

Memoria presentada para optar al grado de Doctor  
en la Universidad de Zaragoza



TESIS DOCTORAL

*Gestión térmica y del agua en una pila de combustible tipo PEM.  
Diseño y fabricación de pilas*

AUTORA

*Ana María López Sabirón*



Laboratorio de Investigación en Tecnologías  
de la Combustión (LITEC-CSIC/UZ)

Zaragoza, 2011



**Dr. Félix Manuel Barreras Toledo**, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y **Dr. Antonio Lozano Fantoba**, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) del Laboratorio en Investigación en Tecnologías de la Combustión (LITEC-CSIC/UZ).

Certifican que,

La memoria titulada “**Gestión térmica y del agua en una pila de combustible tipo PEM. Diseño y fabricación de pilas**” y presentada por la Ingeniera Química *Dña. Ana María López Sabirón* para optar por el grado de Doctor, ha sido realizada bajo su dirección.

Que dicha memoria constituye la tesis doctoral presentada por la interesada para optar al grado de **Doctor Ingeniero Industrial** por la Universidad de Zaragoza

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente AUTORIZAN su presentación firmando el presente certificado.

En Zaragoza a 4 de Abril de 2011.

Fdo.: Dr. Félix Manuel Barreras Toledo

Dr. Antonio Lozano Fantoba



*A mis padres, a mis abuelos  
y a Gabriel*



# AGRADECIMIENTOS

---

Una tesis no sólo es el resultado del esfuerzo y labor de quién la firma, sino también de la contribución de otra gente, bien de forma directa en el trabajo, de forma indirecta con la persona o mezcla de ambas.

Por eso, mi más sincero agradecimiento es para mis directores, el Dr. Félix Barreras y el Dr. Antonio Lozano. Primero de todo, por la confianza que habéis depositado en mí desde el primer día cuando me ofrecisteis la oportunidad de embarcarme en este proyecto y, posteriormente, por vuestra excelente dirección, consejos, enseñanzas y apoyo también a nivel personal a lo largo de estos años de trabajo. Todo ello me ha permitido ir creciendo como profesional dentro de esta área. Sobre todo, destacar vuestra disponibilidad para resolver dudas, orientarme en el trabajo y tratar de agilizar lo más posible los trámites que han estado en vuestra mano. Estoy muy contenta de haber tenido la oportunidad de trabajar y aprender de dos grandes profesionales como vosotros y me siento muy orgullosa de todo lo que se ha logrado avanzar en relativamente poco tiempo.

Dentro de esta línea, también deseo dirigir mi gratitud hacia mis compañeros de grupo, el Dr. Leandro González, Dr. José Barranco, Vicente Roda y el Dr. Juan Antonio García. Leandro, coincidiste con mis inicios en el mundo de las pilas de combustible, contigo fabriqué mi primera MEA y monté mi primera pila. Gracias por tu sencillez de trato, tu humildad, tu paciencia para resolver mis dudas, tratar de transmitirme tu experiencia y por tus consejos a nivel personal. También quisiera dar las gracias a José por estos dos últimos años que hemos colaborado. Al igual que Leandro, tu formación más específica en química me ha permitido aprender mucho sobre este tema durante esos momentos de discusión e intercambio de ideas que van surgiendo en el día a día. Pero no sólo hemos compartido trabajo, también preocupaciones sobre el futuro, comidas y un montón de cosas más que han contribuido para que siempre te recuerde como parte de esta etapa. Por otro lado, Vicente, el mejor contrapunto que he podido tener para cubrir el área eléctrica y electrónica. Trabajar contigo ha sido una gozada, ha resultado muy fácil entendernos, a pesar de tener formaciones distintas. Sin embargo, pienso que esa complementariedad de conocimientos ha sido precisamente el germen que ha hecho tan interesante el trabajo, y creo que ambos hemos aprendido mucho el uno del otro. Y por último, no puedo olvidarme en este apartado de Chuan y sus conocimientos en técnicas de visualización y medida. Gracias por tu ayuda con estos temas y, en general, por tus explicaciones sobre aspectos de mecánica de fluidos.

Dentro de la parte experimental de la tesis, tanto Luis como Alberto han sido también piezas clave. Gracias por ayudarme con vuestra experiencia en el día a día del taller y por estar siempre dispuestos a echarme una mano con los montajes en cualquier momento en que lo he necesitado. Para hacer investigación experimental, gente de vuestra profesionalidad es fundamental, y he tenido la suerte de contar con vosotros.

Y para terminar con esta parte de los agradecimientos me gustaría dedicar unas líneas al Dr. Jorge Barroso, un gran profesional del campo termo-fluidodinámico. Muchas gracias por tu tiempo y las conversaciones sobre balances de energía. Poder debatir contigo nuestros puntos de vista y enfoques ha sido no sólo muy enriquecedor a nivel profesional sino también un placer por haber tenido la oportunidad de trabajar con una persona como tú.

Desde el punto de vista de la administración, la actuación de varias personas (Isabel, Macarena, Marisol, Olga, Lola...) ha contribuido a facilitarme todo el lío de papeleos que acarrea la tesis. Muchas gracias a todas, y en especial a ti, Isabel, que has estado siempre ahí, al pie del cañón, con todo lo relativo a las becas, contratos y demás trámites que se requieren para llevar a cabo un doctorado, así como con todo lo relacionado con compras y facturas.

Pero como ya he dicho, la contribución también existe de forma indirecta sobre la propia persona. En este aspecto, el trato con los compañeros de trabajo y el ambiente que te rodea día a día es fundamental para que el trabajo sea más llevadero y gratificante en toda su extensión. Gracias a toda la gente del Litec por haberme hecho sentir tan a gusto todos estos años que he pasado aquí, por las risas, las comidas, los congresos, las discusiones científicas (o no tan científicas) y reflexiones sobre miles de cosas o dudas que nos surgían a cada uno en nuestros temas de estudio, los ánimos y el apoyo en los momentos difíciles... Son muchas cosas y también sois mucha gente los que estáis o habéis estado por aquí: Tatiana, Ana Ruiz, Cristina, Ana González, Joaquín, Antonio Pina, Isabel Gil, Miguel, Picazo, Richard, Yago, Radu, Mario, Luis Valiño, Nelson, David Serrano, Álvaro, Javi, Leonard, Ángel, Pili, Lola, Pilar, Sara, Elena, Nay, Christian, María Pérez, José Antonio Mora, Inés, todos los mencionados en párrafos anteriores y un largo etcétera que tendría que seguir añadiendo. Gracias a todos, me llevo un gran recuerdo de vosotros y, para ser sincera, a muchos os considero más que simples compañeros de trabajo.

Y a ti Germán, que puedo decirte que no sepas ya. Eres un excelente profesional pero aún mejor persona. Dicen que de cada sitio o etapa que se cierra en la vida, con suerte sólo una o dos personas continuarán estando presentes de ahí en adelante en tu círculo de amigos más próximo, y tú eres una de esas personas en esta etapa mía. Sin ti esto no hubiese sido lo mismo. Gracias.



También quisiera reflejar en estas páginas a mis amigos, que a pesar de no tener relación directa con la tesis ni el Litec me han apoyado y animado en todo momento, aunque haya tenido que ser en algún caso a muchos kilómetros de distancia con largas llamadas de teléfono o mails interminables que aún tiene más mérito. A vosotros Isis, Patricia, Belén, Ana, Raúl, Duke, Marisol, Eva, Carol, Patty, Lidia, David B, Miguel, David G, Carlos, Miriam, Jorge, Javi, Iñaki, Pinos, Vanesa, Blanca y todos los demás... gracias por estar ahí.

Aunque sea brevemente también deseo agradecer el trato recibido y los conocimientos transmitidos a mis compañeros y supervisores de las estancias que he realizado durante el doctorado, tanto en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid como en el Zentrum für Brennstoffzellen Technik de Duisburg, Alemania.

Y para concluir, mi mayor agradecimiento y reconocimiento, extensible más allá de la tesis, se lo debo a las personas más importantes de mi vida, a las que sin comprender en muchas ocasiones mis razones las han respetado y me han apoyado incondicionalmente en lo que me he propuesto hacer, llegando a sacrificar algunas veces sus propios intereses a favor de los míos. Sin vuestro amor y apoyo constante no hubiese sido capaz de cumplir mis metas. Por eso, y muchísimas cosas más, a mis padres, mis abuelos y a Gabriel, mil gracias. Os quiero.



# RESUMEN

---

La creciente preocupación por el medio ambiente, unida a la escasez de recursos fósiles para la generación de energía eléctrica, ha focalizado la atención tanto de las organizaciones políticas como de los investigadores de todo el mundo en la generación de energía de forma limpia. Entre otros métodos, y especialmente para aplicaciones portátiles y del sector de la automoción, las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) se han convertido en una de las alternativas más prometedoras. A pesar de que estos sistemas se conocen desde el siglo XIX, no ha sido hasta finales del siglo pasado cuando se han comenzado a estudiar y desarrollar más profundamente. Se han realizados grandes avances, pero todavía es posible mejorar y optimizar los materiales que forman los diferentes elementos de las pilas, así como los procesos que tienen lugar en su interior.

En concreto, la correcta gestión térmica de los sistemas de mediana y gran potencia es uno de los escollos que deben ser superados para obtener rendimientos de operación adecuados. En este sentido, la fase de diseño e integración de componentes auxiliares es especialmente importante, sobre todo en las pilas PEM de cátodo abierto. Por eso, en esta tesis se han desarrollado nuevas correlaciones empíricas específicas para pilas de combustible que permiten calcular las pérdidas de carga en los canales catódicos y, de esta forma, contribuir a un correcto dimensionado los ventiladores axiales empleados como sistema de refrigeración. Con este mismo fin, se ha desarrollado un modelo térmico y electroquímico 1D que permite estimar, en función de la intensidad de corriente generada, las necesidades de caudal de aire para la refrigeración y la respuesta de potencia obtenida en cada pila. Se ha demostrado su validez experimentalmente, y se han aplicado ambos resultados al diseño de un sistema de refrigeración integrado en una pila de cátodo abierto de 2 kW de potencia eléctrica. Además, se ha aplicado la termografía para analizar la correcta refrigeración de la pila, y se ha corroborado la utilidad de esta técnica para el análisis de anomalías operacionales en zonas o grupos de celdas.

Por otro lado, la gestión del agua es otro de los grandes campos de investigación en las pilas PEM. A pesar de los múltiples estudios que sobre la generación y formación de gotas en la capa difusora se han realizado en los últimos años, el conocimiento global de la gestión del agua puede ser ampliado para evaluar la influencia de la misma en nuevas geometrías de flujo. En este sentido, esta tesis se ha centrado en la visualización *in situ* de la generación y gestión del agua en el interior de dos monoceldas en funcionamiento real. Una de ellas, como referente, posee una geometría en serpentín-paralelo, mientras que la otra es una geometría nueva en

cascada, patente del grupo de investigación del LITEC. Estos estudios han revelado información útil y novedosa sobre la influencia de la humidificación y el comportamiento de cada topología de canales en la gestión integral del agua, así como la pérdida de carga del sistema.

Otro gran campo de estudio son los materiales empleados en estos dispositivos. En concreto, para pilas compuestas por placas metálicas de aluminio es necesario disponer de recubrimientos que protejan la degradación del material base, aumentando la vida útil de las pilas. Por eso, se han analizado 4 tipos de recubrimientos superficiales: níquel químico, carburo de wolframio, nitruro de cromo y otro bicapa de nitruro de zirconio y cromo. La novedad radica en que se ha analizado su durabilidad mediante la fabricación de pequeñas pilas que se han mantenido en funcionamiento continuado durante 100 horas. Se ha determinado la degradación superficial sufrida por los recubrimientos comprobando mediante microscopía electrónica de barrido la existencia de iones metálicos migrados desde las placas hacia las MEAs.

Por último, el desarrollo de nuevos prototipos se ha convertido en otro de los objetivos principales de la tesis. Se han diseñado y construido pilas de pequeña potencia para estudios de laboratorio donde se han optimizado los procesos de formación de MEAs y sistemas de prensado. La experiencia adquirida con estos dispositivos de baja potencia ha servido para desarrollar un prototipo de pila PEM de 2 kW con arquitectura de cátodo abierto. La misma forma parte del sistema híbrido de potencia de un vehículo multipropósito articulado de tracción a las cuatro ruedas que puede tener múltiples aplicaciones. Cabe destacar la introducción de un novedoso sistema de formación de MEAs de 5 capas mediante pegado, así como su integración en las placas bipolares formando un único elemento. Esto facilita el proceso de montaje final del dispositivo.

# ABSTRACT

---

The increasing concern for the environment, together with the shortage of fossil fuels for electricity generation, has focused the attention of political institutions and researchers around the world on the development of clean energy sources. Among other methods, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have become one of the most promising alternatives, especially for portable applications and in the automotive sector. Although these devices are known since the XIX century, it has not been until the end of the last century when they have become a real option for power generation in practical applications. Great advances have been accomplished but it is still possible to improve and optimize many aspects related to the materials for the different device elements and the processes that take place inside them.

The proper thermal management of medium and high power systems is one of the challenges to overcome in order to obtain a satisfactory performance. In this way, the design and integration of auxiliary components is particularly important, especially in open cathode PEM fuel cells. For this reason, new specific empirical correlations to calculate the pressure drop in the cathode channels have been developed in this thesis. This result contributes to correctly design cooling systems based on axial fans. In addition, a 1D thermal and electrochemical model, that allows the estimation as a function of the current intensity of the air flow rate requirements and the power load, has been developed. It has been validated experimentally using a commercial open-cathode 2 kW stack, and results have been applied to the design of the cooling system to be integrated into a 2 kW open cathode prototype manufactured in our facilities. Moreover, infrared thermographic imaging has been applied to analyze the effectiveness of the cooling system for different demanded power values. At the same time, the capabilities of this technique to evaluate operational anomalies in some areas or groups of cells have also been corroborated.

Water management is another main research area in PEM fuel cells. Despite the multiple studies on the generation and formation of droplets in the diffusion layer performed during the last years, global knowledge of water management has to be extended to assess its influence when using new flow field geometries. Therefore, in this thesis *in situ* visualizations of the management and generation of water inside two different flow field geometries during a real performance of both cells have been performed. The plates in one of the cells have a serpentine-parallel flow field, which is a relatively standard geometry in commercial PEMFCs, while the other incorporates a new cascade type, which is a patent of the LITEC fuel cell research team. These studies have

revealed novel and useful information about the influence of reactant humidification and channel topology on the overall water management and pressure drop inside the cells.

Another important research topic in these devices is related to the materials used in bipolar plates. Some properties of aluminum, such as its good thermal and electric conductive coefficients, make this metal an excellent candidate. However, in this case, a surface coating is needed to prevent the corrosion of the base material, increasing the fuel cell lifetime. For this reason, four different surface coatings have been analyzed: chemical nickel, tungsten carbide, chromium nitride, and a two-layer zirconium and chromium nitride. Their corrosion resistance has been tested operating during 100 hour several fuel cell prototypes covered with the different coatings. SEM-EDX microscopy has been used at the end of the experiments to determine the superficial degradation of the plates and the possible migration of metallic ions toward the electrodes.

Finally, the development of new prototypes has become one of the main objectives of the thesis. Several small power stacks for laboratory research have been built. Corrosion tests as well as optimization of the procedures for MEA formation and hot pressing have been performed in these devices. With the accumulated experience, a 2 KW open cathode PEM fuel cell stack has finally been designed and assembled, which is going to be integrated in the hybrid power system of a multipurpose four-wheel-drive vehicle. A novel method for the formation of the 5 layers MEA, and its integration with the bipolar plates forming a single element, has been developed, considerably simplifying the final stack assembly.

# TABLA DE CONTENIDOS

---

Resumen .....	i
Abstract (english version).....	iii
Tabla de Contenidos .....	v
Listado de Figuras.....	xiii
Listado de Tablas .....	xxi
Listado de Términos.....	xxv

## MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 MOTIVACIÓN.....	1
1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS.....	4
1.2.1. Objetivos principales.....	5
1.2.2. Objetivos adicionales.....	7
1.3 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS .....	8
1.4 REFERENCIAS.....	9
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1. PILAS DE COMBUSTIBLE.....	11
2.1.1. Antecedentes.....	11
2.1.2. Pilas de combustible: funcionamiento y tipos .....	12
2.1.3. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEM) .....	13
2.1.4. Termoquímica de una pila PEM. Eficiencia ideal vs eficiencia real .....	20

2.1.5.	Definición de los principales parámetros de funcionamiento.....	25
2.2.	DISEÑO Y FABRICACIÓN DE PILAS PEM.....	28
2.2.1.	Dimensionado de la pila .....	28
2.2.2.	Placas bipolares .....	29
2.2.3.	Geometrías de flujo .....	33
2.2.4.	Sistemas de sellado .....	37
2.3.	GESTIÓN DEL AGUA EN PILAS PEM.....	38
2.3.1.	Consecuencias de una mala gestión del agua .....	38
2.3.2.	Métodos de humidificación .....	39
2.4.	GESTIÓN DEL CALOR EN PILAS PEM.....	42
2.4.1.	Gradientes térmicos en el interior de la pila y gestión del agua .....	42
2.4.2.	Sistemas de refrigeración y arquitecturas de pila.....	44
2.5.	BIBLIOGRAFÍA.....	47
3.	INSTALACIONES EXPERIMENTALES .....	51
3.1.	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL INICIAL.....	51
3.1.1.	Suministro de gases.....	51
3.1.2.	Sistema de humidificación.....	53
3.1.3.	Actuadores manuales.....	53
3.1.4.	Control de potencia basado en una caja de resistencias manual.....	53
3.2.	BANCO DE ENSAYOS DUAL .....	54
3.2.1.	Motivación y objetivos del nuevo diseño .....	54
3.2.2.	Estructura física.....	54
3.2.3.	Diseño del banco de ensayos .....	55
3.2.4.	Sistema de gases.....	57
3.2.5.	Sistema de humidificación y calentamiento.....	59
3.2.6.	Sistema de deshumidificación .....	63
3.2.7.	Sistema de medida y control .....	67
3.2.8.	Sistema de seguridad.....	74
3.3.	BIBLIOGRAFÍA.....	77



4.	VISUALIZACIÓN DIRECTA DE LA GENERACIÓN Y CIRCULACIÓN DEL AGUA .....	79
4.1.	INTRODUCCIÓN .....	79
4.1.1.	Fenómenos de transporte de agua en una pila PEM.....	80
4.1.2.	Métodos experimentales de estudio del agua en el interior de la pila.....	85
4.1.3.	Modelos experimentales de transporte de agua .....	88
4.1.4.	Modelos computacionales y simulaciones del transporte de agua .....	91
4.2.	DISEÑO DE LAS MONOCELDA EMPLEADAS.....	93
4.2.1.	Cálculo de los consumos de gases .....	93
4.2.2.	Diseño de las placas bipolares .....	95
4.2.3.	Diseño de los colectores de corriente.....	98
4.2.4.	Características de las MEAs.....	99
4.2.5.	Sistema de sellado y cierre.....	100
4.2.6.	Condiciones de operación .....	101
4.3.	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	102
4.3.1.	Medida de la pérdida de carga en la pila .....	102
4.4.	TÉCNICA DE MEDIDA.....	103
4.4.1.	Adquisición de imágenes mediante cámara CCD.....	103
4.5.	RESULTADOS .....	103
4.5.1.	Medida de la pérdida de carga asociada a la geometría de canal.....	103
4.5.2.	Formación y gestión del agua en el cátodo .....	104
4.5.3.	Gestión del agua en el ánodo .....	110
4.6.	CONCLUSIONES.....	115
4.7.	BIBLIOGRAFÍA .....	116
5.	ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES PARA PLACAS METÁLICAS ..	119
5.1.	INTRODUCCIÓN .....	120
5.2.	PROTOTIPOS DE PILAS DE CÁTODO CERRADO DISEÑADOS.....	122
5.2.1.	Prototipo 1. Placas bipolares y terminales .....	123
5.2.2.	Prototipo 2. Placas bipolares y terminales .....	126

5.2.3.	Recubrimientos superficiales.....	127
5.2.4.	Fabricación de los sistemas membrana-electrodos (MEAs).....	131
5.2.5.	Sistema de sellado .....	149
5.2.6.	Proceso de montaje de los prototipos de cátodo cerrado.....	150
5.3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	152
5.3.1.	Prototipo recubierto con níquel químico .....	153
5.3.2.	Prototipo recubierto con carburo de tungsteno.....	156
5.3.3.	Prototipo recubierto con Cr/ZrN.....	158
5.3.4.	Prototipo recubierto con CrN .....	160
5.4.	CONCLUSIONES .....	162
5.5.	BIBLIOGRAFÍA .....	163
6.	ESTUDIO DE PILAS PEM CON ARQUITECTURA DE CÁTODO ABIERTO .....	165
6.1.	INTRODUCCIÓN .....	165
6.2.	DISEÑO DEL PROTOTIPO DE PILA DE CÁTODO ABIERTO DE 2 KW .....	172
6.2.1.	Cálculo de los consumos de gases .....	172
6.2.2.	Diseño de la geometría de flujo de la cara ánodo y los colectores de hidrógeno .....	173
6.2.3.	Diseño de la geometría de flujo de la cara cátodo .....	174
6.3.	ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA PILA.....	176
6.3.1.	Placas terminales .....	176
6.3.2.	Placas de presión.....	177
6.3.3.	Placas monopolares y bipolares.....	179
6.4.	SISTEMA DE SELLADO.....	180
6.4.1.	Sellado de colectores de gases reactantes .....	180
6.4.2.	Formación de la MEA de 5-capas y sellado de la cara ánodo.....	181
6.5.	PROCESO DE MONTAJE DE LA PILA.....	185
6.6.	DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE CARGA EN LOS CANALES DE UNA PILA DE CÁTODO ABIERTO. FACTOR DE FRICCIÓN.....	188
6.6.1.	Prototipo para el estudio experimental .....	189

6.6.2.	Instalación experimental .....	190
6.6.3.	Determinación de las pérdidas locales, pérdidas por fricción y factor de fricción experimental.....	192
6.6.4.	Resultados.....	197
6.7.	CONCLUSIONES.....	201
6.8.	BIBLIOGRAFÍA .....	202
7.	GESTIÓN TÉRMICA EN PILAS DE CÁTODO ABIERTO.....	203
7.1.	INTRODUCCIÓN .....	203
7.1.1.	Fenómenos de transferencia de calor .....	204
7.1.2.	Métodos experimentales de estudio empleados en las pilas de combustible.....	209
7.1.3.	Modelos de transmisión de calor en pilas.....	210
7.2.	MODELO SIMPLIFICADO PARA LA GESTIÓN TÉRMICA .....	213
7.2.1.	Sub-modelo electroquímico .....	214
7.2.2.	Sub-modelo másico .....	215
7.2.3.	Sub-modelo térmico.....	216
7.2.4.	Validación experimental del modelo .....	219
7.3.	SELECCIÓN DEL SISTEMA DE VENTILACIÓN PARA LA PILA DE 2 KW DE CÁTODO ABIERTO .....	222
7.3.1.	Cálculo del flujo de aire de refrigeración.....	222
7.3.2.	Selección del sistema de ventiladores para el prototipo de 2 kW diseñado .....	223
7.4.	DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE FUNCIONAMIENTO DE LA PILA DE 2 KW DISEÑADA .....	228
7.4.1.	Optimización de los parámetros de funcionamiento .....	229
7.4.2.	Verificación del funcionamiento del sistema de ventiladores de la pila de 2 kW diseñada .....	231
7.4.3.	Detección de funcionamientos anómalos .....	234
7.5.	CONCLUSIONES.....	235
7.6.	BIBLIOGRAFÍA .....	236

8. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	239
8.1. CONCLUSIONES .....	239
8.1.1. Estudio de la gestión del agua en una PEM, tanto por generación en el cátodo como debido a la humidificación en el ánodo, para diferentes geometrías de canales. ....	240
8.1.2. Estudio de la gestión del calor en una pila PEM y definición de un modelo térmico para este tipo de pilas, así como de sistemas de refrigeración basados en una arquitectura de cátodo abierto. Estudio de las pérdidas de carga en los canales catódicos. ....	241
8.1.3. Diseño y fabricación de pilas de combustible de pequeña y mediana potencia, atendiendo a los estudios anteriormente citados. ....	242
8.1.4. Optimización de procesos de sellado y formación de sistemas membrana-electrodo (MEA). ....	242
8.1.5. Estudio y ensayo de diversos materiales como recubrimientos para placas bipolares metálicas. ....	243
8.2. TRABAJO FUTURO .....	244
8. CONCLUSIONS Y FUTURE WORKS.....	245
8.1. CONCLUSIONS .....	245
8.1.1. Water management in PEM fuel cell for different flow field geometries.....	245
8.1.2. Thermal management in a PEM fuel cell: development of a theoretical 1D model and selection of the cooling systems for an open cathode architecture stacks. Analysis of pressure drop in cathode channels .....	246
8.1.3. Design and development of low and medium power stacks .....	247
8.1.4. Optimization of sealing systems and integration of membrane-electrode assembly (MEA) elements .....	247
8.1.5. Experimental study of several surface coatings for metallic bipolar plates.....	248
8.2. FUTURE WORK.....	249

# ANEXOS

I.	PLANOS DE DISEÑO .....	I.1
I.1.	PLANOS DE LA INSTALACIÓN .....	I.1
I.2.	PLANOS DE LOS PROTOTIPOS PARA VISUALIZACIÓN.....	I.1
I.3.	PLANOS DEL PROTOTIPO 1 .....	I.1
I.4.	PLANOS DEL PROTOTIPO 2 .....	I.1
I.5.	PLANOS DE LA PILA DE 2 KW .....	I.1
II.	CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS .....	II.1
II.1.	ARTÍCULOS EN REVISTAS INDEXADAS .....	II.1
II.2.	CONTRIBUCIONES A CONGRESOS Y CONFERENCIAS.....	II.2



## LISTADO DE FIGURAS

---

Figura 1.1	a) Evolución del consumo de petróleo mundial desde 1960 hasta 2005 y b) Evolución de las emisiones mundiales de CO <sub>2</sub> entre 1965 y 2009 .....	1
Figura 1.2	Distribución de las emisiones atmosféricas según las actividades en Europa en 2009 .....	2
Figura 2.1	Cronograma de la evolución histórica de las pilas de combustible .....	11
Figura 2.2	Esquema básico del funcionamiento de una monocelda PEM .....	14
Figura 2.3	a) Estructura química del Nafion, b) Formación de clusters .....	16
Figura 2.4	Límite de las tres fases: electrolito, catalizador y gases .....	17
Figura 2.5	Elementos de una pila de combustible PEM .....	18
Figura 2.6	Curva de polarización V-I típica de una pila PEM .....	22
Figura 2.7	Materiales utilizados para la fabricación de placas bipolares .....	31
Figura 2.8	Geometría de canales rectos: a) Sistema cerrado y b) Cátodo abierto, diseño propio .....	34
Figura 2.9	Geometría en serpentín: a) Serpentín único y b) Serpentín múltiple, diseño propio .....	34
Figura 2.10	Geometría interdigital .....	35
Figura 2.11	Geometría de canales en cascada: a) Tipo pin y b) Cascada, patente LITEC .....	36
Figura 2.12	Configuraciones de flujo en stack: a) Configuración “en Z”, b) Configuración “en U” .....	36
Figura 2.13	Sistemas de sellado: a) Sello individual, b) Sello embebido en la placa bipolar (Universidad de USC-Columbia, USA), c) MEA de 7 capas (Freudenberg Company) .....	38
Figura 2.14	Concepto del proceso interno de humidificación desarrollado por Santis et al. a) Esquema del paso del aire a través de la sección de humidificación y área activa, b) Imagen de una celda real abierta con indicación sobre el movimiento del aire .....	40

Figura 2.15 Perfil térmico a lo largo de una monocelda .....	43
Figura 2.16 Pila de cátodo abierto con refrigeración por convección natural.....	45
Figura 2.17 Pila de cátodo abierto con refrigeración por convección forzada, diseño propio LITEC, a) Vista frontal de los canales del cátodo y b) Sistema de ventilación integrado con la pila .....	46
Figura 2.18 Pila de cátodo cerrado con refrigeración por aire independiente .....	46
Figura 3.1 Layout de la instalación experimental inicial .....	52
Figura 3.2 Instalación experimental inicial .....	52
Figura 3.3 Banco de ensayos y distribución de equipos .....	54
Figura 3.4 Geometría y propiedades de los perfiles utilizados: a) Perfil S-40x40, b) Perfil F-40x40L.....	55
Figura 3.5 Layout del banco de ensayos .....	56
Figura 3.6 Layout detallado del sistema de humidificación y/o calentamiento .....	59
Figura 3.7 Imagen 3-D del diseño del humidificador .....	62
Figura 3.8 Esquema teórico de un intercambiador de calor a contracorriente. ....	64
Figura 3.9 Imagen 3D del diseño del humidificado. Corte longitudinal.....	66
Figura 3.10 Controlador de caudal másico de gas por efecto térmico .....	67
Figura 3.11 Sensor de humedad y zona de operatividad recomendada .....	68
Figura 3.12 Esquema global del circuito de control y suministro eléctrico .....	70
Figura 3.13 Conexiones de las tarjetas de adquisición de datos .....	71
Figura 3.14 Esquema básico del cuadro eléctrico y su suministro.....	72
Figura 4.1 Fenómenos de transferencia de agua en una celda .....	80
Figura 4.2 Encharcamiento del cátodo en una geometría de flujo en paralelo .....	86
Figura 4.3 Distribución de agua líquida sobre la capa difusora: a) Gotas emergentes, b) Lámina de flujo anular y adición de gotas emergentes, c) Flujo tapón (slug flow) .....	86
Figura 4.4 Patrones de flujo en canales.....	89
Figura 4.5 Foto de una placa mecanizada con geometría en cascada .....	96
Figura 4.6 Foto de una placa mecanizada con geometría serpentín-paralela.....	98
Figura 4.7 Plano de diseño del colector para la placa de geometría en cascada .....	99



