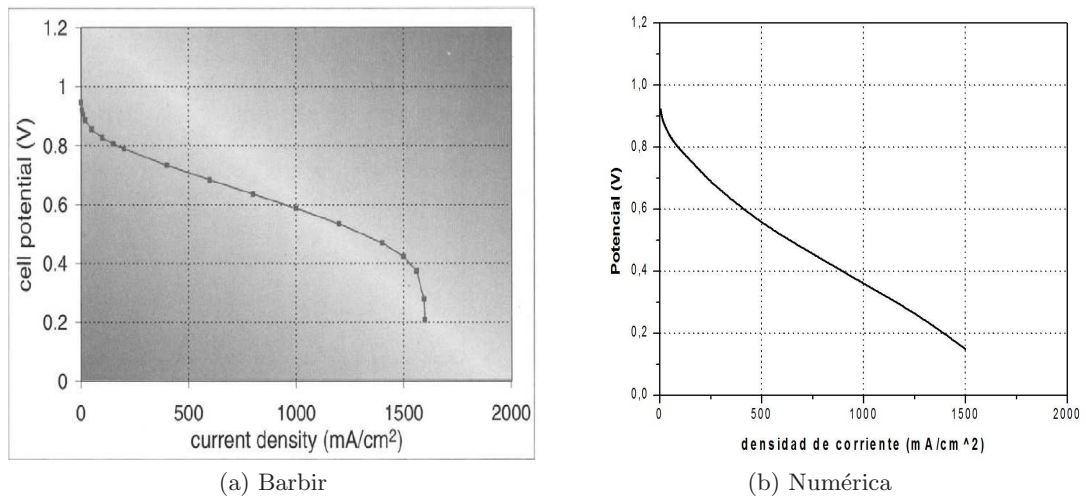


Figura 4.12: Comparativo Curva de polarizacion

Curva de densidad de potencia frente a densidad de corriente

En esta figura 4.13 se observa la curva de densidad de potencia frente a densidad de corriente. Esta curva representa la potencia que la pila entrega para una cierta solicitud requerida. La potencia eléctrica por unidad de área, es el resultado del producto del potencial y de la densidad de corriente ($W = \phi_{\Omega} j$). Esta curva es de mucha utilidad ya que permite tener conocimiento de los rangos de valores de densidad de corriente a los cuales se puede operar la pila y a su vez que esta pueda entregar su máxima potencia eléctrica. Hay que resaltar que no es conveniente operar la pila de combustible por encima ciertos valores de potencia ya que el mismo valor de potencia se puede obtener a menores valores de densidad de corriente.