Figura 4.8	Foto que detalla los diferentes elementos de una monocelda.....	100
Figura 4.9	Instalación experimental utilizada en los ensayos de visualización del agua .....	102
Figura 4.10	Medidas de pérdida de carga para las dos geometrías de flujo estudiadas y diferentes caudales volumétricos de gases.....	103
Figura 4.11	Pila con geometría en cascada. Secuencia imágenes de la generación y transporte de agua en el cátodo correspondientes a 0, 5, 10, 15 y 20 min de funcionamiento con $T_{\text{gas,in}}=25^{\circ}\text{C}$ .....	105
Figura 4.12	Pila con geometría en cascada. Secuencia imágenes de la generación y transporte de agua en el cátodo correspondientes a 0, 20, 40, 60, 90 min de funcionamiento con $T_{\text{gas,in}}=80^{\circ}\text{C}$ .....	106
Figura 4.13	Pila con geometría en serpentín. Secuencia de imágenes de generación y transporte de agua en el cátodo correspondientes a 0, 20, 40, 60, 80 y 110 min de funcionamiento con $T_{\text{gas,in}}=80^{\circ}\text{C}$ .....	107
Figura 4.14	Ánodo de la geometría en cascada. Imágenes consecutivas (cada 2 s) del comportamiento del agua a los 45 min de la puesta en marcha.....	111
Figura 4.15	Ánodo de la geometría serpentín-paralelo. Imágenes consecutivas (cada 2 s) del comportamiento del agua a los 45 min de la puesta en marcha.....	112
Figura 4.16	Secuencia de imágenes de la formación del menisco de agua en los canales de la placa serpentín-paralelo debido al arrastre de la corriente gaseosa. Estas imágenes corresponden al zoom de las zonas marcadas en la Figura 4.15 .....	114
Figura 4.17	Secuencia de imágenes de la formación y rotura de la gota de agua a la entrada de la placa en cascada. Estas imágenes corresponden al zoom de las zonas marcadas en la Figura 4.14.....	115
Figura 5.1	Imagen de las placas terminales final del prototipo 1 .....	125
Figura 5.2	Imagen final de una de las placas bipolares del prototipo 1 .....	126
Figura 5.3	Imagen final de las placas terminales y bipolares del prototipo 2.....	127
Figura 5.4	a) Descripción del proceso de HVOF y b) Descripción de la técnica PVD-CAE .....	129
Figura 5.5	Configuraciones del sistema membrana-electrodo: a) Deposición del catalizador sobre membrana, b) Deposición del catalizador sobre capa difusora.....	136

Figura 5.6 Soporte de sujeción para la membrana durante del proceso de deposición.....	138
Figura 5.7 Descripción de las partes y el funcionamiento de un aerógrafo de doble acción.....	139
Figura 5.8 a) Aerógrafo Vega 2000, b) Componentes, c) Utilización .....	139
Figura 5.9 Bucle de repetición con la secuencia de los movimientos realizados con el aerógrafo para la formación de una capa catalítica.....	140
Figura 5.10 Equipo automatizado para atomización I&J Fisnar Inc J4000-LF .....	141
Figura 5.11 Esquema del circuito de atomización. Descripción de la entrada de los fluidos.....	141
Figura 5.12 Análisis del espesor de la capa catalítica mediante microscopía SEM. Deposición manual: a) Al inicio de la implantación del proceso y b) Después de adquirir experiencia.....	143
Figura 5.13 Análisis SEM del espesor de la capa catalítica. Deposición con robot automatizado: a) Al inicio de la implantación del proceso y b) Después de adquirir experiencia.....	144
Figura 5.14 Esquema del sistema de auscultación desarrollado por Chinarro.....	146
Figura 5.15 Esquema de diseño del sistema de auscultación.....	147
Figura 5.16 Medidas de $R_{MEA}$ para los ensayos prensados a 120 bar .....	147
Figura 5.17 Medidas de $R_{MEA}$ para los ensayos prensados a 80 bar .....	148
Figura 5.18 Medidas de $R_{MEA}$ para los ensayos prensados a 60 bar .....	148
Figura 5.19 Sistema de sellado mediante planchas de silicona blanda: a) Configuración del grupo MEA-sello, b) Colocación del grupo sello-MEA sobre una placa del prototipo 1 (con cajetín rebajado) y c) Enmarcación del sello respecto de una placa bipolar del prototipo 2 (sin cajetín) .....	149
Figura 5.20 Ejemplo de montaje del prototipo 2. Se han colocado únicamente dos de las cuatro varillas para que se pueda observar mejor la imagen .....	151
Figura 5.21 Imágenes reales de los dos prototipos fabricados. a) Prototipo 1, b) Prototipo 2.....	152
Figura 5.22 Recubrimiento de Ni químico: a) Curva de polarización al comienzo del test de durabilidad, b) Curva después de 12 h de funcionamiento y c) Evolución eléctrica temporal .....	153

Figura 5.23 Depósitos negros en las placas de Ni después de 100 h de ensayo: a) Ánodo y b) Cátodo .....	154
Figura 5.24 Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de Ni químico: a) Imagen SEM y b) Espectro EDX .....	155
Figura 5.25 Imagen detallada de los depósitos negros y áreas dañadas encontradas en el recubrimiento de Ni químico y de los depósitos blancos encontrados en las MEAs.....	155
Figura 5.26 Imagen aumentada con microscopio óptico del deterioro sufrido por una placa bipolar con recubrimiento de Ni químico: a) Erosión de un pivote del área de flujo y b) Acumulación de alúmina sobre la superficie de los canales de la placa.....	156
Figura 5.27 Pila con recubrimiento de WC: a) Curvas de polarización al comienzo del ensayo, b) Al final del test y c) Evolución eléctrica temporal .....	156
Figura 5.28 Imagen de las placas de WC después de 100 h de ensayo: a) Ánodo y b) Cátodo.....	157
Figura 5.29 Imagen obtenida con microscopio óptico de la superficie de los canales de flujo de las placas con recubrimiento de WC.....	157
Figura 5.30 Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de WC: a) Imagen SEM y b) Espectro EDX .....	158
Figura 5.31 Pila con recubrimiento de Cr/ZrN: a) Curvas de polarización al inicio del test de durabilidad y b) Al final del ensayo y c) Evolución eléctrica temporal .....	158
Figura 5.32 a) Imagen de las placas de Cr/ZrN después de 100 h de ensayo y b) Detalle de un obstáculo de la zona activa mediante microscopía óptica.....	159
Figura 5.33 Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de Cr/ZrN: a) Imagen SEM y b) Espectro EDX.....	159
Figura 5.34 Imágenes SEM del recubrimiento de Cr/ZrN: a) Antes del test y b) Después del test.....	160
Figura 5.35 Pila con recubrimiento de CrN: a) Curvas de polarización al inicio del test de durabilidad y b) Al final del ensayo y c) Evolución eléctrica temporal.....	161
Figura 5.36 a) Imagen de las placas de CrN después de 100 h de ensayo y b) Detalle de un pivote de la zona activa mediante microscopía óptica .....	161

Figura 5.37 Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de CrN: a) Imagen SEM y b) Espectro EDX.....	161
Figura 5.38 Imágenes SEM del recubrimiento de CrN: a) Antes del test y b) Después del test .....	162
Figura 6.1 Acoplamiento de dos ventiladores: a) En serie y b) En paralelo .....	168
Figura 6.2 Puntos de operación de un sistema pila-ventilador dos correlaciones de $f_D$ distintas .....	168
Figura 6.3 Geometría de serpentín-paralelo diseñado para cubrir el área activa de las placas que forman la pila de 2 kW y cátodo abierto refrigerada por aire .....	174
Figura 6.4 Geometría de canales rectos para la cara cátodo de las placas bipolares del prototipo de pila de 2 kW y cátodo abierto diseñado.....	175
Figura 6.5 Fotos de las placas terminales del prototipo de pila de 2 kW de cátodo abierto .....	176
Figura 6.6 Imagen 3D de las placas de presión de esta pila.....	178
Figura 6.7 Fotos de las dos caras de los colectores de corriente de esta pila .....	178
Figura 6.8 Fotos de las dos caras de las placas bipolares utilizadas en esta pila.....	179
Figura 6.9 Descripción del robot I&J 2500N-CE220SET .....	182
Figura 6.10. Curva de polarización de la MEA de 3-capas XL-MEA3 de DuPont que se han empleado en las pilas.....	183
Figura 6.11 Descripción de la ubicación relativa de los cordones de silano, las capas difusoras y la MEA de 3 capas.....	184
Figura 6.12 Sistema de sellado mediante silano modificado: a) MEA de 5 capas, b) conjunto de MEA de 5 capa/placa bipolar, y c) ejemplo de una lámina de pegamento después de despegar .....	185
Figura 6.13 Imagen en 3D del interior de la pila de 2 kW. Sistema de centrado y cierre .....	185
Figura 6.14 Esquema de los diferentes parámetros que definen al elemento tornillo-tuerca .....	186
Figura 6.15 Diferentes etapas del montaje de la pila: a) Posicionamiento de las celdas empleando las guías, b) Proceso de cierre empleando la prensa vertical, c) Resultado final .....	188

Figura 6.16 Foto de las dos caras de las placas terminales empleadas en el prototipo experimental.....	190
Figura 6.17 Instalación experimental utilizada para las medidas de pérdida de carga: a) Imagen general de la instalación (túnel de viento + pila) y b) Imagen detallada de las conexiones con la pila .....	190
Figura 6.18 Secciones consideradas para el cálculo de las pérdidas menores .....	193
Figura 6.19 Pérdida de carga por fricción en función del caudal para cada uno de los cátodos.....	196
Figura 6.20 Factor de fricción experimental en función del número de Reynolds .....	196
Figura 6.21 Evolución de la caída de presión en los canales en función del número de Re. Límite entre la región laminar y la de transición-turbulento.....	197
Figura 6.22 Correlación experimental del factor de fricción en función del Re. Determinación del parámetro B para cada una de las geometrías estudiadas .....	198
Figura 6.23 Influencia de la relación geométrica ( $w_c/h_c$ ) en el factor B. Puntos correspondientes a las tres configuraciones estudiadas y correlación de ajuste de carácter exponencial.....	199
Figura 6.24 Comparación de los valores del factor de fricción medidos, los calculados a partir de correlación bibliográfica (Ec. 6.34) y la obtenida en la tesis (Ec. 6.32).....	200
Figura 6.25 Ajuste experimental de la correlación para flujo de transición y turbulento .....	201
Figura 7.1 Esquema del balance global de energía de una pila de combustible tipo PEM.....	204
Figura 7.2 Principales fenómenos de transmisión de calor en el interior de una celda.....	205
Figura 7.3 Montaje experimental de la pila H-2000. a) Sistema de medición del caudal de ventilación y b) Colocación de los termopares para las medidas de temperatura superficial.....	220
Figura 7.4 Comparación de los resultados obtenidos por el modelo teórico con valores experimentales: a) Curva de polarización y b) Temperatura de pared .....	221
Figura 7.5 Colocación relativa de los ventiladores 3214JH y 614JH en la pila de 2 kW .....	223

Figura 7.6 Soporte del sistema de ventiladores empleados en la pila de 2 kW diseñada .....	224
Figura 7.7. Curvas de funcionamiento de los ventiladores empleados como sistema de refrigeración en el prototipo de pila de 2 kW diseñado: a) Modelo 3214JH, y b) Modelo 614JH.....	225
Figura 7.8 Puntos de operación para los dos ventiladores centrales 3214JH en paralelo .....	227
Figura 7.9 Puntos de operación para tres ventiladores laterales 614JH en paralelo .....	228
Figura 7.10 Sistema de humectación de las membranas poliméricas: a) Horno cerrado durante la humectación, b) Después de finalizado el proceso.....	229
Figura 7.11 Curvas de polarización de la pila. Presenta un primer ciclo en el que no existe humectación, y dos en los que si hay humectación de las membranas poliméricas.....	230
Figura 7.12 Secuencia termográfica de la entrada en funcionamiento de un nivel superior de refrigeración .....	233
Figura 7.13 Imágenes termográficas de la pila H-2000 para diferentes intensidades de corriente .....	234
Figura 7.14 a) Comparación de curvas V-I para la pila H-2000 antes y después de sufrir un malfuncionamiento y b) Curva V-I de una celda afectada.....	235

## LISTADO DE TABLAS

---

Tabla 1.1	Número de vehículos eléctricos puros en las carreteras europeas (1996-2004).....	4
Tabla 2.1	Tipos de pilas de combustible y sus principales características.....	13
Tabla 2.2	Funciones de las placas bipolares y requisitos necesarios de los materiales.....	19
Tabla 3.1	Autonomía del tanque de humidificación para distintas condiciones de operación.....	61
Tabla 3.2	Condiciones extremas de precalentamiento del agua de humidificación .....	63
Tabla 3.3	Caudales volumétricos de reactivos con $\lambda=2$ y caudal másico de agua generada para una pila de 3 kW .....	65
Tabla 3.4	Condiciones de diseño de las corrientes de gases de entrada a la pila .....	65
Tabla 3.5	Condiciones de diseño de las corrientes de gases de salida de la pila.....	66
Tabla 3.6	Condiciones de diseño del proceso de deshumidificación .....	66
Tabla 3.7	Parámetros de diseño del sistema de deshumidificación .....	66
Tabla 3.8	Características de las cargas electrónicas ITECH IT8512C y ITECH IT8514F .....	74
Tabla 4.1	Valores del coeficiente de arrastre electrosmótico en función del contenido de agua de la membrana y la temperatura .....	83
Tabla 4.2	Composición de diversas tintas según la carga catalítica requerida y el área de electrodo .....	100
Tabla 4.3	Caudales de reactantes utilizados considerando estequiometría $\lambda_{H_2}=1.5$ y $\lambda_{O_2}=2$ , caudal de agua generada en el cátodo por reacción y caudal de agua arrastrada en la humidificación.....	102
Tabla 5.1	Propiedades físicas del aluminio 5083 .....	123
Tabla 5.2	Densidad y viscosidad del H <sub>2</sub> saturado y del O <sub>2</sub> seco en las condiciones de diseño.....	124
Tabla 5.3	Composición química de la aleación de Al 5083 (Al 93.99% en peso).....	128

Tabla 5.4	Ensayos de optimización del proceso de pretratamiento de las membranas poliméricas .....	132
Tabla 5.5	Composición de diversas tintas según la carga catalítica requerida y el área de electrodo .....	134
Tabla 5.6	Parámetros de operación del sistema automatizado para la deposición de un electrodo de 80x80 mm con 0.4 mgPt/cm <sup>2</sup> .....	142
Tabla 5.7	Parámetros de prensado extraídos de la bibliografía.....	145
Tabla 5.8	Matriz combinatoria con las condiciones de ensayo propuestas .....	145
Tabla 5.9	Especificaciones técnicas de las juntas planas de silicona comercial.....	149
Tabla 5.10	Proceso de puesta en marcha realizado para las pilas con Ni químico y WC .....	152
Tabla 6.1	Parámetros nominales de diseño y dimensiones de la pila de 2 kW.....	172
Tabla 6.2	Propiedades físicas del plástico Delrin.....	177
Tabla 6.3	Propiedades del grafito 2114/45 empleado en la fabricación de las placas bipolares .....	180
Tabla 6.4	Dimensiones de los asientos y juntas tóricas utilizadas para los sistemas de sellado de los conductos distribuidores.....	182
Tabla 6.5	Especificaciones técnicas del sellante híbrido Olivé MS 30.....	182
Tabla 6.6	Parámetros característicos para el elemento tornillo-tuerca. ....	186
Tabla 6.7	Coeficientes de rozamiento tornillo-tuerca, $\mu_{tt}$ .....	187
Tabla 6.8	Coeficientes de rozamiento en el collarín, $\mu_c$ .....	187
Tabla 6.9	Configuraciones de canal utilizadas para el estudio y sus principales características .....	189
Tabla 6.10	Características de diseño de los rotámetros utilizados .....	191
Tabla 6.11	Valores de caudal, pérdidas locales y por fricción en cada geometría de cátodo .....	195
Tabla 6.12	Velocidad límite que marca la transición de régimen laminar a transición-turbulento .....	198
Tabla 7.1	Conductividades térmicas de algunos materiales a 300K.....	206
Tabla 7.2	Valores aproximados del coeficiente de transferencia de calor por convección .....	208
Tabla 7.3	Características geométricas de la pila H-2000 de Horizon Fuel Cell Tech .....	219



Tabla 7.4	Parámetros de ensayo de la pila H-2000 de Horizon Fuel Cell Tech .....	220
Tabla 7.5	Desviación obtenida en el modelo teórico utilizando los datos experimentales .....	221
Tabla 7.6	Necesidades de refrigeración del prototipo de 2 kW en función de la densidad de corriente .....	222
Tabla 7.7	Principales características de los ventiladores 614JH y 3214JH usados en la pila de 2 kW .....	223
Tabla 7.8	Cálculo de la curva de operación a través de los canales del cátodo .....	225
Tabla 7.9	Cálculo de la curva de operación a través de uno de los conductos laterales.....	226
Tabla 7.10	Regímenes de trabajo del sistema de refrigeración para la pila de 2 kW.....	227
Tabla 7.11	Parámetros de medida para la cámara termográfica.....	232



# LISTADO DE TÉRMINOS

---

## 1.1. VARIABLES

$\Delta P$	Caída de presión [bar]
A	Área de intercambio de calor [m <sup>2</sup> ]
A <sub>elec</sub>	Área activa del electrodo [cm <sup>2</sup> ]
A <sub>flujo</sub>	Área abierta de flujo [m <sup>2</sup> ]
A <sub>nervios</sub>	Área de los canales en contacto directo con la MEA [m <sup>2</sup> ]
a <sub>i</sub>	Actividad química del compuesto i
a <sub>w</sub>	Actividad del agua
C <sub>B</sub>	Concentración de reactante en los canales [mol/cm <sup>3</sup> ]
C <sub>p</sub>	Calor específico [kJ/(kg·K)]
C <sub>S</sub>	Concentración del reactante en la superficie del catalizador [mol/cm <sup>3</sup> ]
D <sub>H</sub>	Diámetro hidráulico [m]
d	Diámetro del poro [m]
d <sub>a</sub>	Paso del tornillo [m]
d <sub>c</sub> , h <sub>c</sub>	Profundidad del canal [m]
d <sub>p</sub> ,	Diámetro exterior de las tuercas [m]
d <sub>t</sub> ,	Diámetro del agujero [m]
D <sub>GDL</sub>	Coefficiente efectivo de difusión a través de la capa difusora [m <sup>2</sup> /s]
E	Energía [W]
E <sub>r</sub>	Potencial reversible [V]
E <sub>r</sub> <sup>0</sup>	Potencial reversible estándar [V]
F	Constante de Faraday [A·s/mol]
F <sub>c</sub>	Fuerza de cierre [N]
F <sub>f</sub>	Factor de forma asociado a la pila en radiación
f <sub>D</sub>	Factor de fricción de Darcy
G	Energía libre de Gibbs [kJ/mol]
Gr	Número de Grashof
H	Entalpía [kJ/mol]
h <sub>cap</sub>	Altura recorrida por el agua líquida a través del canal [m]
h <sub>vap</sub>	Entalpía de vaporización
i	Densidad de corriente eléctrica [A/cm <sup>2</sup> ]
i <sub>0</sub>	Densidad de corriente eléctrica de intercambio [A/cm <sup>2</sup> ]

$i_{\max}$	Densidad de corriente eléctrica límite [A/cm <sup>2</sup> ]
$I$	Intensidad de corriente eléctrica [A]
ICE	Índice de consumo específico [g/(h·A)]
$J$	Cantidad de agua por unidad de tiempo [mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$k$	Conductividad térmica [W/(m·K)]
$k_{\text{GDL}}$	Coefficiente de permeabilidad de la capa difusora [m <sup>2</sup> ]
$k_m$	Coefficiente hidráulico de permeabilidad [m/h]
$k_{\text{sat}}$	Coefficiente de permeabilidad en condiciones de saturación [m/h]
$K_L$	Coefficiente de pérdidas de carga locales
$L_c$	Longitud canal [m]
$\dot{m}_i$	Flujo másico de cada componente [g/s]
$n$	Número de electrones que intervienen en la reacción química [e <sup>-</sup> ] / Número de moles [mol]
$n_d$	Coefficiente de arrastre electroosmótico [ $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{H}^+}$ ]
$N_{\text{celdas}}$	Número de celdas
$N_{\text{codos}}$	Número de codos en un serpentín
$N$	Número de moléculas
$Nu$	Número de Nusselt
$P$	Presión o presión total [Pa]
$Pr$	Número de Prandtl
$PM$	Peso molecular del agua [g/mol]
$Q$	Calor [J]
$\dot{Q}$	Flujo de calor [W]
$q$	Flujo de calor por unidad de área [W/m <sup>2</sup> ]
$r_{\text{poro}}$	Radio de los poros de la capa difusora [m]
$R$	Constante de los gases ideales [J/(mol·K)]/ Resistencia [ $\Omega$ ]
$Ra$	Número de Rayleigh
$Re$	Número de Reynolds
RPM	Velocidad de giro [min <sup>-1</sup> ]
$S$	Nivel de saturación / Entropía [kJ/mol]
$T$	Temperatura
$T_u$	Par de apriete [N·m]
$t$	Tiempo [s]
$U$	Coefficiente de intercambio de calor global del sistema [W/m <sup>2</sup> ·K]
$\dot{V}_i$	Caudal volumétrico [l/min, m <sup>3</sup> /h]
$v$	Velocidad [m/s]
$V$	Tensión eléctrica [V] / Volumen [l]
$W_{\text{el}}$	Potencia eléctrica [W]

$W_{res}$	Potencia de la resistencia calefactora [W]
$w_c$	Anchura del canal [m]

## 1.2. SÍMBOLOS GRIEGOS

$\alpha$	Coefficiente de transporte
$\theta$	Ángulo de contacto
$\eta$	Eficiencia o rendimiento
$\varepsilon$	Porosidad/rugosidad
$\lambda$	Relación estequiométrica
$\lambda_m$	Cantidad de agua presenta en la membrana
$\chi$	Relación molar de humedades
$\tau$	Tensión superficial
$\delta_m$	Espesor de la membrana [m]
$\mu$	Viscosidad dinámica [Pa·s]
$\mu_{t-t}$	Coefficientes de rozamiento tornillo-tuerca
$\mu_c$	Coefficientes de rozamiento del collarín
$\varphi$	Humedad relativa
$\rho$	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]
$\nu$	Viscosidad cinemática [m <sup>2</sup> /s]
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzman [W/(m <sup>2</sup> ·K <sup>4</sup> )]

## 1.3. SUBINDICES Y SUPERÍNDICES

<sup>0</sup>	Condiciones estándar
abs	Absoluta
act	Activación
acum	Acumulada
air/aire	Aire
amb	Ambiente
an	Ánodo
back-diff	'Back diffusion' o contradifusión
cap	Capilaridad
cat	Cátodo
CB	Contracción brusca
colec	Colector de distribución
conc	Concentración
cond	Conducción
condens	Condensación

cons	Consumido
conv	Convección
d	Diseño
dc	Corriente continua
Diff	Difusión
dis	Disipado
EB	Expansión brusca
esteq	Condiciones estequiométricas
f	Fricción
g/gas	Gas
in	Entrada
int	Interno
lat	Latente
lim	Límite
liq/l	Líquido
m	Membrana
man	Manométrica
ml	Media logarítmica
nat	Natural
ohm	Óhmica
out	Salida
permeab	Permeabilidad
prod	producida
rad	Radiación
ref	Referencia / Refrigerante
s/pared	Superficie, pared
sat	Condiciones de saturación
sens	Sensible
sing	Singular
t/tot	Total
th	Térmica
v/vap	Vapor

#### 1.4. ACRONIMOS

AFC	'Alkaline Fuel Cells' o Pilas Alcalinas
ANSI	'American National Standards Institute' o Normas estándar el instituto americano
BSP	'British Standard Pipe' o Rosca de estándar británico

CAE-PVD	'Cathode Arc Evaporation - Physical Vapor Deposition' o Deposición Física de Vapores mediante Evaporación por Arco Catódico
CCD	'Charge-Coupled Device' o Dispositivo de Carga-Acoplada
CFD	'Computational Fluid Dynamics' o Mecánica de Fluidos Computacional
CNC	Control Numérico por Computador
DMFC	'Direct Methanol Fuel Cells' o Pilas de metanol directo
EES	Engineering Equation Solver
EIC	Espectroscopía de Impedancia Compleja
EPDM	'Ethylene Propylene Diene Monomer' o Caucho de etileno propileno dieno
FSR	'Fluoro Silicone Rubber' o Cauchos de fluorosilicona
GDL	'Gas Diffusion Layer' o Capa Difusora
HVOF	'High Velocity Oxy-Fuel' o Proyección térmica a alta velocidad
ICP-OES	'Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry' o Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo
IR	Infrarrojo
ISP	Isopropanol
LII	Límite Inferior de Inflamabilidad
MCFC	'Molten Carbonate Fuel Cells' o Pilas de Carbonatos Fundidos
MEA	'Membrane Electrode Assembly' o Sistema Membrana-Electrodo
MFC	'Mass Flow Controller' o Controladores de flujo másico
MPL	'Microporous Layer' o Capa Microporosa
NA	Normalmente abierta
NC	Normalmente cerrada
NMR	'Nuclear Magnetic Resonance Imaging' o Resonancia Magnética Nuclear
NPT	'National Pipe Taper'
OCV	'Open Circuit Voltage' o Tensión de circuito abierto
OD	Diámetro externo
PAFC	'Phosphoric Acid Fuel Cells' o Pilas de Ácido Fosfórico
PANI	Polianilina
PEMFC/PEM	'Proton Exchange Membrane Fuel Cells' o Pilas de Membrana Polimérica de Intercambio Protónico
PTFE	'Polytetrafluoroethylene' o Politetrafluoroetileno o Teflón
PVC	'Polyvinyl chloride' o Policloruro de vinilo
RFC	'Regenerative Fuel Cells' o Pilas Regenerativas
RFM	Regulador de flujo másico
SEM-EDX	'Scanning Electron Microscopy- Energy-Dispersive X-ray spectroscopy' o Microscopía Electrónica de Barrido-Detectores de energía dispersiva de rayos X
SOFC	'Solid Oxide Fuel Cells' o Pilas de Óxido Sólido
ZAFC	'Zinc-Air Fuel Cells' o Pilas de Zinc-Aire

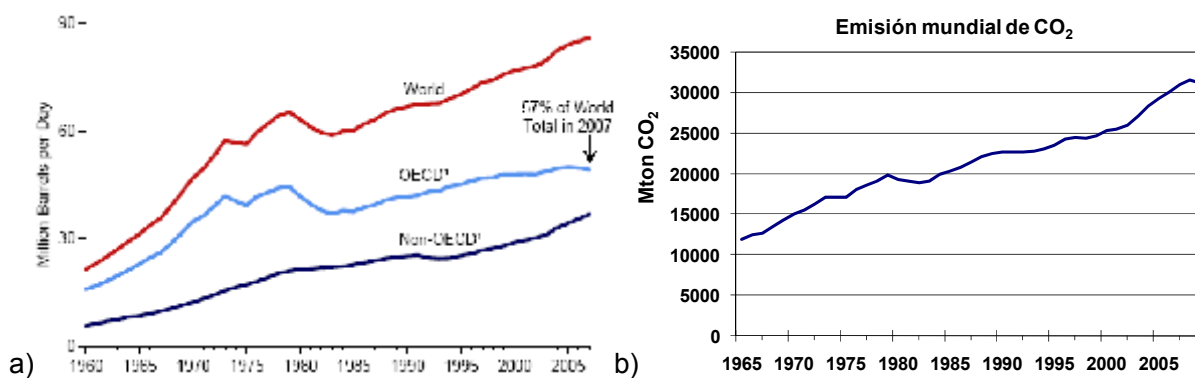




# INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. MOTIVACIÓN

La revolución industrial fue el comienzo de una etapa en la que la generación energética mundial ha estado basada en el uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural...). Desde entonces, los consumos de estas materias primas y las emisiones de contaminantes asociadas a su combustión han ido incrementándose paulatinamente. Según la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA), la evolución del consumo de petróleo se ha triplicado desde 1960 (Figura 1.1a), lo que ha generado serias dudas sobre las reservas para el futuro [1].



**Figura 1.1 a) Evolución del consumo de petróleo mundial desde 1960 hasta 2005 y b) Evolución de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> entre 1965 y 2009**

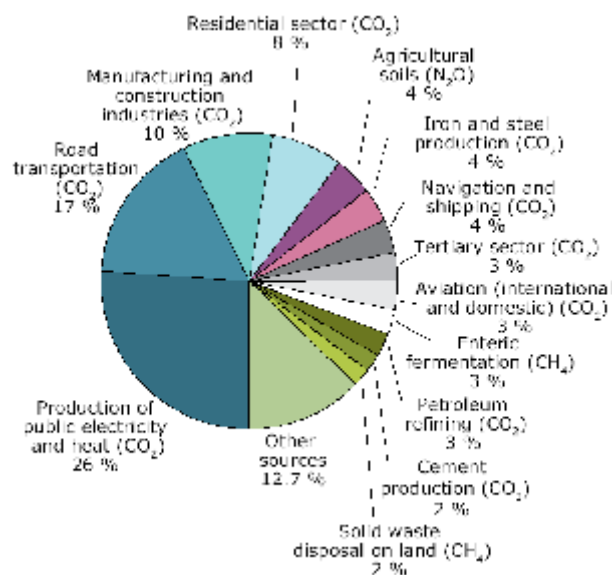
Este aumento coincide con el incremento de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera (Figura 1.1b) y la aparición de fenómenos como el efecto invernadero o las lluvias ácidas que están convirtiéndose en graves problemas medioambientales e incluso de salud pública [2].

Ante esta situación tan preocupante, y de acuerdo con los fines de la política energética mundial, los objetivos específicos medioambientales de la política energética de la UE [3] tienden a:

- reducir el impacto medioambiental de la producción y consumo energéticos,

- promover el ahorro y la eficiencia energética,
- aumentar el porcentaje de producción y uso de energía más limpia.

Teniendo en cuenta este marco de actuación internacional, la creciente escasez de combustibles fósiles, así como las estrictas limitaciones en las emisiones de gases de efecto invernadero impuestas por el Protocolo de Kyoto, se está promoviendo la búsqueda de métodos alternativos a la combustión de hidrocarburos para la producción de energía. Por otro lado, según la Agencia Europea de Medioambiente (EEA), el transporte es el segundo sector en contribución de emisiones de gases de efecto invernadero, un 17% del global de las emisiones de CO<sub>2</sub> (Figura 1.2) [4]. Debido a su gran carga contaminante, la automoción es uno de los sectores con mayor perspectiva en la búsqueda de alternativas tecnológicas más eficientes y respetuosas con el medio ambiente.



**Figura 1.2 Distribución de las emisiones atmosféricas según las actividades en Europa en 2009**

La diversificación de actuaciones y alternativas que se están desarrollando en este sector es una de las claves para minimizar su impacto, tanto a corto como a largo plazo.

- Uso de biocombustibles

Los biocombustibles son considerados como una energía renovable, ya que son producidos a partir de la biomasa. Dentro de los biocombustibles, los biocarburantes son los destinados al uso en motores de combustión interna (MCI). Los biocarburantes son un sustituto directo e inmediato para los combustibles fósiles líquidos ligeros utilizados en el transporte (gasolina, diesel). La forma más común de utilización es introduciendo un porcentaje de biocombustible mezclado con el combustible fósil. Esto permite que puedan ser fácilmente integrados en los sistemas logísticos actualmente en operación. Por tanto, puede ser considerada como una medida parcial a corto plazo, que disminuye las emisiones netas procedentes de los combustibles fósiles dando

lugar a un periodo de transición hacia el desarrollo de otras tecnologías capaces de sustituir a los derivados del petróleo como fuente energética en el transporte.

Existen dos tipos de biocarburantes: el biodiesel y el bioetanol. Ambos proceden de materias primas vegetales, a través de transformaciones biológicas y físico-químicas. El biodiésel se obtiene a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol, y es el biocarburante utilizado en los MCI-diesel. Por otro lado, el bioetanol se obtiene fundamentalmente de semillas ricas en azúcares mediante fermentación directa, como es el caso de la caña de azúcar, la remolacha o el sorgo dulce, que contienen azúcares simples, o mediante hidrolización y posterior fermentación, en el caso de otros cultivos ricos en carbohidratos más complejos como los cereales. La tendencia en política ambiental a nivel mundial es incrementar paulatinamente el uso de biocarburantes, bien solos o mezclados con otros combustibles convencionales [5].

- Desarrollo de vehículos eléctricos puros

Los vehículos eléctricos no son una tecnología nueva. Fue a mediados del siglo XIX cuando Robert Anderson creó el primer carruaje eléctrico de la historia en Escocia. Desde entonces, han ido apareciendo en el mercado nuevos diseños, de modo que el motor eléctrico se ha convertido en un medio de propulsión común, no solo en coches, sino también en otros sectores como los trenes, tranvías y autobuses.

En el siglo XX y con la aparición del MCI, ambas tecnologías coexistieron. Sin embargo, el rápido desarrollo de los MCI y sus mejores prestaciones, en contraposición con el estancamiento sufrido en el desarrollo de las baterías, consiguieron finalmente desbancar a los coches eléctricos, quedando relegados estos últimos a su aplicación en trenes, tranvías o pequeños vehículos [6]. En las últimas décadas, con la creciente preocupación por la contaminación ambiental y la escasez de recursos fósiles, los vehículos eléctricos se han convertido en una de las mejores alternativas a corto o medio plazo, sobre todo para su uso en áreas urbanas. Durante este periodo, las normativas a nivel mundial han incentivado la creación de vehículos de emisión cero. En 1990, la actuación estadounidense denominada "Air Clean Act", o la Directiva Europea 89/458/EEC fueron unas de las primeras en establecer criterios de reducción de emisiones en los coches y la potenciación del desarrollo de tecnologías alternativas al MCI [7; 8]. Desde entonces, con la mejora llevada a cabo en la tecnología de baterías eléctricas, y el continuo endurecimiento de los límites legales de emisión, los vehículos eléctricos puros están cobrando cada vez mayor presencia en el sector de la automoción. Como puede verse en la Tabla 1.1, sólo en la UE, el número de vehículos eléctricos se ha triplicado entre 1996 y 2004.

	<u>1996</u>	<u>1997</u>	<u>1998</u>	<u>1999</u>	<u>2000</u>	<u>2001</u>	<u>2002</u>	<u>2003</u>	<u>2004</u>
Austria	440	480	520	500	460	460	485	520	540
Belgium	60	60	120	130	145	145	153	155	165
Denmark	300	330	298	305	320	320	320	354	360
Finland	120	130	150	148	130	130	138	160	166
France	2160	2887	4248	5608	6835	7592	7721	7985	8298
Germany	2000	2200	2250	2275	2300	2300	2300	2300	2340
Greece						44	74	44	62
Italy	850	950	1100	1150	1879	5750	6215	6254	6352
Netherlands	60	70	85	98	110	110	110	135	142
Monaco					75	75	83	92	105
Norway	100	135	178	300	300	773	801	845	892
Poland								54	68
Portugal						35	35	68	75
Spain	135	149	178	178	178	178	254	178	185
Sweden	300	400	420	500	520	520	652	541	587
Switzerland	2100	2500	3173	3447	3580	2100	2251	2251	2483
United Kingdom	100	100	250	320	280	280	280	280	280
Total	8725	10391	12970	14959	17112	20812	21872	22216	25104

**Tabla 1.1 Número de vehículos eléctricos puros en las carreteras europeas (1996-2004)**

- Desarrollo de vehículos híbridos

En este sector, las tecnologías basadas en las pilas de combustible y las tecnologías eléctricas se están convirtiendo en una prometedora alternativa de los motores de combustión interna. En la actualidad el término 'vehículo híbrido' se está generalizando para los vehículos que constan de un motor eléctrico combinado con un MCI, como puede ser el modelo comercial del Toyota Prius. En estos casos, las emisiones descienden notablemente, aunque siguen existiendo. Sin embargo, técnicamente un vehículo híbrido también se denomina a aquellos prototipos que combinan un sistema de generación eléctrica por pilas de combustible y baterías asociadas a un motor eléctrico. Es en estos casos, cuando se puede hablar de sistemas de generación eléctrica basados en el concepto de emisión cero (en el punto de uso), ya que los únicos productos de la reacción son el agua y el calor en prácticamente todos los tipos de pilas de combustible [9].

## 1.2. OBJETIVOS DE LA TESIS

En la presente tesis doctoral se estudian los fenómenos de transporte que tienen lugar en las pilas de combustible de tipo de membrana de transferencia de protones, (o PEM, de acuerdo con sus iniciales en inglés) mediante métodos experimentales y cálculos basados en modelos teóricos 1D. En concreto, el estudio se enfoca en la generación y gestión del calor en este tipo de pilas, así como en la generación y gestión del agua, especialmente en el cátodo.

El catalizador empleado en este tipo de sistemas de producción de energía es el platino, el cual es un metal muy escaso en la naturaleza y extremadamente caro. Es por esta razón por la que se hace imprescindible prestar especial atención a la distribución homogénea de los gases sobre

la capa catalítica de los electrodos y, de esta forma, poder optimizar el uso de este material. Estudios previos realizados en el LITEC [10] demuestran la influencia de la geometría de flujo y del comportamiento de los gases a través de la capa difusora para mejorar su distribución antes de llegar a la capa catalítica. Sin embargo, en estos casos se trabajó con gases secos, y por tanto, no se tuvo en cuenta el comportamiento del agua que acompaña al gas en el caso real. La distribución homogénea del flujo de reactantes depende fuertemente del comportamiento del agua en el interior de la celda, tanto en los canales de distribución de las placas como en los poros de las capas difusoras.

La generación de agua que se produce debido a la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno en la zona catódica, puede provocar su progresivo encharcamiento, con la consecuente pérdida de actividad de la pila, debido a una deficiente difusión del gas por las zonas encharcadas. El diseño de placas bipolares debe favorecer la extracción eficiente del agua para evitar los problemas antes mencionados. Es importante también tener en cuenta que la membrana polimérica que se usa como electrolito en estas pilas debe permanecer hidratada para mantener su conducción protónica a niveles óptimos, estableciendo el rango de temperatura de trabajo adecuado en dependencia del tipo de polímero empleado. Debido a las características de los polímeros de que están hechas la mayoría de las membranas hoy en día, la temperatura no puede exceder de 80°C. Sin embargo, un aumento en la temperatura de operación favorece la cinética de las reacciones químicas. Por otro lado, debido a la reacción exotérmica que se produce en el cátodo, la temperatura de trabajo tiende a elevarse paulatinamente, siendo este hecho más relevante conforme más potencia eléctrica genera el sistema. Por todo ello, resulta fundamental contar con un sistema de refrigeración que sea capaz de mantener la temperatura del dispositivo en el rango de operación adecuado. Para ello es importante disponer de un modelo teórico de generación y transmisión de calor que permita diseñar y elegir un sistema de refrigeración óptimo.

Con todo lo dicho anteriormente, es fácil entender que una pila de combustible es un sistema complejo donde el manejo eficiente del agua y una gestión térmica adecuada resultan imprescindibles. La coexistencia de todos estos fenómenos es uno de los grandes retos que los investigadores e ingenieros tienen que afrontar para conseguir sistemas de pilas de tipo PEM eficientes y fiables.

### **1.2.1. Objetivos principales**

Los tres objetivos principales de esta tesis, están directamente relacionados con el título de la misma y son los que se discuten a continuación.

### 1. Estudio de la gestión del agua en una PEM

Se pretende analizar para diferentes geometrías de canales (serpentín-paralelo y cascada), tanto la gestión del agua generada en el cátodo por reacción química como la que es arrastrada con los gases reactivos debido a su humidificación. Para ello, se van a utilizar dos monoceldas diseñadas y fabricadas especialmente para su evaluación en funcionamiento real, empleando técnicas de visualización directa mediante cámara CCD.

### 2. Estudio de la gestión del calor en una pila PEM

Existen diversos modelos en literatura para caracterizar el funcionamiento de una pila PEM. Sin embargo, se trata de modelos muy detallados que consumen gran cantidad tiempo y recursos computacionales, por lo que tienen limitaciones si se desean aplicar en las etapas de diseño donde se necesitan evaluaciones rápidas. Por eso, en esta tesis se pretende crear un modelo sencillo de gestión térmica, másica y electroquímica en 1D mediante la aplicación informática EES (Engineering Equation Solver) que sea capaz de dar resultados fiables para ser utilizado en las etapas de diseño de las pilas y de los sistemas de refrigeración.

Se validará el modelo utilizando un prototipo real con arquitectura de cátodo abierto y sistema de refrigeración mediante circulación forzada de aire empleando ventiladores axiales. La ausencia de modelos fiables para la determinación del factor de fricción para este problema ha hecho necesaria la obtención de correlaciones empíricas para el rango de números de Reynolds de interés. Este resultado es importante, ya que la adecuada gestión térmica del conjunto se basa en una correcta selección del sistema de ventiladores, para lo que es necesario estimar correctamente las pérdidas de carga durante la etapa inicial de diseño.

### 3. Diseño y fabricación de prototipos de pilas de combustible

Para llevar a cabo los diferentes estudios propuestos, se han realizado diversos prototipos de pilas de combustible, tanto con configuración de cátodo cerrado y baja potencia para los ensayos en laboratorio como de cátodo abierto. En este último caso, se trata de una pila de 2 kW que será integrada en una aplicación real. Es la primera vez que un grupo de investigación en España diseña y desarrolla una pila de esta potencia con todos sus sistemas auxiliares, así como el control electrónico.

Se pretende llevar a cabo una optimización continuada de los tamaños y pesos, especialmente de las placas terminales, y mejorar la disposición de las fuerzas de cierre conforme se va adquiriendo experiencia entre el diseño de un prototipo y el siguiente.

### 1.2.2. Objetivos adicionales

Para poder cumplir los objetivos anteriores, ha sido necesaria la definición de otros objetivos parciales orientados al desarrollo y fabricación de prototipos y sistemas de pilas PEM. Por tanto, también constituyen parte de los objetivos originales de la tesis los siguientes puntos.

#### *Desarrollo y optimización del proceso de deposición del catalizador sobre membrana*

Debido a la falta de estándares en la literatura, ha sido necesario estudiar y optimizar este proceso. Se comenzó utilizando un sistema de aerografiado manual y, posteriormente, se automatizó mediante el uso de un robot atomizador. La homogeneidad en la deposición de la capa catalítica, así como su espesor, son dos aspectos básicos para garantizar que el gas pueda alcanzar los centros activos de platino de manera eficiente.

#### *Desarrollo y optimización de procesos de sellado y formación de MEAs*

En el caso de pilas de cátodo cerrado se ha optado por un sistema de formación de las MEAs de 5-capas mediante un proceso de prensado en caliente y, un sistema de sellado basado en planchas de silicona de un espesor determinado. Debido a la falta de consenso entre las fuentes consultadas, ha sido necesario realizar un estudio propio para optimizar el proceso de prensado en caliente determinando las condiciones de operación. Por otro lado, en pilas de cátodo abierto, se ha utilizado un sistema de sellado basado en juntas tóricas para los conductos de distribución de gases junto con un novedoso proceso de sellado mediante un pegamento basado en un silano modificado para el ensamblaje de las MEAs, cuyo uso no había sido reportado anteriormente.

#### *Estudio y ensayo de diversos materiales como recubrimientos superficiales para placas bipolares metálicas*

La utilización de placas metálicas de aluminio obliga al uso de recubrimientos que protejan el metal del ambiente ácido existente en el interior de la pila. Se han comparado cuatro tipos de recubrimientos superficiales: níquel químico, carburo de tungsteno, y dos cerámicos, uno monocapa de nitruro de cromo y otro bicapa de nitruro de cromo y circonio. En lugar de simular procesos corrosivos acelerados en celdas químicas como hacen otros estudios, en este caso la evaluación se ha llevado a cabo operando durante 100 horas cada uno de ellos en una pila real para estudiar su durabilidad. Esto ha permitido obtener resultados más realistas acerca de la degradación de los recubrimientos y la vida útil de los dispositivos.

#### *Diseño y fabricación de un banco de ensayos experimental*

Esta instalación es indispensable para poder realizar estudios fiables y reproducibles. El banco de ensayos fabricado puede caracterizar pilas de hasta 3 kW de potencia eléctrica. Se trata de

una instalación versátil, y automatizada, controlada por ordenador, que permite realizar ensayos en diferentes condiciones de humidificación, temperatura y presión. Los subsistemas de humidificación, desecación de gases y recolección de agua, así como la propia estructura física del banco, también se han diseñado y construido para esta instalación específicamente.

### **1.3. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS**

Esta tesis se ha estructurado en un total de ocho capítulos incluido éste de introducción, donde se han planteado los objetivos del trabajo.

En el capítulo 2 se realiza una revisión bibliográfica general sobre los fundamentos teóricos más importantes de las pilas de combustible, así como los que afectan a su diseño. Posteriormente, dentro de los propios capítulos 4, 5, 6 y 7, se incluyen introducciones teóricas y revisiones bibliográficas específicas sobre los aspectos concretos a los que se dedica cada uno de ellos.

En el capítulo 3 se realiza la descripción del diseño y la fabricación de las instalaciones experimentales que se han utilizado a lo largo de la tesis. Inicialmente, se construyó una instalación básica de suministro de gases y, posteriormente, se llevó a cabo la fabricación de un banco de ensayos de suministro de gases dual capaz de caracterizar pilas de hasta 3 kW de potencia eléctrica.

El capítulo 4 está dedicado al estudio experimental de la generación y gestión del agua, tanto en ánodo como en cátodo, en monoceldas en funcionamiento. Para ello, se ha realizado una visualización directa de la dinámica de este flujo con cámara CCD empleando dos monoceldas con geometrías de flujo diferentes, una de las cuales no había sido nunca estudiada en funcionamiento real. Además, se establecen los criterios de diseño empleados para la selección de las dimensiones de los canales.

El capítulo 5 se dedica al estudio y evaluación de los diferentes recubrimientos utilizados para placas bipolares metálicas. Además, se completan los conceptos y protocolos de diseño de los conductos distribuidores de gas a las celdas, así como de las geometrías de flujo, que ya habían sido introducidos parcialmente en el capítulo 4. Por otro lado, también se muestran los procesos de formación de MEAs, incluyendo los estudios relativos a la optimización de las variables del prensado en caliente.

El capítulo 6 está dedicado al estudio concreto de pilas con arquitectura de cátodo abierto. En él aparecen descritos los procesos llevados a cabo durante el diseño y desarrollo de la pila de 2 kW. Entre ellos, se encuentra el novedoso sistema de formación de MEAs de 5-capas mediante el uso de pegamentos de silano modificado, y el estudio experimental para la obtención de la correlación específica del factor de fricción.



En el capítulo 7 se presenta el modelo 1D de gestión térmica, validado mediante resultados experimentales obtenidos con una pila comercial. Este modelo se emplea posteriormente para definir el sistema de refrigeración de la pila de 2 kW descrita en el capítulo anterior. Además, se incluye su evaluación mediante imágenes de termografía infrarroja, así como un análisis de las irregularidades observadas durante el funcionamiento empleando esta técnica.

Finalmente, el capítulo 8 resume las principales conclusiones y logros obtenidos en esta tesis, y se proponen posibles extensiones de trabajo futuro.

#### **1.4. REFERENCIAS**

- [1] Annual Energy Review, U.S. Energy Information Administration, 2008.
- [2] Statistical Review of World Energy 2010, U. S. Energy Information Administration, 2010.
- [3] La energía y el medio ambiente en la Unión Europea, Agencia Europea de Medio Ambiente, Copenhague, 2002.
- [4] Greenhouse gas emission trends and projections in Europe 2009. Tracking progress towards Kyoto targets, European Environment Agency, Copenhagen, 2009.
- [5] *J.M. García-Camús, J.Á. García-Laborda*, Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol, Informe de vigilancia tecnológica, Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME), Madrid, 2006.
- [6] M.H. Westbrook, The Electric Car: Development and Future of Battery, Hybrid and Fuel-Cell Cars, Institution of Electrical Engineers, London, 2005.
- [7] Clean Air Act, U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1990.
- [8] Directiva UE 89/458/EEC, European Environment Agency (EEA).
- [9] G.J. Offer, D. Howey, M. Contestabile, R. Clague, N.P. Brandon, Energy Policy 38 24-29.
- [10] A. Lozano, L. Valiño, F. Barreras, R. Mustata, Journal of Power Sources 179 (2008) 711-722.



# 2.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. PILAS DE COMBUSTIBLE

#### 2.1.1. Antecedentes

En contraposición a lo que se pudiese pensar, y como se muestra en la Figura 2.1, el concepto de pila de combustible no es un invento moderno. La realidad es que han pasado casi dos siglos de historia desde que la primera pila de combustible se puso en marcha. Fue Sir William Grove, profesor en la Royal Institution de Londres, quien en 1839 por primera vez obtuvo energía eléctrica haciendo reaccionar electroquímicamente hidrógeno y oxígeno [1]. Mientras realizaba experimentos orientados al estudio de la electrólisis del agua para la formación de hidrógeno, pensó que quizá podría ser posible el fenómeno inverso. Para comprobarlo, tomó dos electrodos de platino sumergidos en un baño de ácido sulfúrico y suministró hidrógeno a uno de ellos y oxígeno al otro, obteniendo una corriente eléctrica entre ambos. Incluso para aumentar la potencia producida colocó varias celdas en serie, convirtiéndose en el precursor de un nuevo sistema de generación eléctrica muy similar al concepto de pila de combustible actual.

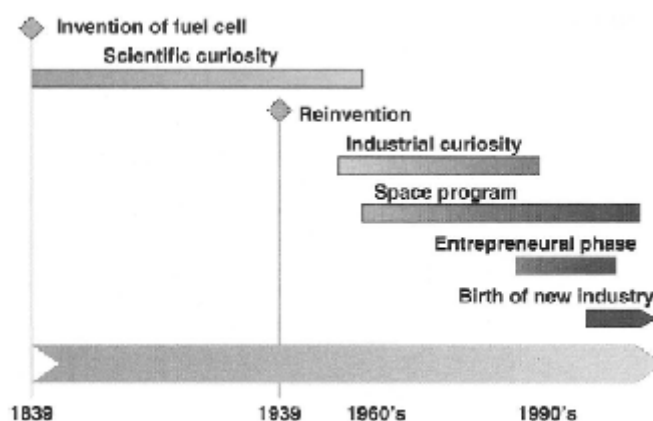


Figura 2.1 Cronograma de la evolución histórica de las pilas de combustible [2]

Aunque este hecho causó cierto interés científico en la época, tuvo que pasar un siglo hasta que Francis T. Bacon, en 1959, desarrollase una pila de 5 kW usando como electrolito una disolución de KOH [3; 4]. Sin embargo, debido a los altos costes, no fue hasta los años 60 cuando el interés por esta tecnología creció en el ámbito industrial y aeroespacial estadounidense y pudo desarrollarse realmente, primero incorporando un sistema de pilas de combustible en el programa Gemini y, posteriormente, en el programa Apollo, donde se desarrollaron las primeras pilas de combustible de membrana polimérica [1; 2; 3; 4].

A pesar de estos avances, la tecnología basada en los combustibles fósiles continuaba siendo tecnológicamente más sencilla y altamente instaurada a nivel social y tecnológico. Por eso, no fue hasta mediados de los años 70 con la crisis del petróleo, y ya más en la actualidad con la concienciación por el medio ambiente y el incremento de las emisiones, cuando la investigación en tecnologías limpias ha cobrado mayor fuerza. Pero ya no sólo a nivel científico sino también tecnológico con un objetivo claro de aplicación directa a nivel comercial en el sector del transporte, en la generación de energía eléctrica en sistemas de back up o incluso para pequeños dispositivos portátiles [3; 4].

### **2.1.2. Pilas de combustible: funcionamiento y tipos**

Una pila de combustible es un sistema electroquímico que convierte la energía química directamente en energía eléctrica obteniendo como subproductos de la reacción agua y calor. A diferencia de las baterías convencionales, los reactantes son suministrados constantemente a la pila, y los productos de reacción eliminados.

En las plantas térmicas convencionales para la generación de trabajo eléctrico, el proceso de conversión está sujeto a ciclos termodinámicos (ciclo de Carnot, Otto, Rankine, etc.) que comprenden varias etapas asociadas a pérdidas energéticas intrínsecas. Normalmente, la combustión de los reactantes libera gran cantidad de energía creando una diferencia de temperatura entre dos focos, lo que provoca un gradiente térmico capaz de producir un trabajo mecánico. Sin embargo, la generación eléctrica en pilas está exenta de cualquier proceso térmico o mecánico intermedio, produciéndose la conversión directa mediante la reacción electroquímica del hidrógeno y el oxígeno. Esto provoca que se alcancen mayores rendimientos.

Existen diferentes clases de pilas de combustible según el tipo de electrolito, sólido o líquido. La naturaleza del electrolito les confiere diferentes pautas de funcionamiento y características, como pueden ser la temperatura de operación, los gases reactantes, los materiales utilizados para su construcción, o incluso su vida útil y área de aplicación. Un resumen de todas ellas y sus características aparecen en la Tabla 2.1 [2; 5; 6; 7; 8; 9; 10]. Las pilas de combustible que operan a bajas temperaturas suelen utilizar catalizadores basados en metales más nobles, como

por ejemplo el platino, con el objetivo de favorecer las reacciones que se producen en los electrodos.

	PEMFC / DMFC Pilas de intercambio protónico y pilas de metanol	AFC Pilas alcalinas	PAFC Pilas de ácido fosfórico	MCFC Pilas de carbonato fundido	SOFC Pilas de óxido sólido	ZAFC Pilas de Zinc-air
Electrolito	Polímero sólido perfluorosulfonado	KOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH, LiOH, NaOH
Electrodos						
Ánodo	Pt/C	Ni, Ag, MeO	Pt/C	Ni poroso	Co, ZrO <sub>2</sub> /Ni, ZrO <sub>2</sub>	Zn
Cátodo	Pt/C	Ni, Ag, MeO	Pt/C	NiO poroso	LaMnO <sub>3</sub> + Si	MnO <sub>2</sub>
Matriz		Asbestos	SiC	LiAlO <sub>2</sub>		
Reacciones						
Ánodo	2H <sub>2</sub> → 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> +4OH <sup>-</sup> →4H <sub>2</sub> O+4e <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> → 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> +2O <sup>2-</sup> →2H <sub>2</sub> O+4e <sup>-</sup>	Zn+4OH <sup>-</sup> →Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +2e <sup>-</sup>
Cátodo	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4e <sup>-</sup> →4OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e <sup>-</sup> →2H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> +1/2O <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup> →CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> +4e <sup>-</sup> →2O <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4e <sup>-</sup> →4OH <sup>-</sup>
Global	2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> →2H <sub>2</sub> O	2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> →2H <sub>2</sub> O	2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> →2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +1/2O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> →2H <sub>2</sub> O	2Zn+O <sub>2</sub> →2ZnO
T [°C]	60-80	65-220	200	650	600-1000	0-60
Potencia	0-250 kW	10-100 kW	50 kW - 1 MW	0-1 MW	0-3 MW	90 W/kg
Eficiencia [%]	53-58% transporte 25-35% estacionario	60	>40	45-47	35-43	
Aplicaciones	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Back up</li> <li>▪ Transporte</li> <li>▪ Pequeñas aplicaciones móviles y domésticas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Militar</li> <li>▪ Aeroespacial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Domésticas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Plantas de generación energética</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Plantas de generación energética</li> <li>▪ Sistemas auxiliares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Móviles y estacionarias</li> </ul>

Tabla 2.1 Tipos de pilas de combustible y sus principales características

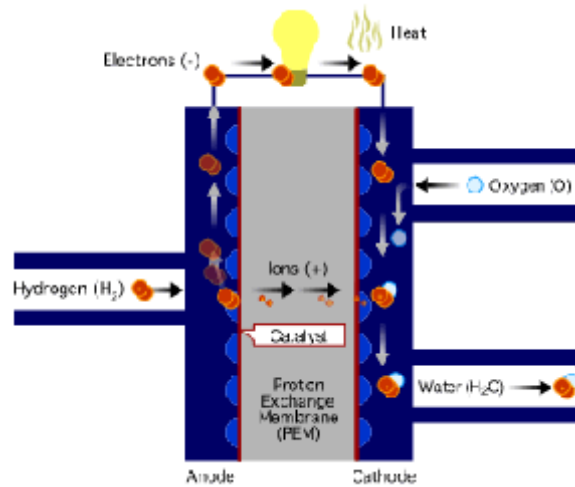
### 2.1.3. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEM)

Las pilas de membrana de intercambio de protones (PEM) o pilas poliméricas son actualmente la opción más prometedora para las aplicaciones móviles debido a su alta eficiencia, densidad de corriente y baja temperatura de operación. Se denominan así porque el electrolito está constituido por una membrana polimérica que separa la parte anódica y catódica de una celda. Se trata de un conductor protónico, que permite el paso a través de él de los iones H<sup>+</sup>, pero con la particularidad de ser impermeable al resto de sustancias.

#### Principio de funcionamiento de una pila PEM

Un esquema de básico del funcionamiento de un pila tipo PEM puede verse representado en la Figura 2.2. Básicamente una celda está compuesta por tres zonas: un electrodo cargado negativamente (cátodo), un electrodo cargado positivamente (ánodo) y en medio la membrana electrolítica que separa físicamente los gases a ambos lados. El combustible, en este caso hidrógeno, es introducido por los canales mecanizados en la placa bipolar por el lado del ánodo y guiado a través de una capa difusora de material carbonoso hasta la capa catalítica, donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno (Ec. 2.1). La capa difusora debe ser altamente

porosa de modo que facilite la difusión del hidrógeno para alcanzar más eficientemente las partículas de catalizador.

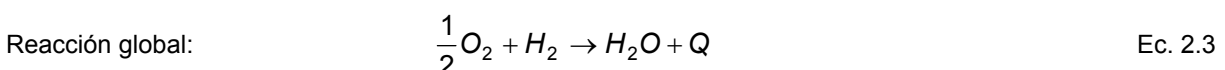
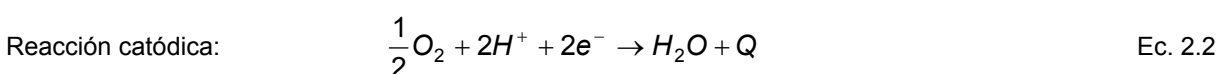
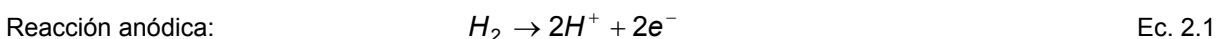


**Figura 2.2 Esquema básico del funcionamiento de una monocelda PEM**

Los protones generados atraviesan la membrana polimérica de intercambio protónico, pero los electrones no pueden cruzarla debido a que no es conductora electrónica y buscan salida a través de un circuito alternativo, el formado por las capas difusoras (que al estar formadas de un material carbonoso son conductoras), y las placas bipolares, creando una corriente eléctrica disponible para la realización de un trabajo. Por la otra cara, el aire entra a través de los canales del cátodo, atraviesa la capa difusora y el oxígeno se combina en la capa catalítica con los protones que pasan a través de la membrana y los electrones del circuito exterior, generando agua y calor (Ec. 2.2). Estos dos subproductos son evacuados a través del flujo de gases en el cátodo y, en el caso del calor, además por convección (natural o forzada) con el medio que rodea a la pila.