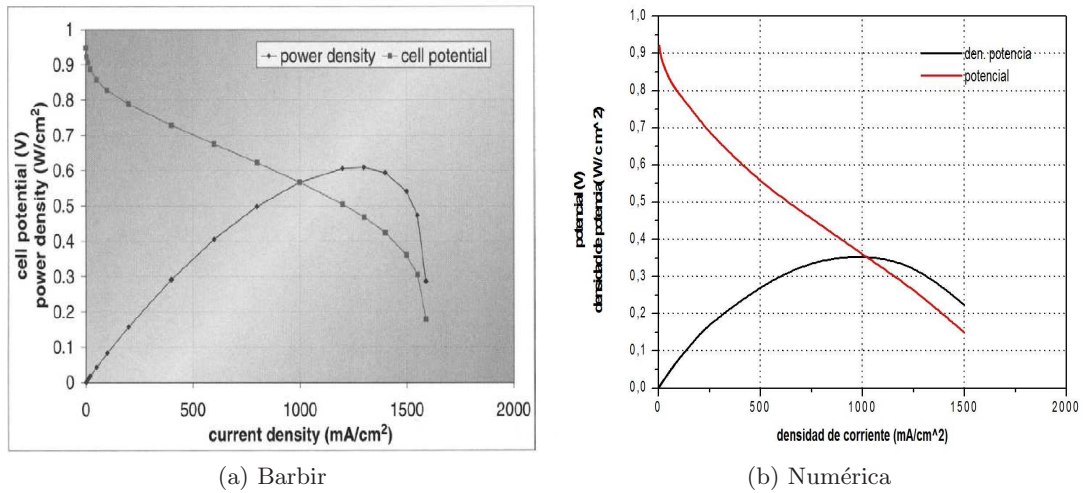


Figura 4.13: Comparativo densidad potencia frente a densidad de corriente

Curva de potencial-eficiencia frente a la densidad de potencia

En la figura 4.14 se presenta el potencial-eficiencia frente a la densidad de potencia. Se observa que al igual que la curva de potencia frente a la densidad de corriente, existe una potencia máxima que la pila puede alcanzar, debido a que la eficiencia de la pila es directamente proporcional al potencial. Se pueden obtener mayores eficiencias con menores densidades de potencia, ya que el punto de operación se puede seleccionar donde convenza o donde se necesite operar la pila. También se puede observar que las gráficas de la figura 4.14 muestran un acuerdo cualitativo.

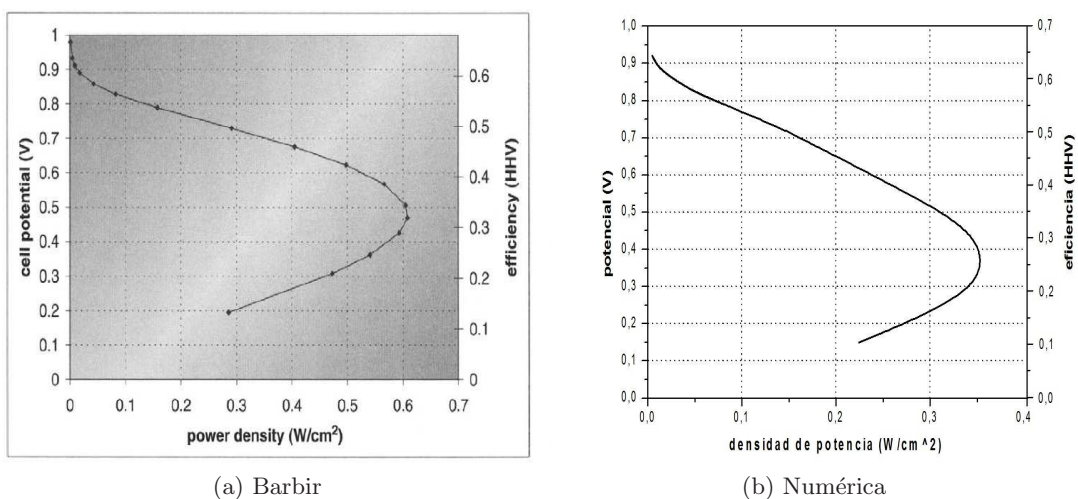


Figura 4.14: Comparativo de curva potencial-eficiencia frente a la densidad de potencia

4. RESULTADOS NUMÉRICOS

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se ha mostrado un nuevo tipo de modelización, basada en el principio de mínima disipación de Onsager, que permite acoplar con fundamentos físicos, los distintos fenómenos de transporte que tienen lugar en una monocelda de una pila PEM. Se ha utilizado una geometría 2-D en una configuración física relativamente sencilla que ya permite mostrar que esta aproximación es correcta. Para ello se han implementado las necesarias subrutinas en un código numérico sobre volúmenes finitos de uso libre, OpenFOAM.

Este acoplo distingue entre los canales más las capas difusoras (GDL), regiones donde circulan fluidos, y la membrana, región donde circulan los protones. Las capas catalíticas marcan la frontera entre ambos tipos de regiones, ya que en este trabajo se consideran infinitamente delgadas (líneas en el caso 2D). En los canales y las capas difusoras (GDL) se aplican las ecuaciones de Navier-Stokes, con la formulación de Ochoa en medios porosos (GDL) que evita la introducción de condiciones de contorno entre el canal y la capa difusora. En las capas catalíticas se generan las reacciones electrolíticas, que se expresan como flujos entrantes o salientes de los reactantes. En la membrana el flujo de protones en las fronteras se adecúa a los anteriores mediante la correspondiente ley de conservación y las ecuaciones de Butler-Volmer. El modelo desarrollado para la membrana bajo la hipótesis de Onsager implica para los protones un movimiento unidireccional normal a la membrana, lo que se refleja como una simple ley de Ohm.