En el caso de una configuración de varias monoceldas apiladas (que es realmente “una pila”), la circulación electrónica varía, ya que los electrones generados en el ánodo de una celda no se recombinan en la reacción catódica de la misma celda, sino en el cátodo de la celda adyacente. Es el proceso continuo de generación y recombinación en celdas consecutivas lo que provoca una circulación electrónica global a través del sistema.

Las reacciones electroquímicas descritas anteriormente, pueden formularse como:



El funcionamiento descrito aquí está muy simplificado y en la práctica presenta muchas dificultades técnicas. La gestión del agua y el calor son actualmente los principales problemas que presentan estos dispositivos. El agua es un subproducto que debe ser evacuado, pero no en su totalidad, ya que para mantener la conductividad protónica la membrana debe estar hidratada. Por otro lado, la temperatura de operación es un factor sumamente importante, y en dispositivos con configuraciones de cátodo abierto, es necesario calcular minuciosamente el exceso de aire que se introduce por los canales del cátodo para que se mantengan una temperatura y una humedad adecuadas. Tanto un exceso como un defecto de agua o calor perjudican las propiedades de la membrana, afectando directamente al correcto funcionamiento de la pila. Debido a estas dificultades surge una nueva rama de investigación de pilas de combustible: las pilas PEM de alta temperatura [11].

### **Componentes de una pila PEM**

Una pila de combustible tipo PEM está compuesta por varios elementos, los cuales deben de estar diseñados y optimizados para que puedan darse los fenómenos físicos y químicos que contribuyen al buen funcionamiento del sistema. Aunque el sistema global de la pila incluya equipos auxiliares de suministro de reactantes, gestión de calor y control, en este apartado se van a describir brevemente los elementos que componen una celda propiamente dicha: el electrolito, los electrodos, las capas difusoras y las placas bipolares.

- Electrolito

Las pilas PEM se caracterizan precisamente por la naturaleza polimérica de su electrolito. Se trata de una membrana sólida compuesta por un copolímero sulfonado de politetrafluoroetileno (TFE). En las pilas de tipo PEM de baja temperatura, el electrolito comercial más común es el Nafion desarrollado por *Dupont*. La estructura del Nafion consiste en la copolimerización de cadenas de polímero tetrafluorocarbono (C-F) (sustrato hidrófobo) al que se le ha añadido un grupo sulfónico ( $\text{HSO}_3^-$ ), y cadenas de polímero perfluorovinil-éter (sustrato hidrófilo). En estas cadenas el grupo sulfónico es fijo y permanece ligado a la cadena, mientras que los iones  $\text{H}^+$  se separan otorgando la conductividad protónica al polímero. Ambos aspectos estructurales, confieren a este tipo de membranas una excelente estabilidad química y térmica y una alta resistencia mecánica. La Figura 2.3 muestra la estructura química del polímero perfluorosulfónico anteriormente citado.

Estas membranas se caracterizan por poseer un alto grado de conducción protónica a través de ellas, ser impermeables a los gases y aislantes eléctricos. Sin embargo, todas estas características no se cumplen absolutamente, o se dan sólo en condiciones específicas, convirtiéndose en algunas de las principales causas de pérdidas de voltaje en la pila.

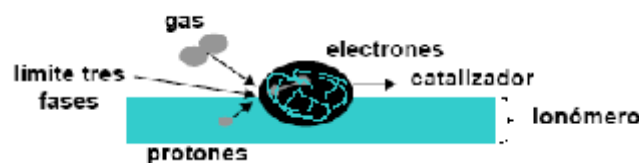




- Capas catalíticas

Básicamente el electrodo es una delgada capa catalítica localizada entre la membrana y las capas difusoras, tanto en el ánodo como en el cátodo. Los electrodos están formados por un material carbonoso altamente poroso (alta superficie específica) en el cual se soportan las moléculas de catalizador homogéneamente distribuidas. Es en estos centros activos donde se producen las reacciones electroquímicas del ánodo y del cátodo.

La reacción química únicamente se produce en la interfase entre el electrolito, la superficie catalítica y los gases (frontera identificada como "límite de 3 fases") donde todas las especies participantes en la reacción tienen acceso (Figura 2.4). Usualmente, se incorpora una proporción del ionómero del que está hecha la membrana a la capa catalítica para reducir las resistencias de contacto y mejorar la transferencia protónica, ya que así se aumenta la superficie activa. En general, cuanto mayor sea el número de estos puntos de contacto, mayor número de reacciones podrán producirse simultáneamente, siendo el voltaje efectivo obtenido también más alto.



**Figura 2.4 Límite de las tres fases: electrolito, catalizador y gases**

Algunos de los soportes carbonosos más utilizados a nivel comercial son el denominado Vulcan XC-72 y el XC-12, ambos de *Cabot*. Las principales características que debe tener el soporte son las siguientes:

- Elevada conductividad eléctrica: para favorecer la extracción o el acceso de los electrones al núcleo reactivo.
- Adecuada química superficial: de forma que se garantice una buena interacción con la membrana para minimizar las resistencias de contacto.
- Alta porosidad: para permitir un adecuado movimiento de los gases hacia el catalizador, y evacuar el agua formada en la capa catalítica del cátodo.
- Estabilidad química y mecánica: en las condiciones de operación del sistema.

Por otro lado, la fase activa o catalizador es necesario que posea:

- Un elevado número de centros activos, por lo que es conveniente que se trate de partículas pequeñas y muy bien dispersas.
- Una alta actividad intrínseca de los sitios activos capaz de superar los sobrepotenciales de reacción anódica y catódica, las resistencias óhmicas y las de transporte de masa.

- Capas difusoras

Las capas difusoras ('GDL – Gas Diffusion Layer') sirven de soporte mecánico a los electrodos. Están formadas por materiales porosos y buenos conductores de la electricidad, que distribuyen los gases uniformemente sobre las capas catalíticas, canalizan la gestión del agua y sirven de conexión electrónica entre éstas y las placas bipolares. Normalmente se utilizan telas carbonosas o papeles carbonosos, capaces de dar el necesario soporte mecánico a la membrana y a la capa catalítica. Para evitar que se acumule el agua en su interior y bloquee la circulación de gases, suelen incorporar un material hidrófobo (normalmente teflón). Los principales parámetros que caracterizan a las capas difusoras son la porosidad, la compresibilidad, su permeabilidad y la conducción eléctrica y térmica.

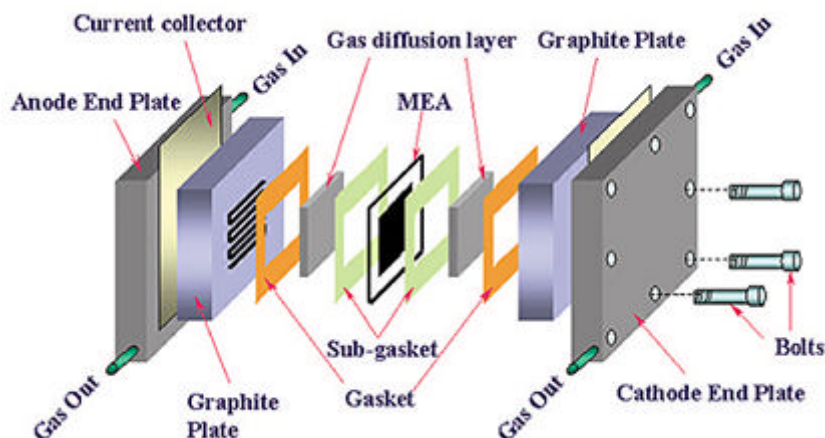
- Placas bipolares, monopolares, colectores de corriente y terminales

En el caso de monoceldas únicamente existen dos placas que encierran entre sí al resto de componentes. En estos casos, estas placas deben poseer una estructura compuesta por:

- Conexiones de entrada y salida de gases.
- Canales para la distribución de gases en la superficie del electrodo.
- Sistema de cierre eficaz.
- Materiales conductores eléctricos y térmicos.

Sin embargo, en pilas de varias celdas la configuración de los elementos mecánicos se divide en diferentes tipos según su función, lo que permite optimizar la selección de materiales utilizados para disminuir pesos y costes. El factor del peso total es un parámetro muy importante, ya que debido al carácter de soporte mecánico de la pila, estos elementos suponen un alto porcentaje del peso total.

Generalmente, las pilas suelen tener una configuración como la que se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5 Elementos de una pila de combustible PEM**

a) Placas bipolares y monopolares:

Son los elementos que forman las celdas ubicadas entre las placas terminales. A diferencia de las bipolares, las cuales tienen celdas a ambos lados, las monopolares son aquellas que sólo tienen una celda en una de sus caras, mientras que la otra está en contacto con el colector de corriente de una de las placas terminales. Sus principales funciones imponen los requerimientos materiales o características principales que deben tener, tal como se muestra en la Tabla 2.2.

Actualmente existen varios materiales que cumplen los requisitos mencionados en la Tabla 2.2. Algunos de los más comunes son los electrografitos, los materiales compuestos (composites), el acero inoxidable y otros materiales metálicos, como el aluminio, a los que se aplican tratamientos superficiales con recubrimientos especiales para evitar la corrosión y la disolución de iones.

<b>Función</b>	<b>Característica del material</b>
Conectar eléctricamente celdas adyacentes	Material buen conductor eléctrico
Distribuir eficientemente los gases sobre los electrodos a través de los canales y favorecer la evacuación del agua	Fácilmente conformables, para poder crear las geometrías de canal óptimas
Extraer el calor generado en las áreas activas	Material buen conductor térmico
Dar soporte estructural a los electrodos sin incrementar excesivamente el peso	Materiales rígidos, resistentes a la compresión y ligeros
Separar gases de celdas adyacentes	Estabilidad química e impermeabilidad

**Tabla 2.2 Funciones de las placas bipolares y requisitos necesarios de los materiales**

b) Colectores de corriente:

Este elemento tiene como función cerrar el circuito eléctrico de la pila y permitir la conexión con la carga exterior. En muchos diseños forman parte de las placas terminales. Por lo general, suelen estar hechos de un material muy buen conductor, como cobre, o bien presentan recubrimientos, por ejemplo de oro, para mejorar la conducción. Estas placas deben disponer de orificios para permitir la circulación de los reactivos y productos en los canales generales de distribución del sistema.

c) Placas terminales:

En los casos en los que existen colectores de corriente como elementos individuales, las placas terminales quedan exentas de esta función y pueden ser fabricadas en materiales no conductores. Por tanto, pueden ser realizadas en materiales plásticos, algunos de los cuales ofrecen buenas propiedades mecánicas para las funciones de apriete a compresión, pero son muy ligeros.

Sobre ellas recae la responsabilidad del cierre de la pila, por tanto su diseño debe estar enfocado a permitir un apriete homogéneo del sistema interior, generalmente mediante tornillos

pasantes entre ambas placas terminales, tanto interiores como exteriores a las placas bipolares. Un cierre ineficiente puede contribuir a la existencia de fugas al exterior de los gases reactantes con los consiguientes peligros que conlleva, y al aumento de las resistencias de contacto, disminuyendo la eficiencia global de la pila. Además deben incluir las conexiones para la entrada y salida de reactivos y productos.

- Sellos y juntas

Los sellos y juntas son los elementos encargados de evitar las fugas de gas al exterior de la pila o el cruce de gases de una cara a otra de una misma celda. Pueden ser elementos individuales o componentes integrados en el propio electrodo.

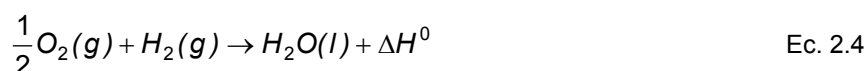
Los materiales más comunes para su fabricación son polímeros termoplásticos capaces de soportar las condiciones de operación de la pila, como el teflón (PTFE), caucho de etileno propileno dieno (EPDM), fluoruro de vinildieno (VDF), siliconas, etc.

#### 2.1.4. Termoquímica de una pila PEM. Eficiencia ideal vs eficiencia real

##### ***Eficiencia ideal o teórica***

La eficiencia de un dispositivo de conversión de energía se suele definir como la relación entre la energía útil producida respecto de la energía total disponible a la entrada que es liberada cuando un combustible reacciona con un oxidante. En el caso de las pilas de combustible, la energía útil producida se corresponde con el valor de la potencia eléctrica generada, mientras que la energía total disponible a la entrada está relacionada con la energía contenida en el combustible (hidrógeno).

La energía teórica liberada en la reacción global (Ec. 2.4) viene dada por el cambio entálpico producido entre reactantes y productos o, lo que es equivalente, con el poder calorífico del combustible (PC).



Por otro lado, se debe considerar que una pila de combustible no convierte toda la energía inicial en electricidad, si no que parte de ella se disipa en forma de calor debido a las pérdidas irreversibles de entropía. La cantidad máxima de energía eléctrica generada viene dada por la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) (Ec. 2.5).

$$-W_{el} = \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Ec. 2.5}$$

Además, el cambio en la energía libre del sistema suele ser utilizado para determinar el valor del máximo de tensión que puede alcanzar una celda, tensión reversible o tensión de circuito abierto

(OCV) como se muestra en la Ec. 2.6, siendo  $n$  el número de electrones de la reacción química (2 en el caso de la oxidación del hidrógeno),  $F$  la constante de Faraday (96487 culombios por mol de electrones) y  $E_r$  el potencial reversible.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_r \quad \text{Ec. 2.6}$$

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, la eficiencia de una pila puede calcularse como aparece en la Ec. 2.7.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E_r}{\Delta H / (-n \cdot F)} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Convencionalmente, la eficiencia ideal o teórica se calcula considerando condiciones estándar de operación ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) y formación de agua líquida en la reacción hidrogeno/oxígeno ( $\Delta H^\circ = -285 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G^\circ = -237.2 \text{ kJ/mol}$ ). En estas condiciones se obtiene que el potencial reversible estándar ( $E_r^0$ ) es de 1.23 V (Ec. 2.6), y la máxima eficiencia que podría alcanzar una pila PEM sería del 83% (Ec. 2.7), valor que se encuentra por encima de los rendimientos típicos de motores de combustión interna (32÷34%).

Como ocurre en las pilas alcalinas, este valor de potencial se refiere a una celda individual (monocelda). Para obtener potenciales mayores, se colocan varias celdas conectadas en serie, siendo el potencial total la suma de los potenciales de cada celda. El área activa de cada celda determina la intensidad de corriente total de la pila, siendo la misma para todas las celdas.

### **Eficiencia real**

Sin embargo, en la práctica los rendimientos alcanzados varían en función de las condiciones de operación y de las resistencias intrínsecas del sistema. La energía útil, como ya se ha mencionado, hace referencia a la electricidad generada por el sistema ( $W_{el}$ ), la cual depende de la tensión ( $V_{real}$ ) e intensidad de corriente ( $I_{real}$ ) reales que se generan, pudiendo reescribirse la Ec. 2.7 como aparece en la Ec. 2.8.

$$\eta = \frac{V_{real}}{1.48} \quad \text{Ec. 2.8}$$

En la práctica, la tensión real difiere significativamente del valor antes comentado de tensión de circuito abierto, 1.23 V, tal y como puede verse en la Figura 2.6, donde se representa una curva de polarización V-I típica de una pila de combustible.

Varios autores [12; 13; 14; 15] han propuesto un modelo estático que describe la tensión real de la pila como el potencial reversible en las condiciones de trabajo menos las pérdidas de tensión debidas a las resistencias internas del sistema (Ec. 2.9).

$$V_{real} = E_r - \sum_{perdidas} V_i = E_r - (V_{act} + V_{ohm} + V_{conc}) \quad \text{Ec. 2.9}$$

La tensión de celda, junto con la corriente eléctrica que circula por la pila, son los dos parámetros que determinan finalmente la potencia eléctrica generada por el sistema. Sin embargo, ambos parámetros están relacionados y varían según las resistencias internas de la pila. Las principales pérdidas de tensión vienen dadas por pérdidas de activación, óhmicas, de concentración másica y de corriente.

Como puede observarse en la Figura 2.6, existen tres regiones diferenciadas en la curva V-I. En cada una de ellas varía el mecanismo de pérdida de tensión en función del rango de intensidad de corriente producida. En la región de baja intensidad, las pérdidas se deben a mecanismos cinéticos de activación. En la zona de corriente intermedia, los mecanismos dominantes en las pérdidas de tensión se deben a resistencias iónicas presentes en la membrana, así como resistencias electrónicas en los electrodos, placas bipolares y colectores de corriente. Por último, en zonas de alta intensidad de corriente, la tensión cae bruscamente debido a mecanismos de pérdida por transferencia de materia.

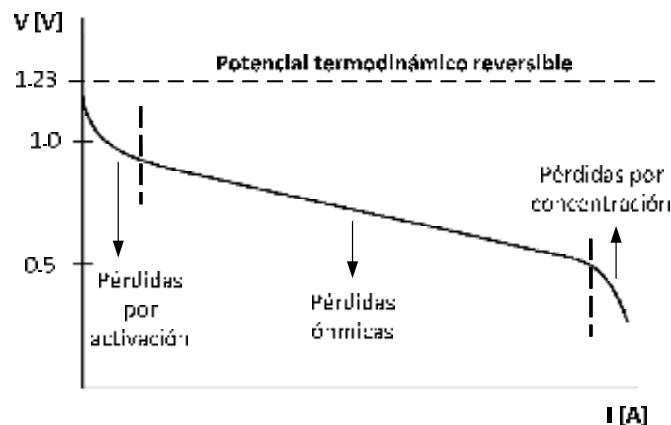


Figura 2.6 Curva de polarización V-I típica de una pila PEM

El **potencial reversible** es la tensión máxima que una celda puede alcanzar en unas condiciones de trabajo dadas. Inicialmente, se observa como el valor de la tensión para el circuito abierto (intensidad de corriente nula) es menor que el teórico, sin embargo dicho parámetro no debería ser alterado por los mecanismos anteriormente citados de pérdidas de tensión. Realmente, este fenómeno se debe a la contribución de otros factores, como son:

- Dependencia con las condiciones de operación, temperatura y presión

El potencial reversible viene dado por la Ecuación de Nernst, donde puede deducirse claramente la influencia que la presión y la temperatura de operación ejercen (Ec. 2.10). La tensión de circuito abierto disminuye conforme aumenta la temperatura de reacción. Considerando que  $\Delta H$

no cambia con este parámetro, conforme aumenta la temperatura, la entropía del sistema aumenta (Ecs. 2.5 y 2.6), disminuyendo la energía libre de Gibbs.

$$E_r = E_r^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left( \frac{\left( \frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \cdot \left( \frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0.5}}{\left( \frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right)} \right) \quad \text{Ec. 2.10}$$

Por tanto, se podría considerar que la eficiencia de la pila aumenta al disminuir la temperatura. Sin embargo, existen otros efectos asociados a la temperatura como pueden ser la transferencia de materia o la conducción iónica, que aumentan considerablemente con la temperatura, compensando el efecto negativo en el valor del potencial reversible.

- Corrientes internas y crossover de hidrógeno

A pesar de las características físicas de la membrana de impermeabilidad y no conducción de electrones, la realidad, como ya se ha indicado, es que en algunos casos existe un pequeño flujo de hidrógeno que es capaz de atravesarla y reaccionar en el cátodo con el oxígeno presente. Esto provoca una pequeña circulación electrónica en el sistema haciendo que el potencial descienda ligeramente. Este hecho se produce especialmente en la situación de circuito abierto o a bajas cargas, ya que conforme aumenta el consumo de hidrógeno de reacción en el ánodo este fenómeno se vuelve insignificante [16]. El propio crossover conlleva un paso electrónico a través de la membrana y, por tanto, una resistencia interna asociada que provoca también un efecto negativo en el potencial de circuito abierto. Sin embargo, también existen otros motivos, a parte del crossover, que generen pequeñas cargas eléctricas que atraviesen la membrana [17].

Las **perdidas por activación** están relacionadas con la cinética química de disociación de los reactantes que se produce en la superficie de los electrodos. Para ello, es necesario proporcionar una cierta energía de activación, la cual provoca que descienda la tensión de celda. La misión del catalizador es reducir la energía necesaria para que se produzca la disociación, aunque su efectividad depende en gran medida de la velocidad de disociación de las moléculas. La disociación del oxígeno tiene una tasa de reacción de 5 o 6 órdenes de magnitud menor que la del hidrógeno, por lo que las pérdidas por activación en el cátodo son mayores que en ánodo, siendo estas últimas prácticamente despreciables.

Sin embargo, la velocidad de disociación no es el único fenómeno que contribuye en las pérdidas por activación, aunque sí el mayoritario. También existen otros procesos asociados que aumentan la caída de potencial en las zonas de baja densidad de corriente como la absorción de los reactantes en el catalizador, la desorción de los productos, la transferencia electrónica que se produce a través de las capas, y la naturaleza de los propios materiales que conforman los

electrodos [7]. Por otro lado, existen reacciones de competencia del oxígeno en el cátodo, como puede ser la oxidación del platino o corrosión del soporte carbonoso, que también contribuyen al descenso del potencial inicial [18].

La relación entre las pérdidas por activación y la densidad de corriente puede ser descrita mediante la Ec. 2.11, tanto para ánodo como para cátodo, siendo  $i_0$  la densidad de corriente de intercambio [ $A/cm^2$ ],  $i$  la densidad de corriente [ $A/cm^2$ ],  $R$  la constante de los gases ideales [ $J/(mol \cdot K)$ ] y  $\alpha$  el coeficiente de transporte. Según datos bibliográficos [16], el valor típico de  $i_0$  para pilas PEM es del orden de  $10^{-5} \div 10^{-7} A/cm^2$ .

$$V_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad \text{Ec. 2.11}$$

Las **pérdidas óhmicas** son debidas a la resistencia que opone la membrana al paso protónico y los electrodos y colectores de corriente al paso electrónico. Como ya se ha mencionado anteriormente, se trata de pérdidas proporcionales a la densidad de corriente, y vienen dadas por la Ley de Ohm (Ec. 2.12) siendo  $i$  la densidad de corriente, [ $A/cm^2$ ] y  $R_{ohm}$  la resistencia interna total, [ $\Omega \cdot cm^2$ ], que incluye los valores de resistencia iónica, electrónica y de contacto.

$$V_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad \text{Ec. 2.12}$$

La resistencia óhmica depende de la humedad de la membrana que afecta directamente a su conductividad protónica [19]; el grosor de la membrana, ya que cuanto más gruesa sea mayor resistencia opone al paso del agua por 'back-diffusion' desde el cátodo al ánodo; la temperatura [20] que favorece la cinética de reacción química y la homogeneidad en el apriete del sistema y la fuerza realizada que minimizan las resistencias de contacto. Valores típicos de la resistencia interna total para pilas que operan a bajas temperaturas suelen estar en torno a 0.1 y 0.2  $\Omega \cdot cm^2$  [16].

Las **pérdidas de concentración** se deben a una caída brusca de la concentración de las especies reactantes en los electrodos. A altos valores de densidad de corriente, los reactantes se consumen más rápido de lo que se alimentan a la celda, por lo que se pueden formar gradientes de concentración entre los canales de flujo y los centros activos de la superficie catalítica. En estos casos, como la difusión másica de los reactivos es más lenta que el proceso de reacción química [7] pueden darse situaciones críticas de abastecimiento. Aunque ésta sea la razón principal de las pérdidas por concentración, también hay otros factores que pueden contribuir. Por ejemplo, puede suceder que la velocidad de generación del agua por reacción sea mayor que la tasa de evacuación por arrastre en la corriente de gases, difusión hacia el exterior o la por evaporación. En este caso, se produce una acumulación de agua en los electrodos y canales de flujo (fenómeno de encharcamiento), lo que provoca el taponamiento de los poros del electrodo, impidiendo la correcta difusión de los gases.



Las pérdidas de potencial de concentración se definen a partir de la Ecuación de Nernst como se muestra en la Ec. 2.13, siendo  $C_B$  la concentración de reactante en los canales y  $C_S$  la concentración del reactante en la superficie del catalizador [mol/cm<sup>3</sup>].

$$V_{conc} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(\frac{C_B}{C_S}\right) \quad \text{Ec. 2.13}$$

Aplicando la Ley de Fick y la Ley de Faraday la Ec. 2.13 puede reescribirse como la Ec. 2.14 donde  $i_{max}$  es la densidad de corriente límite, valor para el cual se produce bruscamente la mencionada caída de tensión [17; 21; 22].

$$V_{conc} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{max}}\right) \quad \text{Ec. 2.14}$$

También existen otras expresiones experimentales para determinar las caídas de potencial por efecto de la concentración, pero todas ellas están en función de la densidad de corriente límite. Kim *et al.* [15] expresaron esta relación tal y como puede verse en la Ec. 2.15, mientras que para Guzzela [23] la expresión dada coincide con la mostrada en la Ec. 2.16. En ambos casos,  $c$ ,  $d$ ,  $c_2$  y  $c_3$  son coeficientes experimentales.

$$V_{conc} = c \cdot \exp\left(\frac{i}{d}\right) \quad \text{Ec. 2.15}$$

$$V_{conc} = i \cdot \left(c_2 \frac{i}{i_{max}}\right)^{c_3} \quad \text{Ec. 2.16}$$

### 2.1.5. Definición de los principales parámetros de funcionamiento

#### **Flujo de reactantes y productos. Estequiometría**

El consumo de reactivos y la tasa de generación de los productos de una pila de combustible es función de la corriente generada y, por tanto, puede ser calculado por la Ley de Faraday, tal y como se expresa en las Ecs. 2.17, 2.18 y 2.19 siendo  $I$  la corriente que circula por la pila [A],  $\dot{m}_i$  el flujo másico de cada componente [g/s],  $PM_i$  el peso molecular [g/mol], y  $F$  la constante de Faraday [A·s/mol].

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{I}{2 \cdot F} PM_{H_2} \quad \text{Ec. 2.17}$$

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{I}{4 \cdot F} PM_{O_2} \quad \text{Ec. 2.18}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{I}{2 \cdot F} PM_{H_2O} \quad \text{Ec. 2.19}$$

Lo habitual es que la tasa de reactivos a la entrada de la pila de combustible sea superior a la velocidad de consumo de éstos en el interior. La relación entre ambos flujos mostrada en la Ec. 2.20 se llama relación estequiométrica ( $\lambda$ ). El inverso de la relación estequiométrica es lo que se denomina habitualmente coeficiente de utilización de un reactivo.

$$\lambda = \frac{m_{in}}{m_{cons}} \quad \text{Ec. 2.20}$$

La selección de una relación estequiométrica no está únicamente condicionada por la mejora en el funcionamiento de la pila al aumentar la cantidad de reactante, sino que ha de llegarse a un compromiso entre la mejora de la eficiencia del sistema y los costes que supone la salida de reactantes sin consumir. Valores típicos de relación estequiométrica en pilas PEM pueden ser de  $\lambda_{H_2} = 1.1 \div 1.5$ ,  $\lambda_{O_2} = 1.5 \div 2$  y  $\lambda_{aire} = 2 \div 3$ . Valores más altos representarían una mejora muy poco significativa teniendo en cuenta los costes necesarios para obtenerla.

Un defecto en la alimentación de reactantes puede provocar graves consecuencias en el funcionamiento de una pila. Los problemas debidos a la falta de abastecimiento ('starvation') de reactantes están siendo ampliamente estudiados, ya que provocan serios daños en las celdas que la sufren, y afectan e influyen en el comportamiento de las adyacentes.

### **Temperatura**

En los apartados anteriores ya se ha comentado la influencia que tiene la temperatura en la cinética de reacción y los fenómenos de transferencia de masa en menor medida. A modo de resumen puede decirse que un incremento en la temperatura de la pila conlleva un aumento en la eficiencia global hasta un cierto valor límite. Aunque el potencial reversible desciende al aumentar la temperatura, otros parámetros como las pérdidas de activación o la intensidad de corriente se ven beneficiadas en mayor medida. Sin embargo, la naturaleza polimérica de la membrana, así como su necesidad de humectación, limitan la temperatura de operación en torno a  $60 \div 80^\circ\text{C}$ . En el caso de pilas de baja potencia ( $< 100 \text{ W}$ ), la convección natural con el medio suele ser suficiente para mantener la temperatura por debajo de esos límites. Sin embargo, para pilas de mayor potencia, la temperatura de operación se mantiene dentro del rango deseado por medio de los sistemas de refrigeración por agua o por aire incorporados a la pila.

### **Presión**

Al igual que ocurre con la temperatura, un aumento de la presión de operación conlleva un aumento en el potencial neto obtenido para un régimen de intensidad fijo. El efecto de incrementar la presión es más notable cuando se utiliza un oxidante diluido (como aire) o fuel diluido (como el reformado). En estos casos, al aumentar la presión parcial del carburante o del

oxidante se favorecen los procesos de difusión del hidrógeno y el oxígeno en el electrodo, disminuyendo las pérdidas por evaporación.

Aunque un incremento de presión favorezca las reacciones electroquímicas que tienen lugar en las pilas, también provoca otros problemas. Uno de esos problemas en dispositivos prácticos es la necesidad de contar con un compresor de aire adicional, el cual absorberá más potencia y supondrá un descenso en la eficiencia global del sistema integro de la pila y sus equipos auxiliares. En general, la presión de trabajo en pilas de combustible tipo PEM suele encontrarse en torno a unas pocas atmósferas. El sistema de sellado debe ser capaz de actuar correctamente para todo el rango de presiones de trabajo. Una presión alta puede dificultar excesivamente este proceso. Además, en los casos de cátodo abierto, donde el aire se introduce directamente del ambiente, un exceso de presurización en el ánodo puede llegar a provocar la rotura de la membrana.

### ***Humedad relativa de los gases***

La humedad relativa de los gases de entrada es un parámetro de funcionamiento que a su vez está condicionado por el resto de variables (temperatura, presión y flujo másico de gases secos). Como ya se ha dicho, la conducción protónica de la membrana está fuertemente asociada al contenido en agua que ésta posea, aumentando conforme aumenta la cantidad de agua líquida en su matriz.

Normalmente es necesario humidificar ambos reactivos gaseosos antes de introducirlos en la pila de combustible en la puesta en marcha, pudiéndose cancelar la humidificación catódica, o incluso la anódica, una vez que la generación de agua en ese lado es suficiente para garantizar la correcta conducción protónica. Con esta estrategia se pueden evitar los problemas asociados con el encharcamiento de los poros de los electrodos y las capas difusoras, así como el de los canales de las placas bipolares. Si esto sucede, se limita de forma parcial o total el paso de los gases reactantes hacia los centros catalíticos, lo que supone un descenso en el rendimiento del sistema causado por la inanición (starvation) de la celda. Sin embargo, estos requerimientos de humectación pueden variar en función del diseño de la pila. Algunos diseños incluyen un sistema de humidificación interna, otros un sistema de humidificación externa como el mencionado anteriormente, e incluso puede darse el caso de no necesitar humectación durante todo el funcionamiento.

En general, un aumento en la humectación de los gases provoca una mejora en el rendimiento de la pila, siempre y cuando la cantidad introducida no supere valores límite (encharcamiento de los electrodos). La humedad relativa es la relación entre la presión parcial del vapor de agua,  $P_v$ , y la presión de saturación,  $P_{sat}$  (Ec. 2.21),

$$\varphi = \frac{P_v}{P_{sat}} \quad \text{Ec. 2.21}$$

donde  $P_{sat}$  es la máxima cantidad de vapor de agua que puede estar presente en un gas a unas condiciones determinadas y depende únicamente de la temperatura.

La relación molar de humedades,  $\chi$ , puede definirse como aparece en la Ec. 2.22 en función del flujo de gas, la temperatura y la presión, siendo  $N_v$  el número de moles de vapor de agua,  $N_g$  el número de moles de gas seco,  $P_g$  la presión parcial del gas seco y  $P$  la presión total de la línea.

$$\chi = \frac{N_v}{N_g} = \frac{P_v}{P_g} = \frac{P_v}{P - P_v} = \frac{\varphi \cdot P_{sat}}{P - \varphi \cdot P_{sat}} \quad \text{Ec. 2.22}$$

## 2.2. DISEÑO Y FABRICACIÓN DE PILAS PEM

En este apartado se pretende realizar una revisión bibliográfica sobre los aspectos más importantes que intervienen en el proceso de diseño y fabricación de las pilas PEM, con una relación directa con los temas tratados en esta tesis. En concreto, se va a centrar en aspectos técnicos o de ingeniería como el dimensionado de la pila en función de la potencia requerida, los materiales y tipos de placas bipolares existentes, el diseño de las geometrías de flujo, o los procedimientos de sellado de la pila para evitar, no solo fuga entre caras, sino también escapes al exterior, así como de las diferentes técnicas y métodos que se suelen emplear para la investigación de los diferentes procesos.

### 2.2.1. Dimensionado de la pila

El diseño de pilas de combustible es un trabajo multidisciplinar para el que son necesarios conocimientos de diversas áreas científicas e ingenieriles (ingeniería mecánica, termodinámica, electroquímica, fluidodinámica, eléctrica...). A diferencia del apartado 2.1.4 donde se discutieron los aspectos electroquímicos, éste se va a centrar más en los aspectos fluidodinámicos y mecánicos del diseño de monoceldas o stacks.

El diseño de una pila de combustible comienza por la determinación del área activa o área de los electrodos y el número de celdas que la comprenden. Partiendo de las necesidades de potencia eléctrica ( $W_{el}$ ) para las cuales se quiere construir la pila es posible determinar los parámetros antes mencionados mediante las Ecs. 2.23, 2.24 y 2.25.

$$W_{el} = I \cdot V \quad \text{Ec. 2.23}$$

En el caso de que la pila deba operar en un sistema integrado de generación de potencia en combinación con un motor eléctrico, como sucede en un coche por ejemplo, será el motor el que

determinará la tensión de salida de la pila y, por tanto, el número de celdas necesario para que se obtenga el rango de tensiones de trabajo factibles. Teniendo en cuenta que una pila de combustible consigue alcanzar el régimen de máxima de potencia en torno a 0.4÷0.6 V/celda, el número de celdas necesario puede ser determinado por la Ec. 2.24.

$$N_{celdas} = \frac{V}{0.5} \quad \text{Ec. 2.24}$$

En otros casos, como para investigación o ensayos experimentales de laboratorio, donde no existe el condicionante de una salida de tensión prefijada, esta variable queda libre para ajustarla de la mejor forma con el resto de parámetros.

A partir de la corriente eléctrica total,  $I$ , calculada en la Ec. 2.23 y de la previsión de densidad de corriente eléctrica,  $i$ , generada por la MEA (generalmente estimada a partir resultados experimentales previos), es posible determinar mediante la Ec. 2.25 el área activa,  $A_{elec}$ , necesaria por celda para poder entregar la potencia eléctrica demandada por la aplicación dada. El valor de esta superficie condicionará, a su vez, el tamaño final y la geometría de las placas bipolares.

$$A_{elec} = \frac{I}{i} \quad \text{Ec. 2.25}$$

A pesar de la flexibilidad teórica de elección en las variables mencionadas, existen límites en cuanto al número de celdas o al área de electrodo. Un número excesivo de celdas puede acarrear problemas derivados del cierre y distribución de la fuerza de apriete en la pila, o en una mala distribución del gas desde los conductos de distribución generales a cada celda debido a una excesiva pérdida de carga. Por otro lado, áreas activas excesivamente grandes contribuyen a causar problemas en la difusión uniforme de gases en el interior de cada celda [24].

### 2.2.2. Placas bipolares

Las placas bipolares adquieren especial importancia en la etapa de diseño y fabricación de las pilas de combustible. Como se vio en la Tabla 2.2, las placas bipolares son las responsables de la separación y estabilidad mecánica entre celdas, actúan como conectores eléctricos entre ellas, aseguran una correcta distribución de los reactantes sobre la capa catalítica y facilitan la evacuación del calor al exterior y la gestión del agua. Todo ello obliga a la realización de un buen diseño de la geometría de canal y una adecuada selección de los materiales.

El funcionamiento de la pila se ve afectado directamente por las propiedades eléctricas y térmicas. Por eso, son preferibles los materiales que tengan altas conductividades, de modo que se minimicen las resistencias ohmicas y se favorezca la gestión térmica de la pila. Mehta y Cooper [25], establecen que las placas bipolares deberían tener resistencias eléctricas inferiores

a  $1 \mu\Omega \cdot m^2$ . Por otro lado, la conductividad térmica del material determina la capacidad de extracción del calor desde el área activa hacia la periferia. En el caso de pilas de combustible de baja potencia basadas en sistemas de refrigeración pasivos, los coeficientes de conductividad térmica determinan las áreas activas máximas por celda. Sin embargo, en el caso de pilas de alta potencia, donde las áreas activas han de ser mayores al igual que el número de placas del sistema, se hace necesaria la integración de sistemas de refrigeración activos en las propias placas, bien por circulación forzada de aire o de líquidos refrigerantes no conductores de la electricidad (comunmente agua desionizada) en función de la potencia final de la pila [17; 24].

Debido a que las placas bipolares están expuestas a ambientes químicamente muy agresivos, la resistencia química a la corrosión es especialmente importante. Además, es fundamental por razones de eficiencia y seguridad que las placas sean impermeables a los gases o tengan una mínima permeabilidad para evitar problemas de fugas y cruce de reactantes entre celdas. En este sentido, Mehta y Cooper [25], establecen en  $10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$  el límite máximo de permeabilidad en placas bipolares.

Otros aspectos importantes en la selección de materiales son los concernientes a pesos y costes. Se estima que las placas bipolares (incluyendo colectores de corriente y placas terminales) representan el 80% del peso total de la pila y su fabricación supone el 50% de los costes totales [25; 26]. Por ello, se prefieren materiales de baja densidad para disminuir el peso final de la pila y obtener sistemas con alta densidad de potencia (kW/kg). Así mismo, los materiales deben ser baratos y permitir la fabricación de los elementos mediante la implantación de procesos de producción en serie para minimizar costes, como pueden ser métodos de inyección, moldeo o estampación.

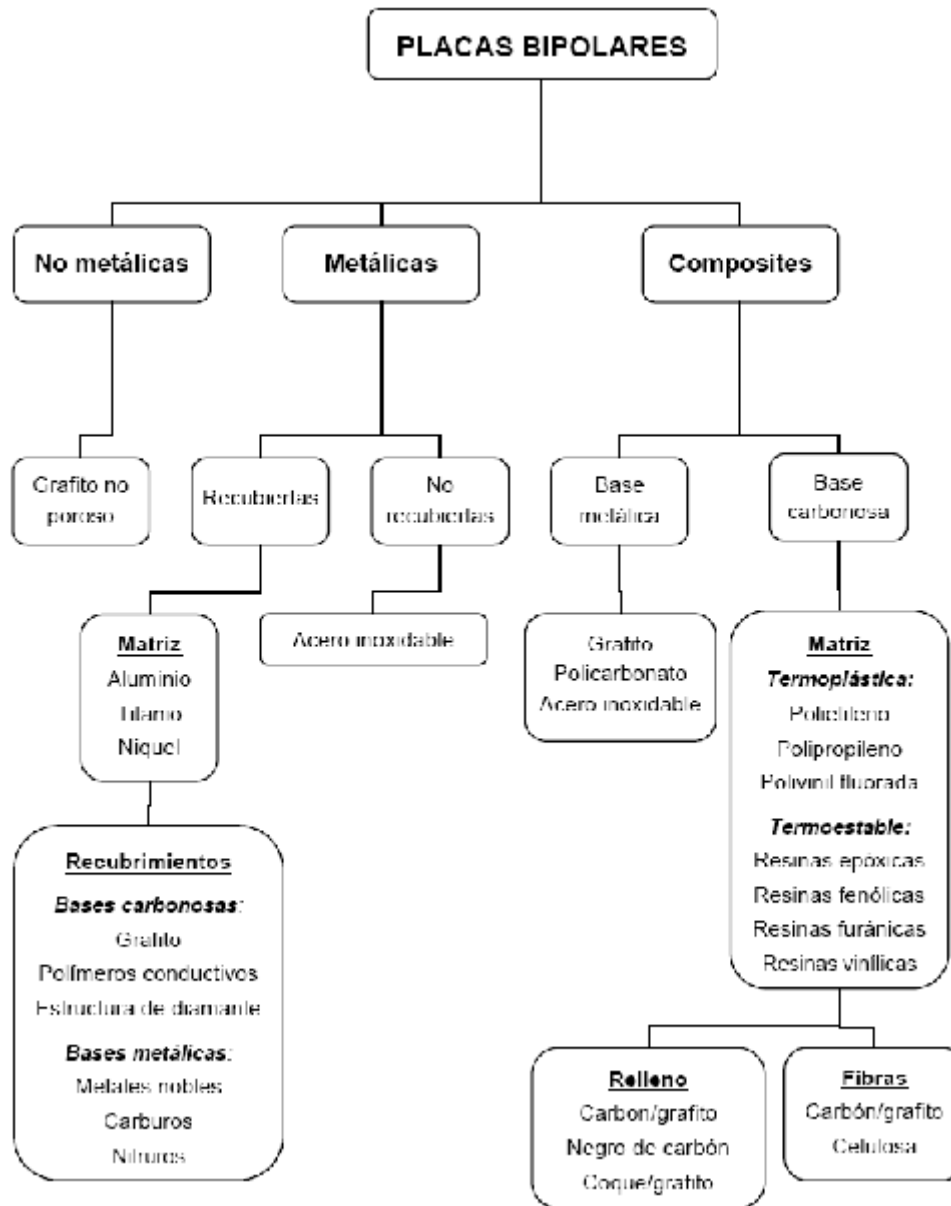
### **Materiales**

Un resumen de los principales materiales utilizados para la fabricación de placas bipolares puede verse en la Figura 2.7.

Los **grafitos no porosos** son los materiales más utilizados para la fabricación de placas bipolares debido a su bajo peso y alta resistencia química a la corrosión. Sin embargo, poseen una baja conductividad eléctrica transversal y una limitada conductividad térmica [27]. Además, su proceso de fabricación (por moldeo o mecanizado) es bastante complicado, engorroso y caro, sobre todo si se realiza a baja escala.

Los **composites** son materiales que pueden poseer una base metálica o carbonosa. Los composites carbonosos suelen estar hechos de materiales termoplásticos o resinas termoestables con bases en polvo prensado de grafito que les confieren una buena estabilidad química, aunque poseen conductividades térmicas y eléctricas muy por debajo de las obtenidas en placas metálicas. Los composites de base metálica están formados por una capa metálica

recubierta de grafito. De este modo adquiere la estabilidad propia del grafito y la impermeabilidad y rigidez propia de los metales [25; 28].



**Figura 2.7 Materiales utilizados para la fabricación de placas bipolares**

Las placas **metálicas** poseen muy buena conductividad térmica y eléctrica, son impermeables y otorgan gran resistencia mecánica al conjunto. Sin embargo, a pesar de que las placas metálicas pueden fabricarse con grosores muy reducidos (<3 mm), su gran densidad incrementa notablemente el peso de la pila frente a otros materiales. Algunos de los metales más empleados son el acero inoxidable, el aluminio (Al), el titanio (Ti) o el níquel (Ni) [29; 30]. De todos ellos, el aluminio se considera una buena opción como material base para placas bipolares metálicas, debido a su baja densidad manteniendo las propiedades conductivas. Sin embargo, al igual que ocurre con otros metales, el aluminio no es químicamente estable en los medios ácidos que se producen durante el funcionamiento de las pilas (pH 2÷3, ambiente húmedo con temperaturas

cercanas a los 80°C), sufriendo graves problemas de corrosión superficial. La formación de alúmina, material de carácter no conductivo, provoca un aumento en la resistencia óhmica y de contacto. Por ello, es necesario aplicar recubrimientos que sean capaces de proteger superficialmente al aluminio, por ejemplo, polímeros conductivos, compuestos de bases carbonosas, metales nobles, nitruros metálicos o carburos metálicos. Estas capas suelen tener espesores micrométricos y poseer coeficientes de expansión similares a los del metal base para evitar la formación de microporos o fracturas microscópicas en el recubrimiento debidas a los gradientes térmicos que dejen al descubierto el metal [31].

### **Recubrimientos para placas metálicas**

En la actualidad se ha estudiado una gran diversidad de recubrimientos para placas metálicas. Como se puede observar en la Figura 2.7, existen dos tipos principales, los recubrimientos con base carbonosa, como los grafitos o polímeros conductivos, y los recubrimientos con base metálica, entre los que cabe destacar los metales nobles, carburos y nitruros metálicos. A pesar de que se han realizado numerosos estudios sobre los recubrimientos de base carbonosa con cierto éxito en sus resultados, los recubrimientos metálicos siguen siendo especialmente importantes y ocupan una extensa área de investigación, no sólo en los recubrimientos en sí mismos, sino también en sus técnicas de aplicación.

En el caso de recubrimientos de base carbonosa, la ventaja recae en que partiendo de un material base de bajo coste de fabricación, como el aluminio o aleaciones aluminio-magnesio, se consigue mejorar sustancialmente los problemas de corrosión. Si en lugar de recubrimientos con carbón, se aplican recubrimientos basados en grafito o polímeros conductores, además se consiguen valores óptimos de los coeficientes de conducción eléctrica y térmica [32; 33]. Es por esto que las investigaciones se centran más en este tipo de sustrato.

Los polímeros conductores son una de las áreas más recientes y prometedoras dentro de los recubrimientos carbonosos de placas metálicas. Entre ellos cabe destacar las polianilinas y polipirroles. Se han realizado numerosos estudios de estos recubrimientos para placas de acero [34; 35; 36], y en menor medida con placas de aluminio [33]. En todos ellos se concluye que si se depositan capas de estos polímeros sobre las placas metálicas se disminuye el nivel de corrosión, manteniendo bajas resistencias de contacto.

Sin embargo, los recubrimientos metálicos son los más estudiados, tanto en monocapa como en multicapa. La principal desventaja que presentan estos recubrimientos es la aparición de pequeños poros en la superficie, denominados 'pinholes', que provocan su degradación con el tiempo y un empeoramiento en el funcionamiento de la pila. Para minimizar este efecto, suele recurrirse a recubrimientos multicapa, especialmente los basados en nitruros. Recientemente, Brady *et al.* [37] han desarrollado un tratamiento térmico de nitrificación para minimizar aun más la aparición de este efecto en aleaciones de Ni-Cr con recubrimiento de CrN/Cr<sub>2</sub>N.



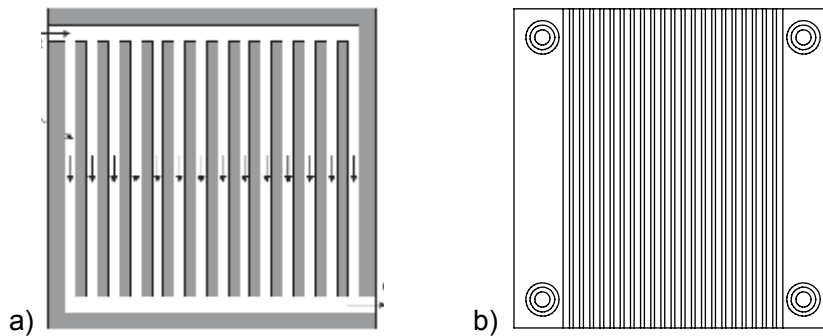
### 2.2.3. Geometrías de flujo

La geometría de los canales de distribución del flujo en las placas bipolares es uno de los factores más importantes para el correcto funcionamiento de las pilas. Profundidad, anchura o la propia configuración de los canales, son parámetros determinantes en la buena distribución de los reactantes sobre las capas difusoras y la extracción del agua, especialmente en el cátodo, donde la reacción es más lenta y la cantidad de agua a gestionar es mayor. El diseño geométrico de los canales de flujo idealmente debería ser capaz de cumplir estos requisitos:

- Garantizar un reparto uniforme de los gases desde los colectores generales de suministro de gases a cada una de las placas que conforman la pila.
- Distribuir uniformemente los gases reactantes sobre la superficie activa de los electrodos.
- Evitar los gradientes térmicos a través de los canales, manteniendo una temperatura uniforme sobre el electrodo.
- Provocar pérdidas de carga razonables desde la entrada de los canales a su salida, favoreciendo la movilidad de los gases y del agua generada.
- Regular la gestión del agua en el interior de la celda, creando mecanismos eficaces para mantener la hidratación necesaria de la membrana, pero evitando que el agua ocupe los poros de las capas difusoras encharcando los electrodos, o que se acumule en los propios canales obstruyendo el paso de gas.

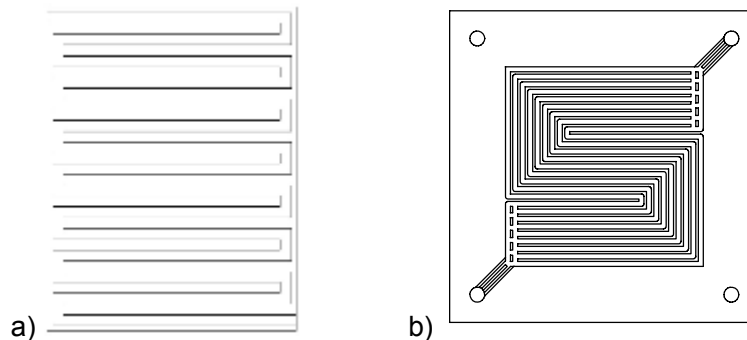
Se ha desarrollado una gran variedad de configuraciones de flujo: de canales paralelos, en serpentin, en espiral, interdigitados, en cascada, entre otros, así como combinaciones de diferentes configuraciones. Incluso, se han investigado otras opciones sin canales, basadas en diseños que utilizan una red metálica o espuma para la distribución de los gases [38; 39]. En estos casos, las funciones de la red de flujos y las capas difusoras se combinan. Sin embargo, este tipo de placas integradas con las capas difusoras son mucho menos utilizadas, ya que presentan mayores pérdidas de carga y muchos problemas para garantizar un sellado correcto. Algunas de las geometrías más utilizadas y sus principales características se describen a continuación.

Las **geometrías de canales rectos en paralelo** son las más sencillas. Se trata de varios canales rectos en paralelo con una única entrada y una salida de gas en la placa (Figura 2.8a). Al no disponer de giros ni otros obstáculos en los canales, esta geometría presenta bajas pérdidas de carga. Este hecho puede convertirse en un hándicap para disponer de una distribución de flujos uniformes, no solo dentro de la placa, sino también en el reparto del gas desde los canales generales de distribución a cada una de las placas. Al ser muy baja la pérdida de carga, se dificulta además el arrastre del agua presente en los canales, aumentándose la probabilidad de tener problemas de encharcamiento. Estos problemas se dan especialmente en el ánodo o en cátodos cerrados [40; 41; 42; 43].



**Figura 2.8 Geometría de canales rectos: a) Sistema cerrado [42] y b) Cátodo abierto, diseño propio**

Sin embargo, en el caso de cátodo abierto, donde ya no existe un canal colector de suministro de gases a cada placa, sino que todos los canales empiezan y acaban en zona libre (Figura 2.8b), disponer de una baja caída de carga en los canales supone un beneficio en el diseño del sistema global de aireación, ya que se facilita la integración de sistemas de suministro de aire mediante ventiladores axiales compactos. Estos sistemas consumen menos electricidad que los compresores y se pueden integrar fácilmente en la estructura de la pila, aumentando la potencia neta del sistema global y disminuyendo el peso total del conjunto. En este caso, los problemas de encharcamiento no son tan importantes, ya que la cantidad de aire introducido para ventilación es mucho mayor que el utilizado en cátodo cerrado para alimentación. La gran masa de aire impulsada por los ventiladores es capaz de arrastrar el agua y evitar que las gotas bloqueen los canales. Sin embargo, el exceso de aireación y el secado de la membrana pueden llegar a convertirse en un problema durante el funcionamiento a intensidades bajas.

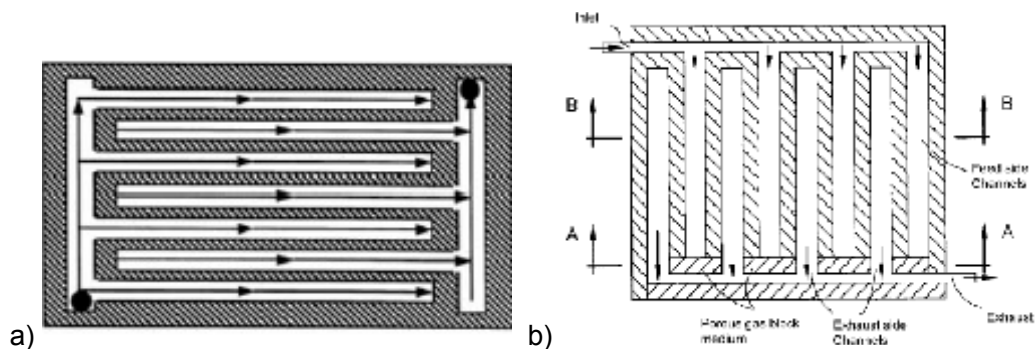


**Figura 2.9 Geometría en serpentin: a) Serpentin único y b) Serpentin múltiple, diseño propio**

La **geometría de canales en serpentin** aumenta la pérdida de carga al contener codos en su diseño. Aunque comenzó utilizándose como un canal simple serpenteado [44], la geometría más común es la disposición de varios canales en paralelo, tal y como puede observarse en la Figura 2.9. De esta forma es posible cubrir mayores áreas activas sin necesidad de aumentar excesivamente el número de giros y, por tanto, la caída de presión. Aunque un aumento en el valor de la caída de carga beneficia la extracción del agua y la distribución del gas desde los colectores centrales, un exceso del mismo puede provocar el efecto adverso e incluso causar grandes gradientes de concentración de reactantes y temperatura a lo largo de los canales [40;

42; 43]. En estas geometrías, se potencia el paso de los reactantes a lo largo de la placa y la extracción del agua, en detrimento de la difusión de los reactantes a través de la capa difusora.

Con el objetivo de aumentar el paso de los gases a través de las capas difusoras, surgieron las **geometrías interdigitadas**. Se trata de un diseño donde los canales son discontinuos, es decir, cada canal no conecta directamente con la entrada y salida de la celda, tal y como puede verse en la Figura 2.10. De esta forma, los gases se ven forzados a pasar a través de los poros de la capa difusora por convección llegando más eficazmente hasta la capa catalítica, y evitándose el encharcamiento de los poros y los límites impuestos por el transporte difusivo que rigen en otras configuraciones. Se ha constatado que incluso para altas densidades de potencia donde la producción de agua es abundante, los resultados son muy favorables en cuanto a la eliminación del agua contenida en los poros. Sin embargo, no sucede lo mismo cuando el agua ya ha alcanzado los canales. En este caso, el líquido tiende a acumularse en las zonas terminales de los mismos bloqueándolos e impidiendo que un nuevo flujo de gas alcance esas zonas del área activa, llegando a convertirse en un problema crítico en esta tipología de canal [42; 43].

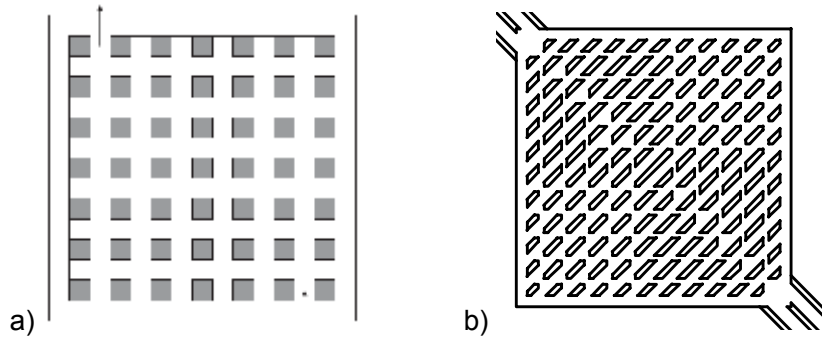


**Figura 2.10 Geometría interdigital [42]**

Otra geometría utilizada para pilas de combustible es la **geometría en cascada**, de la cual el grupo del LITEC posee una patente [45]. Se trata de una geometría conocida como de tipo “pin” donde no existen técnicamente unos canales definidos como tales. Se trata de obstáculos distribuidos a lo largo del área de flujo sobre los que se apoya la MEA. Estos obstáculos pueden ser rectangulares, trapezoidales, triangulares, etc. Según estudios realizados por Barreras *et al.* [45] y Liu *et al.* [46], esta geometría presenta una distribución de flujos más uniforme y una mejor gestión del agua. Se ha visto experimentalmente en esta tesis que a pesar de tener una caída de presión baja, son más eficaces eliminando el agua producida que las geometrías con canales paralelos.

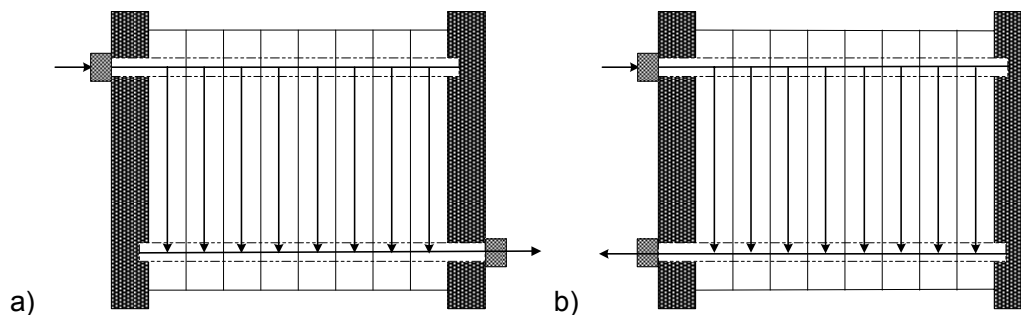
En lo que se refiere a las dimensiones de los canales y los nervios que los separan, también se han realizado diversos estudios. Yoon *et al.* [47] y Scholta *et al.* [48] realizaron estudios sobre la optimización en el diseño de canales atendiendo a los tamaños que deberían existir en las zonas de contacto de las placas con la MEA, es decir, los tamaños de placa entre canales, viendo que se obtenían mejores rendimientos al disminuirlos. Sin embargo, es necesario llegar a un

compromiso, ya que es necesaria la existencia de puentes eléctricos para la extracción electrónica, y además se deben evitar daños en las MEAs debidos a la presencia de cantos afilados. Se concluyó que valores factibles para estos nervios, estarían en torno a 0.7 y 1 mm, siendo mayores estos valores en caso de bajas intensidades de corriente, y menores para casos de alta densidad. En cuanto al tamaño de los canales, se ha visto que los mejores resultados se obtienen con dimensiones comprendidas entre 0.4 y 4 mm [24].



**Figura 2.11 Geometría de canales en cascada: a) Tipo pin [42] y b) Cascada, patente LITEC**

Por otro lado, además de las geometrías de canal, otra variable muy importante es la orientación de los conductos de suministro y recolección del flujo entre las celdas, así como su dimensionado. Existen dos configuraciones básicas, “en Z” y “en U”, las cuales se representan de forma esquemática en la Figura 2.12.



**Figura 2.12 Configuraciones de flujo en stack: a) Configuración “en Z”, b) Configuración “en U”**

A través de simulaciones computacionales, como las realizadas por Chen *et al.* [49] y Mustata *et al.* [50], se ha observado cómo el tamaño de dichos conductos es una variable determinante para la pérdida de carga en el sistema, y por tanto, para la correcta distribución de los gases hacia las celdas. Incrementando el área de paso de los conductos generales, se consiguen distribuciones de flujo más uniformes en las celdas, ya que la propia caída de presión en el interior de los conductos es más baja. Para un mismo tamaño de conducto, se ha observado que las configuraciones “en Z” proporcionan distribuciones más uniformes que las obtenidas en configuraciones “en U”. Para conseguir distribuciones uniformes es necesario que la pérdida de carga del conducto de entrada sea un orden de magnitud menor que la ocurrida a lo largo de los canales de la placa bipolar [24].