Los resultados numéricos para una cierta intensidad de demanda típica se calculan en primer lugar. Las distintas magnitudes, velocidad y fracciones másicas de los reactantes (hidrógeno y oxígeno), se muestran en las correspondientes secciones de la monocelda. Los resultados son congruentes con el comportamiento típico de una monocelda. Como validación definitiva se calcula la curva de polarización y otras curvas características de la monocelda que comparan adecuadamente con los resultados mos-

5. CONCLUSIONES

trados por Barbir.

Como trabajo futuro fundamental resta extender la formulación para situaciones con membranas más conductoras, donde la aproximación de corrientes protónicas perpendiculares a la membrana se relaje. Se hace notar, sin embargo, que a día de hoy, este continua siendo el caso para las membranas existentes para pilas PEM. En paralelo se pueden aplicar las aproximaciones mostradas en el presente trabajo a geometrías 3D, con situaciones físicas más complejas, que incluyan el efecto de las distintas densidades de las mezclas de gases o el transporte de calor en toda la monocelda o el transporte electrónico en GDLs, incluyendo resistencias de contacto, etc.

Bibliografía

- F. Barbir, PEM Fuel Cells, Theory and practice, Elsevier Academic Press, 2005. [2](#), [33](#), [34](#)
- J. A. Ochoa-Tapia, S. Whitaker, Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homeogenos fluid-i. theoretical development, International Journal of Heat and Mass Transfer 38 (6) (1995) 2635–2646. [13](#), [14](#)
- Z. Fishman, A. Bazylak, Heterogeneous through-plane distributions of tortuosity, effective diffusivity, and permeability for pemfc gdls, Journal of The Electrochemical Society 158 (2) (2011) B247–B252. [14](#)
- K. Steinkamp, J. O. Schumacher, F. Goldsmith, M. Ohlberger, C. Ziegler, A nonisothermal pem fuel cell model including two water transport mechanismm in the membrane, Journal of Fuell Science and Technology 8 (1) (2008) 0110071–001100716. [17](#)
- L. Onsager, Reciprocal relations in irreversibles processes, Physical Review 37 and 97 (2 and 155) (1931) 406 and 1463. [19](#), [29](#)
- W. Horne, K. Karamcheti, Extrema principles of entropy production and energy dissipation in fluid mechanics, in: Nasa technical memorandum, 1988, p. 100992. [19](#)
- J. A. Ochoa-Tapia, S. Whitaker, Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homeogenos fluid-ii. comparison with experiment, International Journal of Heat and Mass Transfer 38 (14) (1995) 2647–2655.
- H. Ju, C. Wang, Experimental validation of a pem fuel cell model by current distribution data, Journal of Electrochemical Society 151 (11) (2004) A1954–A1960.
- K. Lum, J. McGuirk, Three dimensional model of a complete polymer electrolyte membrane fuel cell-model formulaion, validation and parametric studies, Journal of Power Sources 143 (2005) 103–124.

BIBLIOGRAFÍA

- F. J. Valdés-Parada, B. Goyeau, J. A. Ochoa-Tapia, Jump momentum boundary condition at a fluid-porous dividing surface: Derivation of the closure problem, *Chemical Engineering Science* 67 (2007) 4025–4039.
- F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Marin, A. Pascau, Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies, *Journal of Power sources* 144 (2005) 54–55.
- F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, R. Mustata, C. Marín, Fluid dynamics performance of different bipolar plates part i. velocity and pressure fields, *Journal of Power sources* 175 (2) (2008) 841–850.
- A. Lozano, L. Valiño, F. Barreras, R. Mustata, Fluid dynamics performance of different bipolar plates part ii. flow through the diffusion layer, *Journal of Power sources* 179 (2008) 711–722.
- L. Carrette, K. Friedrich, *Fuels cells-fundamentals and applications*, fuel cells 1 (1) (2001) 5–39.
- E. Hontan, M. Escudero, C. Bautista, L. Garca-Ybarra, Optimization of flow-field in polymer electrolyte membrane fuel cells using computational fluid dynamics techniques, *Journal of Power Source* 86 (1-2) (2000) 363–368.
- R. Perry, D. Green, J. Maloney, *Chemical Engineers Handbook PEM Fuel Cells, Theory and practice*, sixth edition Edition, Mc Graw-Hill Ed., 1984.
- F. White, *Fluid Mechanics*, Mc Graw Hill Ed., USA, 1979.
- J. Ferziger, M. Peric, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, 2nd Edition, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1999.