#### 2.2.4. Sistemas de sellado

Un sistema de sellado eficiente es fundamental para el correcto funcionamiento de las pilas de combustible PEM debido a las características físicas del hidrógeno. Se trata de la molécula más pequeña de la tabla periódica, y por tanto, la que mayor probabilidad de fuga presenta ante la existencia de una mínima vía de escape. Esto obliga a prestar especial atención al diseño de los sistemas de sellado y los materiales utilizados para ello.

El sistema de sellado debe cumplir varias funciones básicas, las cuales pueden ser ampliadas o suplidas de otra forma según los diseños finales. Entre éstas pueden citarse,

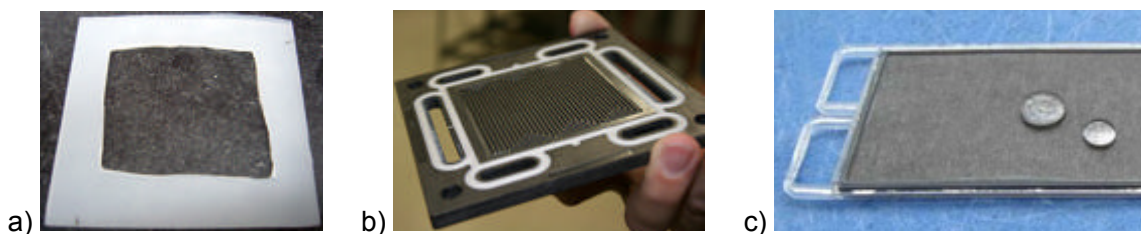
- evitar los cruces de gases entre ánodo y cátodo en una celda,
- evitar fugas, especialmente del hidrógeno, al medio ambiente, tanto en los canales de flujo de las placas bipolares como en los distribuidores generales de la pila,
- aislar eléctricamente la cara anódica y catódica de las placas bipolares que conforman una celda.

Por su parte, los materiales que se utilicen como juntas también deben cumplir algunos requisitos básicos, como por ejemplo,

- ser químicamente estables en presencia del hidrógeno y el oxígeno,
- ser física y químicamente estables para los valores de temperatura, humedad y presión en las condiciones de operación de la pila,
- poseer cierto grado de elasticidad que asegure el sellado de las rugosidades presentes en los materiales sobre los que se apoya sin que la fuerza de apriete sea muy grande,
- ser baratos y manejables.

Encontrar materiales que cumplan con todos los requisitos de forma simultánea se ha convertido en un gran reto para los investigadores. Tradicionalmente se han utilizado sobre todo siliconas, elastómeros, gomas, cauchos, y otros polímeros. Sin embargo, recientemente se ha visto que muchos de ellos presentan degradaciones en ambientes simulados en pruebas de degradación acelerada. Tan *et al.* [51] han estudiado la degradación química y mecánica en cauchos de silicona expuestos a ambientes de alta concentración ácida. Por otro lado, también realizaron un experimento similar con un ambiente simulado y concentrado del interior de una pila para demostrar la degradación de una silicona elastomérica [52]. Lin *et al.* [53] extendieron sus estudios a otros materiales como resinas copoliméricas, cauchos de silicona líquidos, cauchos de fluorosilicona (FSR), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM) y copolímeros de fluoroelastómeros. En estos casos, observaron como los dos primeros materiales presentaron una mayor inestabilidad en el ambiente simulado, mientras que los cauchos de fluorosiliconas fueron los más estables.

El diseño de los sistemas de sellado es muy variado y particular para cada pila de combustible. Existen sellos unitarios que se colocan como un elemento individual en cada celda, sistemas embebidos en las propias placas bipolares, estructuras co-unitarias con las MEAs formando lo que se ha llegado a denominar MEA de 7-capas, etc. Algunos de estos ejemplos pueden verse en la Figura 2.13.



**Figura 2.13** Sistemas de sellado: a) Sello individual, b) Sello embebido en la placa bipolar (Universidad de USC-Columbia, USA), c) MEA de 7-capas (Freudenberg Company)

## 2.3. GESTIÓN DEL AGUA EN PILAS PEM

Asegurar una alta conductividad protónica en la membrana y un óptimo transporte y distribución de los reactantes es la base fundamental para el correcto funcionamiento de las pilas de combustible. Es por esto que la gestión del agua se convierte en un proceso básico para lograr ambos objetivos y obtener altos rendimientos de operación. Sin embargo, se trata de una tarea de gran complejidad. El agua presente en el interior de la pila afecta tanto a la conductividad protónica de la membrana polimérica como al transporte y distribución de gases a través de los canales de flujo, la capa difusora y la capa catalítica. Paradójicamente su influencia es contraria para ambos fenómenos de transporte. Mientras que un alto contenido en agua favorece la conductividad protónica en la membrana, su presencia en exceso en forma líquida supone una obstrucción de los poros o canales que dificulta la transferencia de reactantes. De hecho, el fenómeno conocido como encharcamiento, suele ser más severo en el cátodo que el ánodo, debido a la generación *in situ* de agua que dificulta la difusión del oxígeno (o aire). El óptimo funcionamiento se consigue al llegar a un compromiso en el balance de la cantidad de agua para que coexistan de forma eficiente ambos procesos: hidratación y transporte de masa.

### 2.3.1. Consecuencias de una mala gestión del agua

Como ya se ha discutido, las principales consecuencias de una mala gestión del agua son el secado de la membrana y el encharcamiento de los electrodos y canales de flujo. Ambas situaciones se traducen en una disminución del rendimiento global de operación de la pila, aunque mediante procesos distintos, y, con distinta influencia, también en la vida útil de la pila.

En el caso de la **deshidratación de la membrana**, la ausencia de moléculas de agua en los clusters hidrófilos del polímero provoca un descenso en la conducción protónica. Al aumentar la

resistencia iónica interna, aumentan las pérdidas de tensión óhmicas y, por tanto, desciende el potencial total de la pila [54]. Pero éste no es el único efecto que se produce. Si el estado de deshidratación se acentúa durante periodos de tiempo prolongados, se produce una degradación irreversible del polímero. Los efectos del aumento de la temperatura debido a las resistencias internas generadas fomentan la aparición de agujeros (pinholes) y pequeñas fracturas a lo largo del polímero por donde se producen fenómenos de crossover de reactantes y, por tanto, minúsculas reacciones puntuales que todavía contribuyen más a la formación de nuevos agujeros y puntos calientes. Sin embargo, si el tiempo de trabajo en estas condiciones es breve y no han comenzado los daños en el polímero, puede solucionarse esta situación mediante métodos de humidificación [55]. La deshidratación de la membrana se ve favorecida en los casos en los que se utilizan grandes flujos de reactantes secos, como puede ser en la zona del cátodo de una pila con arquitectura de cátodo abierto. En estos casos, donde el aire actúa no solo de suministrador de oxígeno sino también de sistema de refrigeración, son frecuentes los usos de altos caudales de aire que provocan la evaporación del agua de la membrana, sobre todo a altas temperaturas de operación.

En el caso del **encharcamiento de los electrodos o canales**, el problema viene dado al quedar bloqueada las zonas de paso. De esta forma los gases no pueden alcanzar los centros activos del catalizador, y por tanto, desciende la tasa de reacción química y aumentan las pérdidas de tensión por concentración. Esto se refleja en una caída brusca de la intensidad de corriente generada y del potencial de la pila al no disponer de reactantes suficientes. Este fenómeno se da especialmente en la zona del cátodo, donde se produce la generación del agua, y en condiciones de operación de alta potencia cuando la intensidad de corriente es alta. St. Pierre *et al.* [55] demostraron que, aunque su efecto es menor que el del secado de membrana, las degradaciones en periodos de tiempo cortos son reversibles, mientras que si la situación perdura durante un tiempo grande puede ocasionar daños en los materiales de la MEA. Por eso, es necesario mitigar este fenómeno para no comprometer el buen rendimiento de la pila. Existen diversas estrategias, como puede ser los purgados periódicos, el aumento de los flujos de reactantes secos y establecer una adecuada temperatura de operación, los cuales pueden ayudar a controlar este fenómeno [54].

Pero no solo las condiciones de operación intervienen en potenciar o mitigar estos fenómenos. También las características físicas de los propios componentes de la pila desempeñan un papel importante, como por ejemplo, el diseño de la geometría de canales o las capas difusoras con la incorporación de capas microporosas (MPL).

### **2.3.2. Métodos de humidificación**

En las ecuaciones que rigen los fenómenos de transporte de agua en la pila, existe una dependencia intrínseca con el espesor de la membrana. Para membranas delgadas e

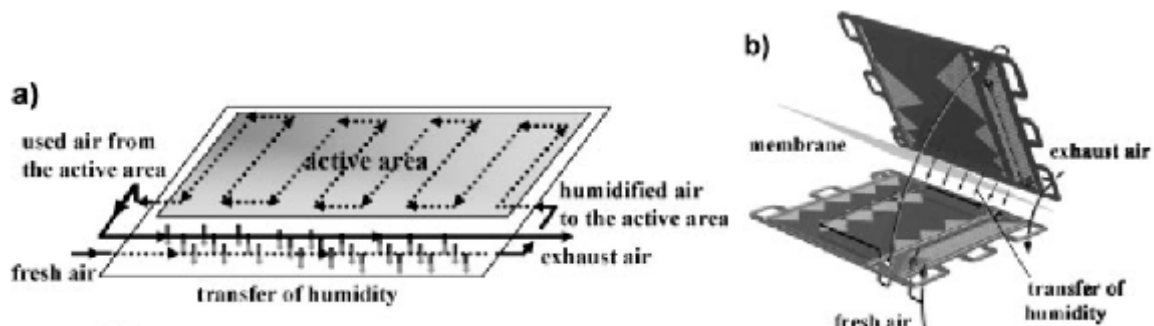
intensidades de operación medias o bajas, los efectos de 'back-diffusion' y de permeabilidad puede contrarrestar el arrastre electroosmótico. En estos casos suele decirse que la celda está autohumidificada y no necesita de adiciones extra de agua. En el caso extremo de que estos fenómenos prevalezcan sobre el arrastre electroosmótico, se provocará un desequilibrio entre la cantidad de agua a ambos lados de la membrana, para lo cual convendría añadir sistemas adicionales de humectación.

En casos de membranas gruesas, los fenómenos dirigidos de cátodo a ánodo pierden relevancia y predomina el transporte de agua hacia el cátodo. Este mismo fenómeno es el que se produce para bajas intensidades de corriente y temperaturas altas. Si este predominio es muy grande puede causar problemas de secado en la zona anódica, y de encharcamiento en la catódica. Teniendo en cuenta los fenómenos anteriores, Sridhar *et al.* [56] demostraron cómo la autohumidificación está limitada por las propiedades de la membrana, siendo necesaria la humidificación en la mayoría de las condiciones de operación, bien en ánodo, en cátodo o ambos a la vez. Por eso, mantener la membrana con un grado de humedad óptimo no siempre es posible únicamente haciendo uso del agua generada por la pila durante su funcionamiento, especialmente en las puestas en marcha o a potencias bajas.

Los métodos de humidificación desarrollados hasta ahora pueden clasificarse en internos o externos. En el caso de métodos internos, se considera que la adición del agua se realiza directamente al interior de pila o mediante procesos que aseguran que el agua producida se queda en la membrana. Por otro lado, los sistemas externos se refieren a equipos o métodos que introducen agua en las corrientes de gases previa entrada a la pila, junto con sus componentes auxiliares en caso de recirculación de agua en la pila.

### **Métodos internos de humidificación**

Santis *et al.* [57] crearon un sistema de humidificación interna basado en la integración de canales propios para la humidificación en el diseño de placas bipolares, como puede verse en la Figura 2.14. La idea básicamente consiste en aprovechar el agua generada para humectar los gases secos a la entrada.



**Figura 2.14 Concepto del proceso interno de humidificación desarrollado por Santis *et al.* [57]: a) Esquema del paso del aire a través de la sección de humidificación y área activa, b) Imagen de una celda real abierta con indicación sobre el movimiento del aire**



Siguiendo esta línea, Qi *et al.* [58] utilizaron un sistema con canales de gas intercalados en dos direcciones en cada placa y dos entradas y salidas de cada gas en la pila. De esta forma intentaban equilibrar la cantidad de agua a lo largo de la misma. Los gases se introducían secos a ambos lados y se iban humectando aprovechando el agua interior en ambas direcciones. Así lograban evitar una entrada única seca y una salida global húmeda. Este tipo de sistemas integrados en el diseño son métodos complejos, encarecen la fabricación de las placas, además de requerir, en algunos casos, materiales con cierta porosidad para la transmisión del agua. En general, no posibilitan el control interno de humidificación y en algunas condiciones no son suficiente para mantener el nivel de hidratación adecuado.

Otro método de humidificación interna consiste en la creación de membranas dopadas con óxidos metálicos, como  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ , que aumenten la retención del agua dentro de la propia membrana. Incluso se introducen moléculas de platino que aprovechen la escasa difusión de reactivos a lo largo de la membrana para la generación *in situ* de agua [59; 60; 61]. Se han demostrado mejores rendimientos de las membranas dopadas respecto a otras sin dopar, sin embargo, se ha visto que todavía pueden obtenerse mejores rendimientos con humidificación externa. Estas experiencias han permitido extender el rango de trabajo de las pilas PEM a temperaturas por encima de los 150°C.

Watanabe *et al.* [62] creó un nuevo sistema de humidificación interna basado en la integración de fibras que comunican el interior de la pila con un suministro de agua líquida exterior. De esta forma, las fibras porosas absorbían el agua y la transportaban directamente al electrolito. Este sistema, inicialmente autorregulable según las condiciones internas, aporta mejoras al rendimiento con respecto al alcanzado en pilas sin sistemas de humidificación, pero inferiores a los aportados por sistemas de humidificación externos. Además, el gran hándicap de este método es la complejidad del sistema de sellado.

### **Métodos externos de humidificación**

Los métodos de humidificación externa aportan mejores resultados ya que, en general, permiten un mayor control sobre la cantidad de agua introducida y por tanto, sobre la que hay en el interior de la pila. Además al tratarse habitualmente de unidades externas a la pila entrañan menor complejidad en el diseño del sistema.

El método más habitual de humidificación es el **borboteo** [63; 64], en el cual el gas seco se hace pasar por un depósito con agua líquida, obteniéndose gas saturado a la salida. La cantidad de agua de la corriente húmeda dependerá de las condiciones de temperatura y presión a las que se lleve a cabo el proceso. Variando las condiciones de trabajo se puede controlar la cantidad de agua introducida a la pila. Se trata de un sistema ampliamente utilizado, sobre todo a nivel de investigación en laboratorio, por su simplicidad y buen control. Sin embargo, este sistema es

difícil de integrar en aplicaciones móviles, debido al tamaño y el número de equipos auxiliares que necesita, especialmente cuando se trata de pilas de gran potencia.

Otro sistema es la **inyección de agua o vapor** sobre la corriente de gas seco. A través de procesos de evaporación directa o evaporación flash, el agua es incorporada en la corriente gaseosa en proporciones controladas [65; 66]. Jung *et al.* [67] mejoraron este sistema incorporando una cámara entálpica de mezclado para prevenir los efectos de encharcamiento y un sistema de reciclado de agua. En estos dos métodos es necesario colocar etapas de calentamiento posteriores para evitar la condensación, sobre todo cuando se trabaja con altas tasas de humidificación.

Por otro lado, también se han realizado estudios sobre **humidificadores de membrana**. Se trata de equipos que poseen una membrana polimérica que separa las dos vías. Por un lado, se hace pasar gas húmedo o agua líquida y, por el otro, el gas seco. La membrana absorbe el agua de una corriente y la transfiere a la corriente seca. Puede darse como un método externo de humidificación [68] o como un método interno [69], si esta idea se desarrolla dentro de cada celda aprovechando la propia membrana de intercambio protónico en una zona no activa.

## **2.4. GESTIÓN DEL CALOR EN PILAS PEM**

La gestión térmica en una pila de combustible es vital para asegurar un alto rendimiento en el sistema. La temperatura afecta a diversas variables de operación, como la cinética de reacción, la distribución del agua a través de su condensación y difusión, y los fenómenos de transporte de los reactantes a través de los medios porosos por difusión y capilaridad. Pero también afecta directamente a la membrana, por su naturaleza polimérica, ya que un exceso de temperatura puede dañar la matriz del material. Pero no solo el valor de la temperatura es importante, sino también su distribución a lo largo de los componentes. Es necesario evitar los gradientes de temperatura y mantener una homogeneidad térmica en la pila para evitar puntos calientes que podrían provocar daños en los materiales.

### **2.4.1. Gradientes térmicos en el interior de la pila y gestión del agua**

La generación térmica en la pila no es un proceso uniformemente distribuido por todo el sistema, sino que se produce en zonas (como el cátodo principalmente) o focos puntuales a lo largo de otros componentes, como los procesos irreversibles por resistencias internas. Además, hay que tener en cuenta que la entrada de reactivos a la celda también afecta a la temperatura del sistema. Por ello, la existencia de gradientes térmicos en el interior de la pila es uno de los grandes problemas para determinar la temperatura óptima de operación.

En la Figura 2.15 se muestra el esquema típico del gradiente térmico existente en una monocelda. Se observa como el pico de temperatura ocurre en la capa catalítica del cátodo debido a la reacción exotérmica de formación de agua. Mediante los fenómenos de transferencia de calor la energía se transmite a lo largo del resto de componentes. A pesar de que los sistemas de refrigeración intentan mantener una temperatura uniforme a lo largo de la pila, y se utilizan materiales que favorezcan la conducción térmica, se ha constatado que puede existir una diferencia de al menos 5°C entre la capa catalítica catódica y el exterior de la placa bipolar.

Por tanto, es difícil establecer cuál es la verdadera temperatura de operación de la pila, si la que se produce en la capa catalítica, la temperatura en la superficie exterior de las placas, la temperatura de salida del oxígeno en el cátodo o la temperatura de salida del refrigerante. Estas tres últimas suelen ser muy similares entre sí, aunque no iguales. Dependiendo del diseño y tipo de operación de cada pila, una u otra de las antes mencionadas, puede considerarse como la temperatura óptima de operación, o aumentar o disminuir las diferencias entre ellas [70].

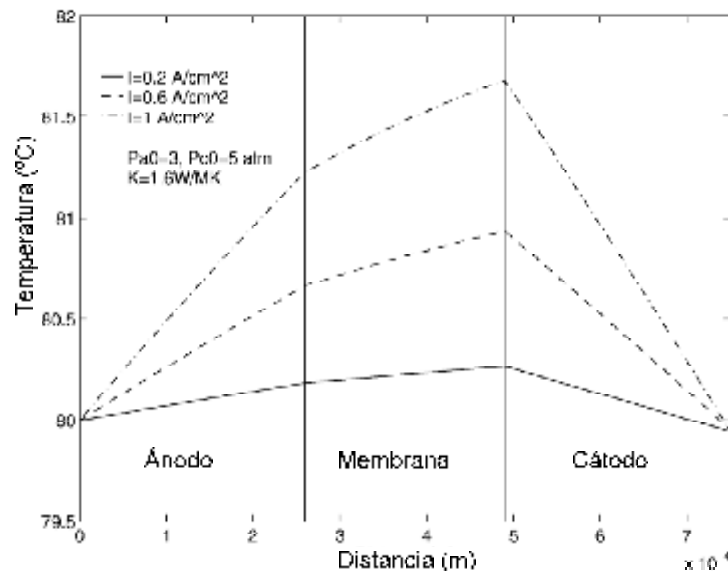


Figura 2.15 Perfil térmico a lo largo de una monocelda [71]

Los diseños de pila y sistemas de refrigeración deben estar orientados a eliminar los gradientes térmicos y mantener la uniformidad de la temperatura, tanto en funcionamiento estacionario como ante las variaciones en los regímenes de operación. Los procesos de gestión térmica y manejo de agua en la pila son intrínsecamente dependientes. Los procesos de transporte de agua dependen de la temperatura existente. Por otro lado, la temperatura también condiciona los puntos de saturación de las corrientes gaseosas y la condensación del agua. Conforme aumenta la temperatura se favorecen los procesos de evaporación y aumenta la capacidad de las corrientes gaseosas para contener el vapor. Sin embargo, una temperatura excesiva fomenta la deshidratación de la membrana [72; 73; 74].

En el caso de una mala gestión térmica, donde la no uniformidad de temperaturas sea muy severa, se propicia la aparición de zonas frías donde condensa el agua contenida en los gases provenientes de zonas más calientes, apareciendo puntos de alto riesgo de encharcamiento [54].

#### **2.4.2. Sistemas de refrigeración y arquitecturas de pila**

La energía térmica que se produce es mayor que la potencia generada dependiendo del punto de operación y de la propia potencia generada. Según Pandiyan *et al.* [75], la razón entre la energía térmica y eléctrica es unitaria para sistemas de pilas de 100 W a 1 kW operando a 0.6 V por celda. Mientras que operando a 0.5 V, la razón aumenta hasta convertirse en dos veces más. Por tanto, los sistemas de refrigeración dependen de la potencia neta de cada pila, por lo que es necesario seleccionar en cada caso el método más adecuado para conseguir evacuar eficientemente el calor sobrante, mantener las condiciones de operación óptimas y minimizar los gradientes térmicos a través de los componentes.

Las pilas de combustible pueden diseñarse según dos configuraciones diferentes del cátodo:

- **Cátodo cerrado:** Los canales de las placas catódicas están aislados del medio que les rodea. Por ello, el suministro de oxígeno para la reacción química catódica y del aire para la refrigeración es aportado por una línea externa, cerrada y controlada. Por lo general, puede también emplearse un líquido refrigerante, suministrado por otra línea independiente.
- **Cátodo abierto.** La estructura de cátodo abierto implica que el cátodo de cada celda está conectado al ambiente directamente por los canales, de forma que el aire del medio entra directamente en la pila. Este aire realiza una doble función, por un lado proporcionar el oxígeno necesario para que se lleve a cabo la reacción química y, por otro, refrigerar el sistema a su paso por los canales y el área activa catódica.

Algunos de los métodos de refrigeración con un uso más extendido son los que se describen a continuación.

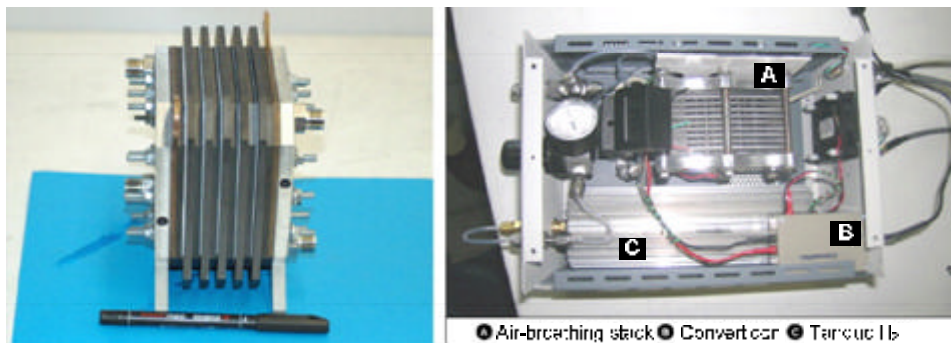
##### ***Pila de cátodo cerrado con refrigeración por convección natural***

Este sistema únicamente es válido para pilas de pequeña potencia (<50 W). Está basado en procesos de convección natural y radiación hacia el medio que las rodea a través de las paredes externas de las placas bipolares. Realmente, la influencia de la radiación es mucho menos significativa que la convección, ya que se trata de pilas con baja temperatura de operación. Se trata del método de refrigeración térmica más sencillo. En estos casos, las áreas externas de contacto con el ambiente desempeñan un papel fundamental para la evacuación térmica, lo que restringe su uso a bajas potencias. En el caso de pilas de alta generación eléctrica, y por tanto térmica, las áreas de intercambio necesarias serían inviables. En algunas ocasiones, se añaden

aletas a las propias placas bipolares para aumentar el área de intercambio, e incrementar los valores de calor cedido al medio.

### ***Pila de cátodo abierto con refrigeración por convección natural (air breathing fuel cell)***

Estos sistemas están basados en los mismos procesos de gestión térmica que se mencionaban en el caso anterior. Se mantiene el intercambio a través de las paredes exteriores de las placas bipolares, y además, se adiciona una nueva zona de intercambio. En este caso, al tratarse de un cátodo abierto y pasar el aire a través, éste está en contacto directo con el área activa por lo que se obtienen mejores rendimientos. Pero no sólo es éste el motivo de una mayor efectividad. Además, se minimizan los gradientes térmicos en las placas bipolares, ya que en esta configuración los propios canales interiores forman parte del área sólida en contacto con el aire como puede verse en la Figura 2.16. La convección natural por cátodo abierto es uno de los métodos más sencillos para refrigerar y eliminar los excesos de agua en pilas de baja potencia (<100 W).



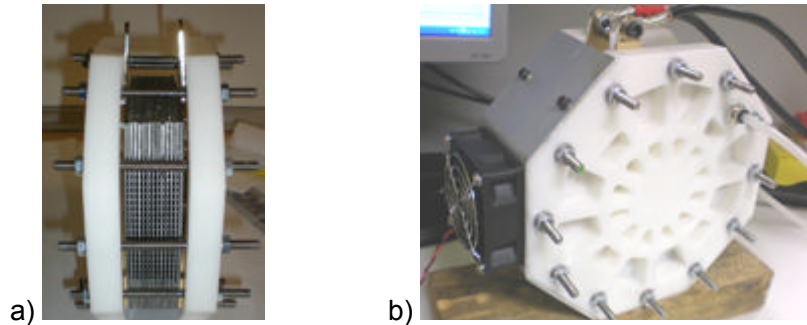
**Figura 2.16 Pila de cátodo abierto con refrigeración por convección natural [76]**

### ***Pila de cátodo abierto con refrigeración por convección forzada***

Al incrementar la potencia en las pilas ya no es posible utilizar únicamente la convección natural para evacuar el calor en exceso. A partir de los 100 W de potencia, la convección forzada se convierte en una necesidad, pero esto conlleva mayores gastos de energía parásita que reducen el rendimiento del sistema, así como un aumento en el espacio para equipos auxiliares. En estos casos, una opción factible es la incorporación de ventiladores compactos de tipo axial, como el que se muestra en la Figura 2.17. Este sistema de ventilación tiene la ventaja de que tiene consumos de potencia muy bajos, con respecto a otros equipos como compresores, por debajo del 1% si se seleccionan adecuadamente los ventiladores y se optimizan los diseños. Además, pueden ser integrados en una única unidad con la pila debido a sus pequeñas dimensiones, reduciendo el volumen final del sistema.

Por otro lado, al incrementar el flujo de aire que pasa por el cátodo, el riesgo de que exista una excesiva desecación de la membrana aumenta si la cantidad de aire introducido no es correcta.

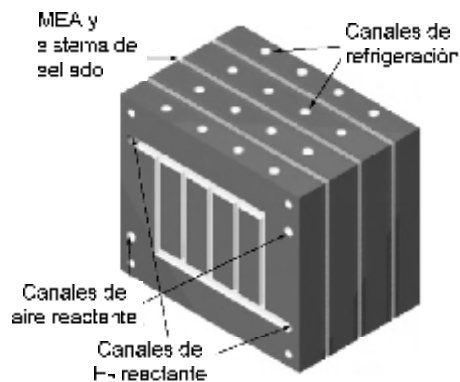
Por eso, la etapa de diseño adquiere gran importancia. El uso de este sistema de ventilación está limitado a potencias medias hasta 1.5÷2 kW.



**Figura 2.17 Pila de cátodo abierto con refrigeración por convección forzada, diseño propio LITEC:**  
a) Vista frontal de los canales del cátodo y b) Sistema de ventilación integrado con la pila

### **Pila de cátodo cerrado con refrigeración independiente por aire**

Cuando el aire de refrigeración es independiente al de alimentación la limitación que provoca un elevado exceso de aire en el secado de las membranas desaparece. Los canales de refrigeración pueden realizarse sobre las placas bipolares o se pueden colocar placas exclusivas para ello. En general, la refrigeración por aire suele implementarse en las mismas placas que distribuyen los reactantes, como puede observarse esquemáticamente en la Figura 2.18, mientras que para refrigeraciones líquidas se tiende al uso de placas independientes. De esta forma pueden imponerse distintas condiciones de entrada a ambas corrientes (flujo, temperatura, presión o humedad) y tratarse de forma independiente. La aplicación de este sistema se extiende hasta pila de potencias de 2 kW, a partir de las cuales se prefiere el uso de refrigerantes líquidos cuya capacidad térmica es mayor.



**Figura 2.18 Pila de cátodo cerrado con refrigeración por aire independiente [17]**

### **Pila de cátodo cerrado con refrigeración independiente empleando líquidos**

Es el método de refrigeración más extendido para pilas de potencias superiores a 2 kW. Generalmente se utiliza como refrigerante agua desionizada, aunque en algunos casos, en función de la potencia de pila o las condiciones meteorológicas exteriores se utiliza una disolución acuosa de anticongelante.

Se trata de la arquitectura más compleja, ya que implica un mayor número de componentes auxiliares que permitan la circulación en circuito cerrado del refrigerante, como puede ser una bomba, un tanque, procesos de enfriamiento y un sistema de control propio de las condiciones a las que circula el refrigerante, entre otros. Todo ello incrementa notablemente las pérdidas parásitas del sistema global. Por otro lado, al tener una capacidad térmica mayor que el aire, el diseño y las condiciones exigen mayor exactitud en su determinación, ya que el sistema es más sensible a los parámetros de diseño (flujo y temperatura del refrigerante).

## 2.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.G. Grimes, *Aerospace and Electronic Systems Magazine*, IEEE 15 (2000) 7-10.
- [2] F. Barbir, 1. Introduction, *PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 1-16.
- [3] E. Chen, *History, Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2002.
- [4] G. Sandstede, E.J. Cairns, V.S. Bagotsky, K. Wiesener, History of low temperatura fuel cells. in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, (Eds.), *Handbook of Fuel Cell: Fundamental Technology and Applications*, Wiley, 2005, pp. 145-218.
- [5] Fuel Cell Technologies Program. in: *Energy Efficiency & Renewable Energy*, U.S. Department of Energy, (Eds.), 2009.
- [6] P. Sapkota, H. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 445-450.
- [7] EG&G Services, National Energy Technology Laboratory, *Fuel cell handbook*, U.S. Dept. of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, 2004.
- [8] M. Cifrian, K. Dordesch, Hydrogen/Oxygen (air) fuel cells with alkaline electrolytes. in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, (Eds.), *Handbook of Fuel Cell: Fundamental Technology and Applications*, Wiley, 2005, pp. 267-280.
- [9] E.J. Cairns, Aqueous carbonate electrolyte fuel cells. in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, (Eds.), *Handbook of Fuel Cell: Fundamental Technology and Applications*, Wiley, 2005, pp. 301-304.
- [10] P. Holtappels, U. Stimming, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, (Eds.), *Handbook of Fuel Cell: Fundamental Technology and Applications*, Wiley, 2005, pp. 335-354.
- [11] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872-891.
- [12] J.M. Correa, F.A. Farret, J.R. Gomes, M.G. Simoes, *Industry Applications*, IEEE Transactions on 39 (2003) 1136-1142.
- [13] I. Sadli, P. Thounthong, J.P. Martin, S. Raël, B. Davat, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 119-125.
- [14] M.Y. El-Sharkh, A. Rahman, M.S. Alam, P.C. Byrne, A.A. Sakla, T. Thomas, *Journal of Power Sources* 138 (2004) 199-204.
- [15] J. Kim, S.-M. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 2670-2674.
- [16] F. Barbir, 3. Fuel Cell Electrochemistry, *PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 33-72.
- [17] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained (2nd Edition)*, John Wiley & Sons.

- [18] S. Srinivasan, B.B. Davé, K.A. Murugesamoorthi, A. Parthasarathy, A.J. Appleby, Overview of Fuel Cell Technology. in: L. Blomen, M. Mugerwa, (Eds.), Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York, 1993, pp. 36-72.
- [19] F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T.K. Bose, A. Laperrière, Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 66-71.
- [20] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, A. Rodrigues, Journal of Power Sources 49 (1994) 349-356.
- [21] J.M. Correa, F.A. Farret, L.N. Canha, M.G. Simoes, Industrial Electronics, IEEE Transactions on 51 (2004) 1103-1112.
- [22] G. Kortum, Treatise on Electrochemistry, Elsevier, New York, 1965.
- [23] L. Guzzella, Control oriented modelling of fuel cell based vehicles. in: NSF Workshop on the Integration of Modelling and Control Automotive Systems, (Ed.), 1999.
- [24] F. Barbir, 6. Stack Design, PEM Fuel Cells, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 147-206.
- [25] V. Mehta, J.S. Cooper, Journal of Power Sources 114 (2003) 32-53.
- [26] J.S. Cooper, Journal of Power Sources 129 (2004) 152-169.
- [27] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 1297-1302.
- [28] F. Barbir, 4. Main Cell Components, Materials Properties and Processes, PEM Fuel Cells, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 73-113.
- [29] A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, R.F. Silva, Journal of Power Sources 179 (2008) 631-639.
- [30] R.F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, A. Pozio, Electrochimica Acta 51 (2006) 3592-3598.
- [31] A.S. Woodman, E.B. Anderson, K.D. Jayne, M.C. Kimble, Development of Corrosion-Resistant Coatings for Fuel Cell Bipolar Plates, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1999, pp. 717-725.
- [32] Y. Dobrovolskii, A. Ukshe, A. Levchenko, I. Arkhangel'skii, S. Ionov, V. Avdeev, S. Aldoshin, Russian Journal of General Chemistry 77 (2007) 752-765.
- [33] S. Joseph, J.C. McClure, P.J. Sebastian, J. Moreira, E. Valenzuela, Journal of Power Sources 177 (2008) 161-166.
- [34] Y.J. Ren, C.L. Zeng, Journal of Power Sources 182 (2008) 524-530.
- [35] S. Joseph, J.C. McClure, R. Chianelli, P. Pich, P.J. Sebastian, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 1339-1344.
- [36] Y. Wang, D.O. Northwood, Journal of Power Sources 175 (2008) 40-48.
- [37] M.P. Brady, K. Weisbrod, I. Paulauskas, R.A. Buchanan, K.L. More, H. Wang, M. Wilson, F. Garzon, L.R. Walker, Scripta Materialia 50 (2004) 1017-1022.
- [38] A. Kumar, R.G. Reddy, Journal of Power Sources 129 (2004) 62-67.
- [39] S. Gamburgzev, A.J. Appleby, Journal of Power Sources 107 (2002) 5-12.
- [40] A. Su, Y.C. Chiu, F.B. Weng, The impact of flow field pattern on concentration and performance in PEMFC, John Wiley & Sons, Ltd., 2005, pp. 409-425.
- [41] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Marín, A. Pascau, Journal of Power Sources 144 (2005) 54-66.
- [42] X. Li, I. Sabir, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 359-371.
- [43] D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani, Journal of Power Sources 195 3553-3568.



- [44] D.S. Watkins, K.W. Dircks, D.G. Epp, Novel fuel cell fluid flow field plate. in: U.S.P. 4988583, (Ed.), Her Majesty the Queen as represented by the Minister of National Defence (Ottawa, CA), United States, 1991.
- [45] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Marín, Placa bipolar para distribución homogénea del flujo en pilas de combustible. in: CSIC, (Ed.), España, 2008.
- [46] X. Liu, H. Guo, C. Ma, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 267-280.
- [47] Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, G.-G. Park, T.-H. Yang, C.-S. Kim, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 709-712.
- [48] J. Scholta, G. Escher, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörissen, W. Lehnert, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 66-71.
- [49] C.-H. Chen, S.-P. Jung, S.-C. Yen, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 249-263.
- [50] R. Mustata, L. Valiño, F. Barreras, M.I. Gil, A. Lozano, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 185-189.
- [51] J. Tan, Y.J. Chao, X. Li, J.W. Van Zee, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 782-789.
- [52] J. Tan, Y.J. Chao, M. Yang, W.-K. Lee, J.W. Van Zee, *International Journal of Hydrogen Energy* In Press, Corrected Proof.
- [53] C.-W. Lin, C.-H. Chien, J. Tan, Y.J. Chao, J.W. Van Zee, *Journal of Power Sources* In Press, Accepted Manuscript.
- [54] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 905-913.
- [55] J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, S. Knights, M. Bos, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) 99-106.
- [56] P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja, K.S. Dhathathreyan, *Journal of Power Sources* 101 (2001) 72-78.
- [57] M. Santis, D. Schmid, M. Ruge, S. Freunberger, F. Büchi, *Modular Stack-Internal Air Humidification Concept-Verification in a 1 kW Stack*, WILEY-VCH Verlag, 2004, pp. 214-218.
- [58] Z. Qi, A. Kaufman, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 469-476.
- [59] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, P. Stonehart, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 3847-3852.
- [60] H. Uchida, Y. Ueno, H. Hagihara, M. Watanabe, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003) A57-A62.
- [61] G. Gnana Kumar, A.R. Kim, K. Suk Nahm, R. Elizabeth, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9788-9794.
- [62] M. Watanabe, Y. Satoh, C. Shimura, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 3190-3193.
- [63] G. Vasu, A.K. Tangirala, B. Viswanathan, K.S. Dhathathreyan, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4640-4648.
- [64] N. Rajalakshmi, P. Sridhar, K.S. Dhathathreyan, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 452-457.
- [65] D.M.-K. Günther, (DE), C.D. König, (DE), J.R. Ruhl, (NY, US), *Air humidification for fuel cell applications*, GM Global Technology Operations, Inc., United States, 2010.
- [66] D.L. Wood, J.S. Yi, T.V. Nguyen, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3795-3809.
- [67] S.H. Jung, S.L. Kim, M.S. Kim, Y. Park, T.W. Lim, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 324-333.
- [68] D. Chen, W. Li, H. Peng, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 461-467.

- [69] C. Chow, B. Wozniczka, Electrochemical fuel cell stack with humidification section located upstream from the electrochemically active section, Ballard Power Systems Inc, United States, 1995.
- [70] F. Barbir, 5. Fuel Cell Operating Conditions, PEM Fuel Cells, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 115-145.
- [71] N. Djilali, D. Lu, International Journal of Thermal Sciences 41 (2002) 29-40.
- [72] F. Meier, G. Eigenberger, Electrochimica Acta 49 (2004) 1731-1742.
- [73] S. Ge, X. Li, B. Yi, I.-M. Hsing, Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) A1149-A1157.
- [74] W. Braff, C.K. Mittelsteadt, ECS Transactions 16 (2008) 309-316.
- [75] S. Pandiyan, K. Jayakumar, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, International Journal of Heat and Mass Transfer 51 (2008) 469-473.
- [76] G. Squadrito, O. Barbera, G. Giacoppo, F. Urbani, E. Passalacqua, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 1941-1946.

## INSTALACIONES EXPERIMENTALES

---

Para la caracterización experimental de las pilas de combustible es necesario disponer de una instalación capaz de aportar los caudales necesarios de hidrógeno y oxígeno para la reacción, la humedad requerida en los gases reactantes, así como los sistemas de control apropiados que garanticen la precisión de los valores de todas las variables.

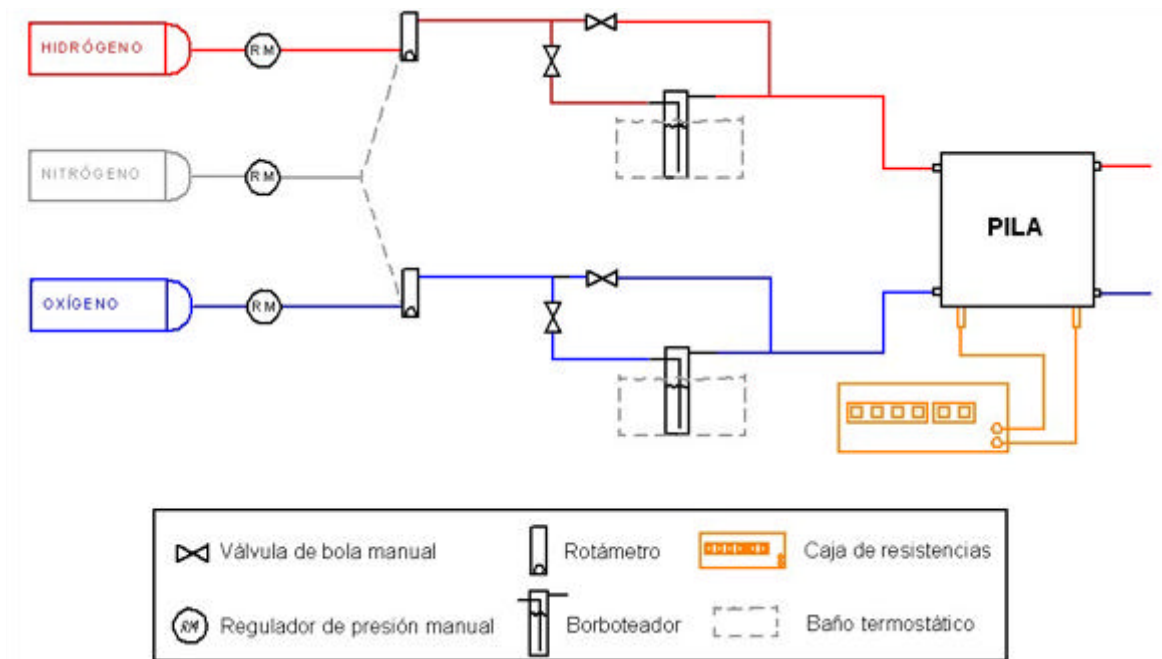
Durante la realización de esta tesis se han diseñado, construido y utilizado dos estaciones experimentales diferentes. La primera era una instalación básica de suministro de gases que poseía control manual y posibilidad de humectación en régimen de saturación. Sin embargo, esta instalación tenía una capacidad de ensayo baja (para monoceldas o pequeñas pilas). Además, carecía de ciertos requisitos de seguridad y control de las variables de operación. Por ello, se decidió fabricar un banco de ensayos dual, automatizado y de diseño único que integrase los principales sistemas de control, regulación y adquisición de datos necesarios para poder ensayar con fiabilidad pilas de combustible de hasta 3 kW de potencia eléctrica. Los detalles de estas dos instalaciones se describen en el presente capítulo.

### 3.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL INICIAL

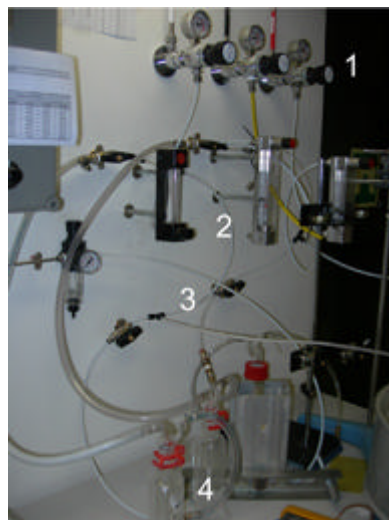
Se trata de una instalación muy básica, completamente manual y diseñada para el estudio de monoceldas o pequeñas pilas. La Figura 3.1 muestra un diagrama de flujos descriptivo de la instalación, mientras que en la Figura 3.2 puede verse una foto de la misma.

#### 3.1.1. Suministro de gases

Esta instalación constaba de dos líneas de gases principales, hidrógeno (rojo) y oxígeno (azul), y de una toma de nitrógeno (gris) para el purgado y limpieza de los circuitos mediante su adaptación manual a una toma de las líneas principales de suministro. La conducción era de tubo de teflón con diámetro exterior de 6 mm.



**Figura 3.1 Layout de la instalación experimental inicial**



1. Manorreductor de baja presión
2. Rotámetros
3. Válvula manual de bola
4. Borboteadores de gas

**Figura 3.2 Instalación experimental inicial**

El suministro del oxígeno, hidrógeno y nitrógeno se realizaba a partir de botellas B50 que se encontraban ubicadas en una caseta metálica en el exterior del laboratorio con buena ventilación y cumpliendo los requisitos de seguridad exigidos para este tipo de instalaciones. El hidrógeno empleado tenía una pureza global del 99.999%, limitando el contenido en CO por debajo de 1 ppm. En el caso del oxígeno y nitrógeno, se utilizaron gases de calidad industrial. Cada conexión de gas contaba con una etapa de reducción de alta presión (de 200 a 10÷15 bar), que incluía una válvula de corte y purga, válvulas de seguridad, así como válvulas antirretorno. En concreto, cada una de las válvulas de alivio estaba regulada a 12 bar para evitar sobrepresiones. Posteriormente, se encontraba la etapa de reducción de baja presión dentro de la propia

instalación experimental (Figura 3.2). Este último reductor permitía fijar la presión de salida de los gases con la que se quisiese trabajar. Además, era utilizado como elemento de seguridad del banco de ensayos, ya que permitía cortar el flujo de gases en el momento que fuese necesario. Las medidas de caudal se realizaban mediante rotámetros manuales, tanto para la línea de hidrógeno como para la de oxígeno.

### 3.1.2. Sistema de humidificación

En cada una de las líneas se disponía de un sistema de humidificación mediante un borboteador que permitía saturar la corriente gaseosa que lo atravesaba a la temperatura del agua desionizada que contenía (Figuras 3.1 y 3.2). Este sistema permitía variar el contenido en agua de la corriente gaseosa introduciendo los borboteadores en un baño termostático con regulación de temperatura. De esta forma se modificaba la temperatura del agua desionizada del borboteador, y por tanto, su presión de saturación y la fracción de agua arrastrada por la corriente gaseosa saturada. La tasa de humedad contenida en el gas se podía calcular empleando la Ec 2.22, considerando  $\varphi = 1$  al tratarse de un borboteador. Sin embargo, esta instalación no permitía un control preciso sobre la humedad relativa de la corriente posterior, que únicamente podría variarse derivando una fracción de la corriente gaseosa por la rama sin humidificación.

### 3.1.3. Actuadores manuales

La instalación disponía de llaves de bola que, mediante ejecución manual, determinaban si se humidificaba o no la corriente de gas o en caso de accidente podían cortar el suministro de reactivos (Figura 3.2). No tenía un sistema electrónico de adquisición de datos, ni sensores de temperatura, presión o humedad fijo a lo largo de la instalación.

Esta instalación tampoco poseía de un sistema de control ni de purgado, lo que obligaba a trabajar con las pilas en régimen abierto, tanto en cátodo como en ánodo.

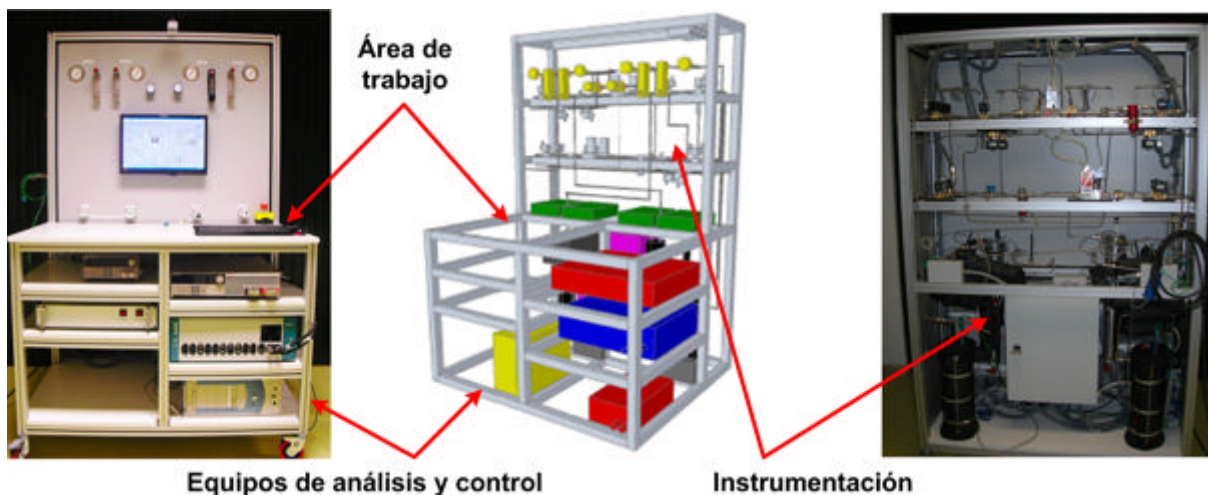
### 3.1.4. Control de potencia basado en una caja de resistencias manual

Para imponer una determinada carga a las pilas, se disponía de una caja de resistencias *Time Electronics resistance box 1051* que permitía variar las condiciones de resistencia eléctrica en un rango de  $100 \text{ k}\Omega$  a  $0.01 \Omega$ . Las medidas de corriente se tomaban mediante una pinza amperométrica *Iso-Tech ICM30* y las lecturas de tensión mediante un polímetro *Fluke 179K*.

## 3.2. BANCO DE ENSAYOS DUAL

### 3.2.1. Motivación y objetivos del nuevo diseño

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, la estación de ensayos inicial era demasiado básica, y carecía de ciertos requisitos de seguridad y control de las variables de operación. Por ello, se ha decidido fabricar un banco de ensayos que integre los principales sistemas de control, regulación y adquisición de datos necesarios para poder ensayar pilas de combustible de hasta 3 kW con fiabilidad (Figura 3.3).



**Figura 3.3 Banco de ensayos y distribución de equipos**

El nuevo banco de ensayos implementa mejoras sustanciales, como por ejemplo,

- Sistema de control por ordenador mediante un interfaz basado en Labview.
- Sistema de seguridad integrado, con consignas en el interfaz y/o actuado manualmente.
- Medida, control y monitorización de caudal, temperatura, presión y humedad relativa mediante un sistema basado en tarjetas de adquisición de datos.
- Sistema de humidificación y calentamiento con regulación de la humedad relativa.
- Sistema de control de presión y purgado.
- Sistema de deshumidificación de gases.
- Sistema de control de potencia mediante cargas electrónicas dinámicas.
- Sistema independiente e integrado en una estructura ligera, móvil, versátil y accesible.

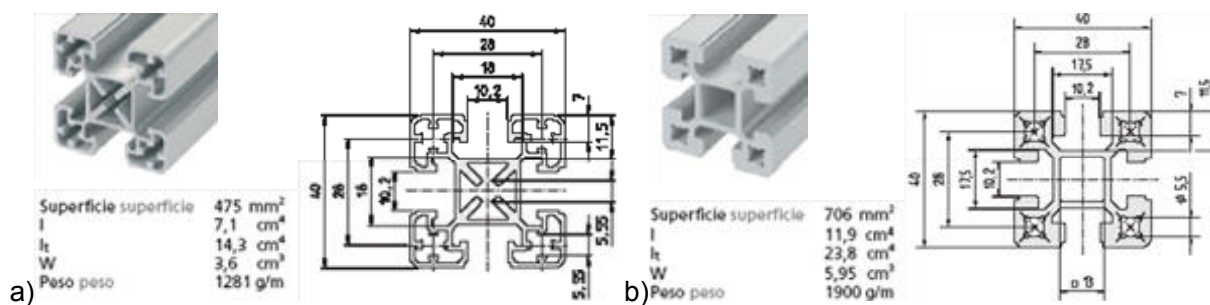
### 3.2.2. Estructura física

Esta instalación se ha concebido como un banco de ensayos independiente, por lo que su estructura está provista de ruedas, de tal forma que puede ser desplazada a cualquier lugar del laboratorio. Se pretende disponer de una instalación versátil, capaz de absorber futuras

modificaciones de instrumentación o cambios en la organización de los equipos. Por ello, se ha decidido construirla empleando perfiles desmontables.

El espacio destinado a la instrumentación de los circuitos de gases se separa de la mesa de trabajo frontal mediante un panel, donde se ubican los instrumentos de lectura directa como los rotámetros, reguladores de contrapresión y los manómetros. La separación física entre el circuito y el lugar de trabajo se debe a motivos de seguridad y estéticos. Por otro lado, la parte inferior del banco está subdividida para ubicar los distintos equipos de medida y análisis (Figura 3.3).

En concreto, se han utilizado perfiles de aluminio debido a que, aunque se trata de un material ligero, aporta la suficiente robustez para soportar el peso de todos los elementos que conforman el banco de ensayos. Para la construcción de la estructura se han utilizado dos clases de perfiles distintos. Por un lado, perfiles tipo S-40x40 para las barras principales de la instalación y en los que se unen las ruedas, y perfiles F-40x40-L para el resto del banco (Figura 3.4).



**Figura 3.4 Geometría y propiedades de los perfiles utilizados: a) Perfil S-40x40, b) Perfil F-40x40L**

Para el panel frontal se ha colocado una plancha de *Trespa* de 6 mm, que es un material muy ligero pero resistente a la vez para poder colocar los indicadores visuales de los principales parámetros (caudales, presión y válvulas manuales), así como el monitor del ordenador principal. Sin embargo, para las puertas traseras y los paneles laterales, se ha optado por paneles de PVC espumado. La mesa de trabajo y las bandejas inferiores donde se colocan diferentes equipos de control y medida (ordenador principal, un potencióstato-galvanostato, cargas electrónicas...) se han fabricado con tableros de aglomerado plastificado de 20 mm de espesor.

### 3.2.3. Diseño del banco de ensayos

Los parámetros básicos que se quieren controlar son el caudal, la presión, la temperatura, la humedad, el purgado, la tensión, la intensidad y la potencia. En la Figura 3.5 se presenta un esquema del diseño del banco de ensayos que se ha fabricado, en el que se muestra la instrumentación electromecánica y de control fundamental. La instalación puede dividirse en 5 subsistemas diferentes:

- Sistema de gases.
- Sistema de humidificación y calentamiento.

- Sistema de deshumidificación.
- Sistema de medida y control.
- Sistema de seguridad.

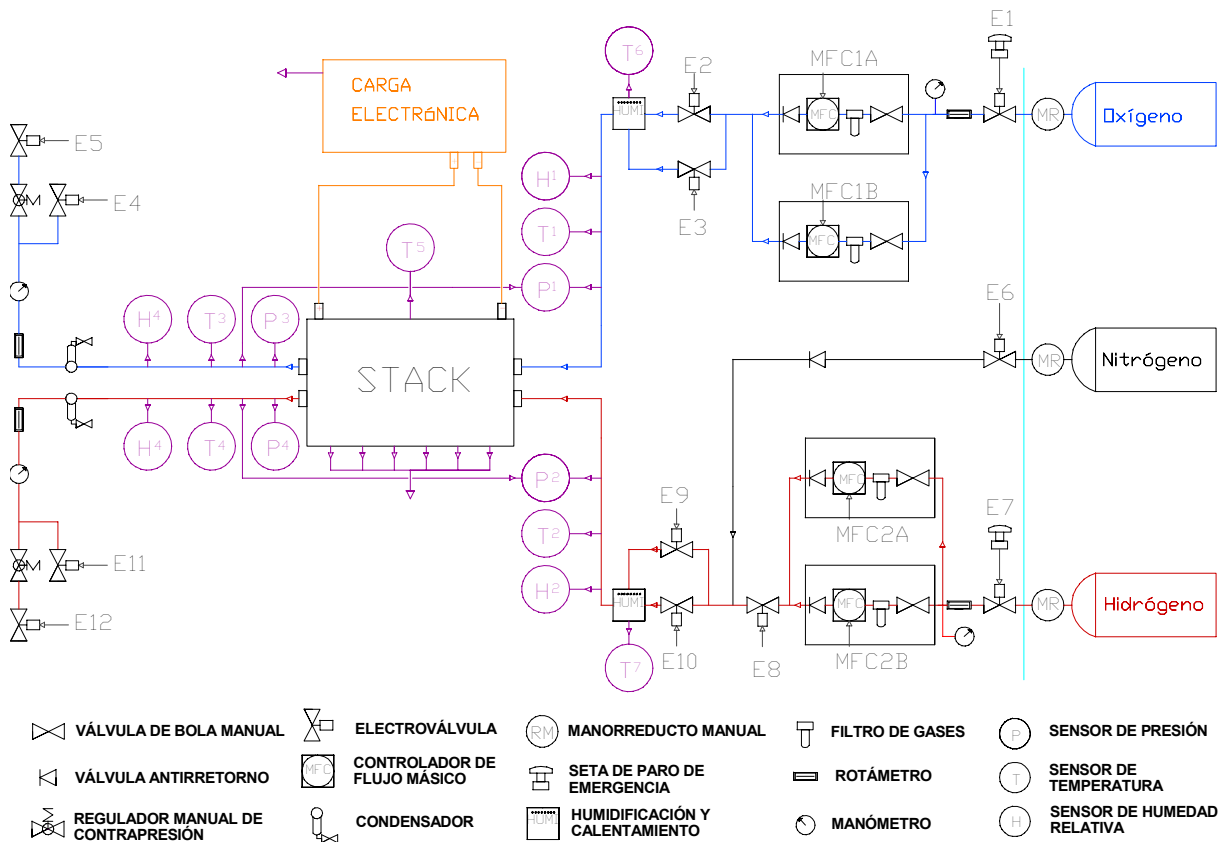


Figura 3.5 Layout del banco de ensayos

El sistema de gases es el encargado de conducir el hidrógeno, oxígeno y nitrógeno hasta la pila de combustible con el caudal y la presión deseada, así como de eliminar los productos de las reacciones y los gases no consumidos. Al igual que en la instalación experimental descrita anteriormente, en la Figura 3.5 se muestra cómo se mantiene el esquema para los tres circuitos fundamentales de gases, oxígeno (azul), hidrógeno (rojo) y nitrógeno (gris) para el purgado. En este caso, se ha mantenido el sistema de almacenamiento de gases de la instalación primaria (zona derecha de la línea azul claro en el esquema de la Figura 3.5). Sin embargo, el número de componentes a lo largo de las líneas ha aumentado y los actuadores mecánicos ahora son eléctricos.

Como rasgo distintivo, y que la convierte en un diseño único, esta instalación cuenta con dos líneas independientes (“sistema dual”) para cada uno de los gases reactivos ( $H_2$  y  $O_2$ ), tal y como se describe más adelante en la sección dedicada a los sistemas de medida y control. Esto se debe a que el rango dinámico de los controladores mássicos actuales no permite cubrir con un único controlador todos los valores de flujos necesarios, desde monoceldas hasta pilas de una potencia eléctrica de 3 kW.



El *sistema de humidificación* es el encargado de aportar a las corrientes de gases reactivos las condiciones de temperatura y humedad deseadas.

El *sistema de deshumidificación* tiene la finalidad de poder cuantificar la cantidad de agua generada por reacción química en la pila. Para ello, se ha diseñado de forma que permite condensar y recoger el agua contenida en las corrientes de salida de los gases de la pila.

El *sistema de medida y control* garantiza que los reactivos lleguen a la pila con los parámetros apropiados de caudal, presión, temperatura y humedad relativa, y establece los comandos de control para el resto de subsistemas.

El *sistema de seguridad* no actúa directamente sobre los parámetros de operación de la pila. Su objetivo es el de prevenir cualquier tipo de accidente o minimizar los daños sufridos en caso de que llegue a producirse. Está compuesto por detectores de fuga de hidrógeno, un interruptor de parada de emergencia, válvulas solenoides, válvulas de retención y un circuito de nitrógeno (línea gris en la Figura 3.5) que se utiliza para purgar y limpiar el circuito de hidrógeno en caso necesario.

#### **3.2.4. Sistema de gases**

Los circuitos de oxígeno y de hidrógeno están compuestos por elementos similares, ya que su funcionamiento en la práctica es el mismo. Por lo tanto, para el diseño y elección de componentes de ambos circuitos se han seguido criterios similares, exceptuando los que conciernen a las propiedades físicas de cada gas por motivos de seguridad. En este sentido, es necesario que todos los componentes de la línea de oxígeno hayan sido desengrasados previamente.

##### ***Materiales***

Para la selección de los materiales se ha tenido en cuenta su compatibilidad con los gases utilizados y las condiciones de operación. A pesar de que el latón es un buen candidato para trabajar con hidrógeno y oxígeno en condiciones ambientales, es propenso a mostrar signos de degradación cuando dichos gases se encuentran calientes y húmedos. Por este motivo, se ha optado por utilizar tuberías de acero inoxidable *AISI 316L*. En los tramos de conexión de la pila al panel frontal del banco de ensayos se ha colocado tubo de teflón para facilitar la maniobrabilidad de las pilas durante su evaluación.

##### ***Tipo de conexión en racores***

Debido a que se trata de una instalación de gases, se han utilizado conexiones de rosca cónica para garantizar un mejor sellado. En concreto, las conexiones son del tipo *NPT* (National Pipe

Taper) que atienden a las normas estadounidenses ANSI, y se utilizan para conducción de líquidos, gases y vapores, hasta determinados niveles de presión y temperatura.

### **Diámetro de tubo**

El tamaño de tubo empleado depende del caudal que va a circular y de criterios fluidodinámicos para la minimización del ruido, el nivel de turbulencia del flujo y la caída de presión. Así, para poder estimarlo, se deben calcular los caudales máximos de los gases reactantes que se emplearán en una pila con una potencia eléctrica máxima de 3 kW. Sin embargo, en este caso el proceso de diseño tiene una importante condición de contorno que es el sistema de conexión de los controladores másicos. Como se verá más adelante, éstos poseen conectores de 1/4", y, por tanto, es lo que realmente define la tubería a emplear.

En cualquier caso, siguiendo la metodología que se incluye en el siguiente capítulo, se han estimado los consumos de hidrógeno (69.4 NI/min) y oxígeno (46.2 NI/min) de una pila de 3 kW diseñada para alimentar un motor eléctrico de 48 V. Se ha comprobado que para esos caudales e imponiendo flujo laminar, la instalación debería tener un diámetro mínimo de 5.81 mm, por lo que una tubería de tubo normalizado de 1/4", que tiene un diámetro de 6.36 mm, satisface las condiciones de diseño impuestas.

### **Elección y descripción de componentes básicos**

- Rotámetro

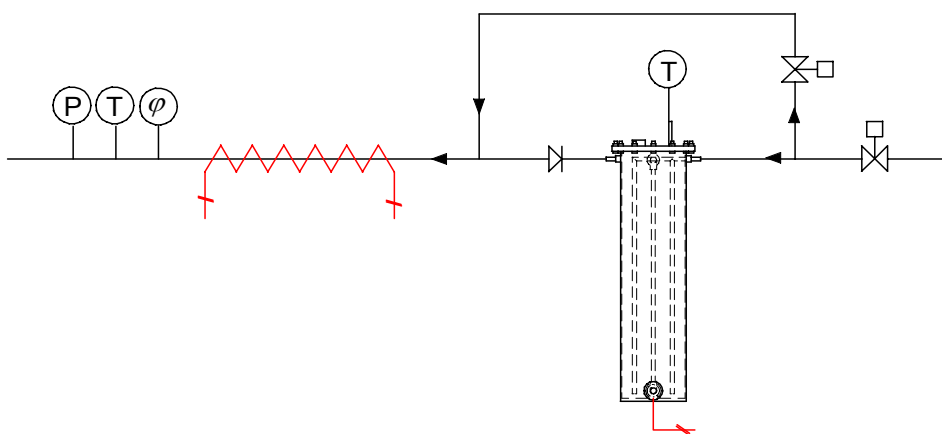
Se trata de un instrumento para la medida del caudal de un fluido. Sin embargo, en este caso, únicamente se han colocado en la parte frontal del banco de ensayos para tener una percepción visual del paso de gas que se tiene en cada momento cuando se está trabajando con la pila de combustible. Es una forma rápida de asegurarse de si existe o no circulación de gas por la instalación o si, por el contrario, alguna electroválvula se ha quedado cerrada. El verdadero control de caudal se realiza con los controladores de flujo másico instalados en cada una de las líneas de gases.

- Filtro de gases

La entrada de gases a los controladores de flujo másico requiere una limpieza elevada, por ello se han colocado filtros en los circuitos de gases. La finalidad de los filtros es eliminar todas aquellas posibles impurezas que existan, o que hayan podido adquirir los gases durante su circulación por dentro del circuito, para garantizar la pureza demandada. Los filtros de gases utilizados en las líneas de alto rango de caudal son *Headline OD 1/4"* de aluminio, los cuales pueden trabajar a una presión máxima de hasta 16 bar. En el caso de la línea de caudales más pequeños, se utiliza un filtro microcónico *Hoke OD 1/4"* en acero inoxidable que puede operar a una presión máxima de 345 bar.

### 3.2.5. Sistema de humidificación y calentamiento

El banco de ensayos dispone de dos humidificadores situados antes de la entrada de gases a la pila de combustible, uno para el circuito de oxígeno y otro para el de hidrógeno (Figura 3.6). Se trata de un componente encargado de humectar un gas y que, posteriormente, permite cambiar la temperatura para ajustar la humedad relativa deseada. Así mismo, el diseño elegido brinda la posibilidad de no humectar el gas y únicamente calentarlo hasta las condiciones de trabajo. Con este sistema se logra tener control preciso sobre las condiciones de temperatura y humedad que se desea introducir a la pila.



**Figura 3.6 Layout detallado del sistema de humidificación y/o calentamiento**

Para ello, se ha utilizado un recipiente de acero inoxidable donde se dispone de agua desionizada que se calienta mediante una resistencia de cartucho estanca de alta carga  $500W/230V$  colocada en el interior del tanque. El gas es introducido por el tubo superior hasta la parte inferior del tanque donde se libera consiguiéndose aumentar el nivel de humedad hasta la saturación, para las condiciones de presión y temperatura existentes. En el caso de que se requiera simplemente calentar el gas, sin necesidad de humectar, es posible desviarlo por un conducto paralelo. De esta forma, únicamente será calentado por una resistencia de cable flexible de silicona de 2 m  $60W/230V$  enrollada en la parte de la línea que hay después del humidificador (“diente de sierra” rojo en la Figura 3.6). Esta misma resistencia es utilizada para calentar el gas humectado y poder variar su humedad relativa. Toda la parte de la línea de gases que comprende este sistema ha sido aislada térmicamente del exterior mediante un papel de fibra cerámica y/o una coquilla de caucho.

#### **Fundamento teórico**

- Etapa de humectación:

Al igual que ocurría en la instalación inicial, se trata de un tanque de borboteo, por lo que en las condiciones de salida se obtiene un gas saturado a la temperatura del agua. La fracción molar de

agua puede ser obtenida a partir de la Ec 2.22. La resistencia de cartucho debe aportar el calor necesario para los dos procesos que se producen en el interior del tanque:

1. Evaporación a presión y temperatura constantes de una fracción determinada de la masa líquida en el proceso de humectación del gas.

El flujo de calor,  $\dot{Q}$  [W], que es necesario aportar puede determinarse mediante la Ec. 3.1.

$$\dot{Q} = \dot{m}_v \cdot h_{vap} \quad \text{Ec. 3.1}$$

2. El precalentamiento inicial del agua contenida en el tanque hasta las condiciones de operación de la etapa de humidificación.

En este caso, la resistencia tiene que suplir el cambio entálpico producido en una masa constante de agua líquida desde la temperatura inicial hasta la temperatura de trabajo deseada.

$$Q = m_{agua,liq.} \cdot Cp_{agua,liq.} \cdot \Delta T \quad \text{Ec. 3.2}$$

La potencia de trabajo de la resistencia determina la duración de este proceso según la Ec. 3.3.

$$t = \frac{Q}{W_{res}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

- Etapa de calentamiento tras la humectación:

El objetivo de esta etapa es el de controlar exactamente el valor deseado de la humedad relativa de la corriente gaseosa. Aplicando la Ec. 2.22, y manteniendo constante la relación molar entre el gas y el vapor de agua, es posible calcular la temperatura a la que es necesario calentar la corriente mediante la resistencia flexible de silicona.

Para este proceso es necesario aplicar un flujo de calor determinado, el cual será suministrado por la resistencia flexible, según la Ec. 3.4.

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= H_2 - H_1 \\ H_i &= \dot{m}_g \cdot [(Cp_g \cdot T_i) + \chi \cdot (Cp_v \cdot T_i + h_{vap})] \end{aligned} \quad \text{Ec. 3.4}$$

- Etapa de calentamiento sin humectación:

Se trata de calentar directamente un gas seco mediante la resistencia en hilo hasta la temperatura deseada. El flujo de calor necesario para esta transición viene dado por la Ec. 3.5.

$$\dot{Q} = \dot{m}_g \cdot Cp_g \cdot \Delta T \quad \text{Ec. 3.5}$$

$W_{pila}$ [W]	$\dot{v}_{H_2} (\lambda=1.5)$ o $\dot{v}_{O_2} (\lambda=2)$ [Nl/min]	T [°C]	$P_{man}$ [bar]	Autonomía [h]
2000	45.65	80	0.15	2.0
			0.4	2.8
			0.7	3.7
		65	0.15	5.1
			0.4	6.6
			0.7	8.3
		50	0.15	12.0
			0.4	15.0
			0.7	18.5
500	11.41	80	0.1	8.0
			0.4	11.1
			0.7	14.7
		65	0.1	20.5
			0.4	26.4
			0.7	33.3
		50	0.1	47.9
			0.4	59.8
			0.7	74.1
50	1.14	80	0.1	80.2
			0.4	110.8
			0.7	147.5
		65	0.1	205.4
			0.4	263.7
			0.7	333.8
		50	0.1	479.8
			0.4	599.0
			0.7	742.0

**Tabla 3.1 Autonomía del tanque de humidificación para distintas condiciones de operación**

**Diseño del equipo**

- Criterios de dimensionado del tanque de humectación:

El tanque de humidificación ha sido diseñado para que pueda trabajar con una autonomía mínima de una hora en condiciones de alto grado de humidificación para los caudales máximos posibles de hidrógeno de la instalación.

Las condiciones son:

- Caudal de 93 NI/min de H<sub>2</sub>.
- Temperatura de operación de 80°C.
- Presión de la línea de 150 mbar.

Para estas condiciones de operación, el volumen mínimo requerido es de 3 litros. Este criterio asegura un sobredimensionamiento en relación a las necesidades actuales, correspondientes al funcionamiento de una pila de 3 kW considerando un exceso hidrógeno ( $\lambda_{H_2}$ ) de 1.5 o un exceso de oxígeno ( $\lambda_{O_2}$ ) de 2. A modo de ejemplo, la Tabla 3.1 muestra un análisis de autonomía del sistema para distintas condiciones de operación y potencias de pila.

Una vez determinado el volumen efectivo necesario, se han tenido en cuenta otras consideraciones adicionales para el diseño del tanque:

- La resistencia de alta carga colocada en la parte inferior debe permanecer siempre sumergida, por tanto ese volumen de agua necesario para cubrirla es un volumen “muerto” a efectos prácticos.
- El gas es introducido desde la parte superior del tanque, donde se divide en dos líneas, hasta la parte inferior mediante tubo de acero inoxidable. De esta forma se pretende homogeneizar la salida del gas y permitir que tenga el máximo recorrido posible en el interior del líquido para humectarse.
- Debido a que es un sistema que trabaja por cargas, se ha colocado una entrada de agua regulada mediante una llave de bola manual en la tapa superior del tanque.
- El sensor para el control de la resistencia también está conectado en la parte superior.
- Se ha colocado un visor lateral de tubo de teflón transparente de 6 mm para poder conocer en cada instante la cantidad de agua en el interior. El visor marca el volumen efectivo de agua disponible.



Figura 3.7 Imagen 3-D del diseño del humidificador

En la Figura 3.7 puede verse una imagen del diseño final del tanque, incluyendo un corte en la misma que permite ver algunos detalles del diseño interior. Para más información ver planos en el Anexo I.1.

En cuanto a la elección de la resistencia calefactora, se ha tomado como criterio el tiempo máximo permisible (menos de 30 min) para el precalentamiento del agua hasta las condiciones de operación más desfavorables establecidas anteriormente y resumidas en la Tabla 3.2.

$V [l]$	$T_{inicial} [^{\circ}C]$	$T_{final} [^{\circ}C]$
3	20	80

**Tabla 3.2 Condiciones extremas de precalentamiento del agua de humidificación**

Aplicando las Ecs. 3.2 y 3.3, se obtiene que con una resistencia de 500 W de potencia la etapa de precalentamiento tarda 25 minutos.

- Criterios de diseño de la zona de calentamiento:

El gas, una vez humectado o bifurcado para evitar que pase por esa etapa, puede ser calentado hasta una temperatura determinada. Como ya se ha mencionado anteriormente esto se consigue mediante una resistencia en hilo de silicona arrollada en el tubo de acero inoxidable. Los criterios seguidos en este caso han sido los siguientes:

- Disponer de más de un metro de tubo a lo largo del cual se produzca la etapa de calentamiento, para asegurar que el gas sufre este proceso en un tiempo adecuado.
- Aislar debidamente el sistema, para evitar la disipación de calor al exterior.

Al final de este tramo se encuentran los sensores de temperatura, presión y humedad que permiten controlar esta etapa.

### 3.2.6. Sistema de deshumidificación

#### **Descripción del funcionamiento**

Se trata de un intercambiador de calor con refrigeración interna situado a la salida de la pila para cada una de las líneas de gases. Su función es la de condensar el agua arrastrada por los gases de salida de la pila permitiendo su recuperación. De esta forma es posible cuantificarla, analizarla químicamente y obtener más información acerca del funcionamiento o degradación de las membranas. Por otro lado, este sistema sirve como complemento a los sensores de humedad existentes en las líneas de gases a la salida de las pilas, y para estudiar los fenómenos de difusión y/o convección del agua a través de la membrana desde el cátodo al ánodo y viceversa.

### Fundamento teórico

Se trata de un intercambiador de calor a contracorriente, donde el líquido refrigerante, agua fría, y el gas húmedo circulan en direcciones opuestas y por espacios físicos aislados, tal y como se muestra en la Figura 3.8.

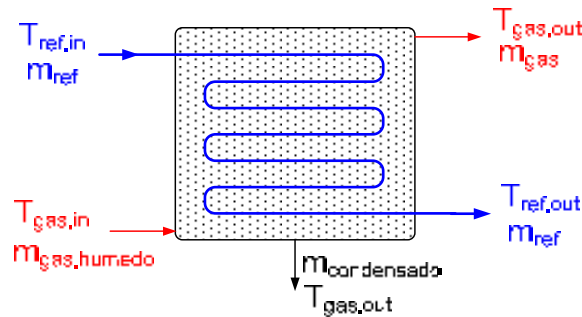


Figura 3.8 Esquema teórico de un intercambiador de calor a contracorriente.

La corriente de salida de la pila es, en su caso más extremo, una mezcla de gas, agua en fase vapor y agua líquida arrastrada con la corriente gaseosa. El vapor de agua en contacto con la superficie del circuito refrigerante condensará y, por gravedad, caerá al fondo del sistema por donde saldrá como agua líquida. En estas condiciones, deben cumplirse los balances de calor correspondientes al intercambiador a contracorriente, y a cada uno de los fluidos por separado.

- Balance de calor al intercambiador:

$$\dot{Q}_{total} = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml} \quad \text{Ec. 3.6}$$

siendo  $U$  el coeficiente de intercambio de calor global del sistema [ $W/m^2 \cdot K$ ],  $A$  el área de intercambio de calor [ $m^2$ ] y  $\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_{mayor} - \Delta T_{menor}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{mayor}}{\Delta T_{menor}}\right)}$  la temperatura media logarítmica [ $K$ ].

- Balance de calor a la corriente de gas:

El calor latente de condensación es,

$$\dot{Q}_{condens} = m_{vap} \cdot H_{condens} \quad \text{Ec. 3.7}$$

siendo  $m_{vap}$  el flujo másico de vapor de agua que circula con el gas seco [ $kg/s$ ] y  $H_{condens}$  la entalpía de vaporización/condensación del vapor de agua [ $kJ/kg$ ].

El calor sensible se calcula como,

$$\dot{Q}_{sens} = (m_{agua,liq} \cdot Cp_{agua,liq} + m_{gas} \cdot Cp_{gas}) \cdot (T_{gas,in} - T_{gas,out}) \quad \text{Ec. 3.8}$$



siendo  $\dot{m}_{agua,liq}$  el flujo másico de agua líquida que circula con el gas seco [kg/s],  $Cp_{agua,liq}$  el poder calorífico del agua líquida [kJ/kg·K],  $\dot{m}_{gas}$  el flujo másico de gas seco [kg/s],  $Cp_{gas}$  el poder calorífico del gas seco [kJ/kg·K] y  $T_{gas,in}$ ,  $T_{gas,out}$  la temperatura de entrada y salida de la corriente gaseosa [K].

Por tanto, el calor total intercambiado por la corriente gaseosa será,

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{sens} \tag{Ec. 3.9}$$

- Balance de calor a la corriente de refrigerante:

$$\dot{Q}_{total} = \dot{m}_{ref} \cdot Cp_{ref} \cdot (T_{ref,out} - T_{ref,in}) \tag{Ec. 3.10}$$

**Diseño del equipo**

El diseño del equipo se basa en el dimensionado del serpentín y la carcasa para las condiciones de operación establecidas, así como en la determinación de las necesidades de refrigerante (agua líquida) para alcanzar las condiciones deseadas. Para realizar el diseño del equipo se ha tomado un caso con condiciones extremas para el funcionamiento de la pila y se han establecido las temperaturas deseadas de salida del deshumidificador:

- Pila de 3 kW con un coeficiente de utilización de los gases del 50%

$\dot{v}_{H_2}$ [l/min]	$\dot{v}_{O_2}$ [l/min]	$\dot{m}_{agua,generada}$ [g/s]
84.5	46.2	0.56

**Tabla 3.3 Caudales volumétricos de reactivos con  $\lambda=2$  y caudal másico de agua generada para una pila de 3 kW**

- Humidificación de las corrientes de alimentación de la pila en condiciones de saturación

	T [°C]	$P_{man}$ [bar]	$\phi$ [%]	$\dot{v}_{gas}$ [l/min]	$\dot{m}_{vap}$ [g/s]
Cátodo	80	0.1	100	46.2	0.44
Ánodo	80	0.1	100	84.5	0.81

**Tabla 3.4 Condiciones de diseño de las corrientes de gases de entrada a la pila**

Considerando que:

- no existe transporte de agua a través de la membrana,
- todo el agua generada en el cátodo es arrastrada por la corriente de salida,
- no existe intercambio de calor ni caída de presión en la pila pero sí consumo de gases,
- en estas condiciones, las líneas de salida de la pila serán mezclas de un gas húmedo saturado con arrastre de agua líquida.

	T [°C]	P <sub>man</sub> [bar]	v <sub>gas,sec o</sub> [l/min]	m <sub>vap</sub> [g/s]	m <sub>agua,liq</sub> [g/s]
Cátodo	80	0.1	23.1	0.22	0.76
Ánodo	80	0.1	42.3	0.40	0.41

**Tabla 3.5 Condiciones de diseño de las corrientes de gases de salida de la pila**

- Condiciones del proceso de deshumidificación

	T <sub>gas,in</sub> [K]	T <sub>gas,out</sub> [K]	T <sub>ref,in</sub> [K]	T <sub>ref,out</sub> [K]	U [W/m <sup>2</sup> ·K]
Cátodo	80	25	20	25	3500
Ánodo	80	25	20	25	3500

**Tabla 3.6 Condiciones de diseño del proceso de deshumidificación**

El valor de *U* se ha tomado de la literatura como valor medio para un condensador de vapor con agua en los tubos [1]. Con estos criterios se ha determinado la superficie de contacto necesaria del tubo refrigerante y el gas (A) y la geometría final.

	A [m <sup>2</sup> ]	d <sub>tubo</sub> [mm]	L [m]	m <sub>ref</sub> [kg/s]
Cátodo	0.011	6	0.6	0.04
Ánodo	0.017	6	0.9	0.06

**Tabla 3.7 Parámetros de diseño del sistema de deshumidificación**

El agua líquida es transportada hasta otro depósito externo al deshumidificador para evitar que se almacene en la zona inferior pudiendo inundar la carcasa.



**Figura 3.9 Imagen 3D del diseño del humidificado. Corte longitudinal**

El diseño final del sistema se muestra en la Figura 3.9, la cual contiene un corte transversal para dejar ver el interior de los dos recipientes. Para más información ver planos en el Anexo I.1.

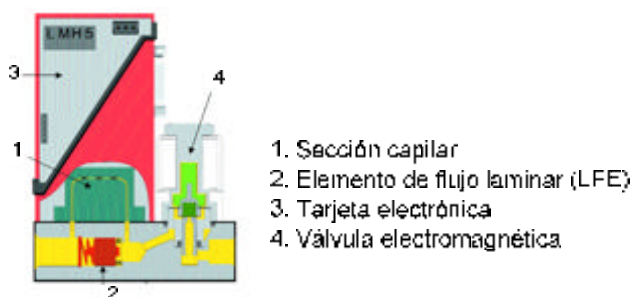
### 3.2.7. Sistema de medida y control

El funcionamiento correcto del banco de ensayos se basa en disponer de medidas precisas de las variables principales de operación de una pila de combustible: caudal de gases reactantes, presión, temperatura y humedad relativa. En este apartado se describirán los sistemas de medida de estas variables, así como los esquemas de control que han sido implementados para alcanzar los objetivos propuestos.

Con el objetivo de tener medidas que permitan obtener la mayor información posible, se han colocado sensores de temperatura, presión y humedad, tanto a la entrada de gases a la pila de combustible, como a la salida de la misma. Adicionalmente, existen sensores de temperatura ubicados en los sistemas de humidificación y a lo largo de la pila.

#### **Controladores de caudal másico de gas (MFC)**

El caudal de gases reactantes se regula mediante controladores de flujo másico. Estos dispositivos, aunque se describen como un sistema de medida, también se encargan del control del suministro de gases. En el banco de ensayos se han instalado cuatro controladores de flujo másico *Bronkhorst Hi-Tec*. En concreto, estos MFC (según sus siglas en inglés) instalados se basan en el principio del efecto térmico (Figura 3.10). Utilizan un dispositivo que proporciona la medida de caudal másico de un fluido con elevada precisión y muy buena repetitividad en los rangos de calibración.



**Figura 3.10 Controlador de caudal másico de gas por efecto térmico**

Debido a que los rangos de caudales necesarios son muy amplios, y dado el rango dinámico que tienen estos elementos de medida, no existe un controlador único que garantice una buena exactitud en la medida de caudal para todo el intervalo. Por ello, se decidió colocar en paralelo dos MFC para cada gas. Uno para caudales de 0.024 a 1.2 NI/min, tanto para hidrógeno como oxígeno, y otro de 1.86 a 93 NI/min para el hidrógeno, y de 2 a 100 NI/min para el oxígeno, con una precisión de lectura del  $\pm 0.2\%$  del fondo de escala.

Las señales E/S de datos se realizan mediante conexión RS232 al ordenador principal y los protocolos de adquisición y control se han implementado en el software de control (*Labview*), lo que permite gestionar y almacenar en todo momento los valores de caudal. El sistema se

completa con dos fuentes de alimentación *Bronkhorst Hi-Tec* con entrada de 220 Vac y dos salidas en cada una de 15 Vdc para suministrar a los MFC la potencia necesaria para operar.

### Sensores de humedad relativa

El principio de medida de los sensores de humedad se basa en la detección del cambio de resistencia producido al aumentar la humedad. La resistencia ajustable sirve para controlar manualmente el límite de humedad o umbral de disparo del sensor, es decir, se puede ajustar la sensibilidad del dispositivo actuando sobre esta resistencia. El sensor de humedad instalado consta de un elemento capacitivo de detección fabricado con un polímero termoestable y ajustado mediante láser. La estructura multicapa del elemento sensor, proporciona una excelente resistencia para aplicaciones en medios corrosivos.

Se trata de un sensor *Honeywell HIH-4000* operado a 5 Vdc que devuelve una señal de tensión proporcional al rango de humedad relativa de 0 a 100% con una precisión de  $\pm 2.5\%$  dentro del rango recomendado de operación que se muestra en la Figura 3.11. El valor de humedad relativa medido se corrige por la temperatura final del gas mediante el ajuste descrito en la Ec. 3.11. El sensor se ha instalado en la línea de gases a través de una conexión envainada en silicona para evitar fugas en el sistema.

$$V_{out} = (3.05E^{-2} + 4.4E^{-5} \cdot T - 1.1E^{-6} T^2) \cdot \phi + (0.9237 - 4.1E^{-3} T + 4E^{-5} T^2) \quad \text{Ec. 3.11}$$

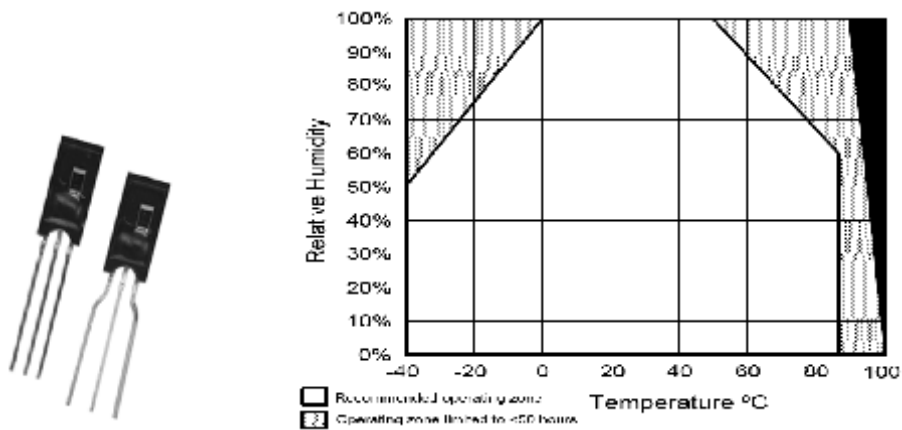


Figura 3.11 Sensor de humedad y zona de operatividad recomendada

### Sensores de temperatura.

Todos los termopares utilizados en el banco de ensayos son de tipo *K (Ni-Cr / Ni-Al)*. Estos elementos basan su principio de funcionamiento en el “efecto Seebeck”. Este efecto provoca la conversión de una diferencia de temperatura en electricidad, es decir, se crea un voltaje en presencia de una diferencia de temperatura entre dos metales o semiconductores homogéneos (en este caso en las aleaciones Ni-Cr y Ni-Al). Sin embargo, su principal limitación es la exactitud, ya que está en torno a  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

En concreto, se han utilizado sensores miniaturizados semirrígidos embebidos en una vaina de 0.5 mm de acero inoxidable AISI 310 en las líneas de gases, mientras que los que se han colocado en los tanques de humidificación son de 1 mm. Tienen la unión aislada eléctricamente para evitar retornos de masa y se pueden deformar para adaptarlos a una aplicación en particular sin que pierdan prestaciones. El rango de temperaturas de trabajo está comprendido entre  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $+800^{\circ}\text{C}$ , y tienen una sensibilidad de  $41 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente.

Los termopares se han instalado en el banco mediante racores de compresión 1/8" BSP de acero inoxidable para evitar fugas, y la conexión eléctrica se ha realizado mediante conectores planos macho-hembra y cables de extensión tipo *KX*.

### **Sensores de presión**

Los sensores instalados en el banco permiten obtener medidas de presión absoluta a la salida de la pila y del diferencial de presiones entre la entrada y la salida de la pila en las dos corrientes de gases húmedos con un tiempo de respuesta de 1 ms.

Para las medidas de presión absoluta se han seleccionado sensores *Honeywell 26PCD*. Se trata de medidores calibrados y con compensación de la señal por temperatura. Son actuados a 10 Vdc (con un máximo de 16 Vdc) y tienen un rango de medida de  $\pm 30$  psi, admitiendo una sobrepresión máxima de 60 psi. La sensibilidad de las medidas es de 3.33 mV/psi. En el caso de la presión diferencial se han elegido sensores *Honeywell 164P*, los cuales son actuados a 8 Vdc (con un máximo de 20 Vdc) y disponen de un rango de medida de 0 a 10 in H<sub>2</sub>O ( $0 \div 0.36$  psi), pudiendo trabajar hasta 5 psi. La sensibilidad de estas medidas es de 0.5 V/in H<sub>2</sub>O (13.89 V/psi).

### **Manómetros**

El banco de ensayos tiene cuatro manómetros instalados, dos por cada circuito de gases de oxígeno e hidrógeno. En cada circuito se encuentra instalado un manómetro a la entrada de gases. El segundo manómetro se encuentra situado a la salida de la pila de combustible, asociado a un regulador de contrapresión. Los manómetros tienen un rango de presión de 0 a 6 bar. Se encuentran situados, al igual que los rotámetros, en el panel frontal del banco de ensayos, de tal manera que puede visualizarse el valor de la presión de los gases reactantes en todo momento. Las medidas exactas a la entrada y salida de la pila se realizan a través de los sensores de precisión con registro electrónico de datos.

### **Sistema de control y adquisición de datos**

Este sistema está compuesto básicamente por un ordenador, un software de control (Labview), una caja con placas de control y tarjetas de adquisición de datos y un cuadro eléctrico para suministrar corriente a todos los equipos. Un esquema básico de este sistema está representado en la Figura 3.12.

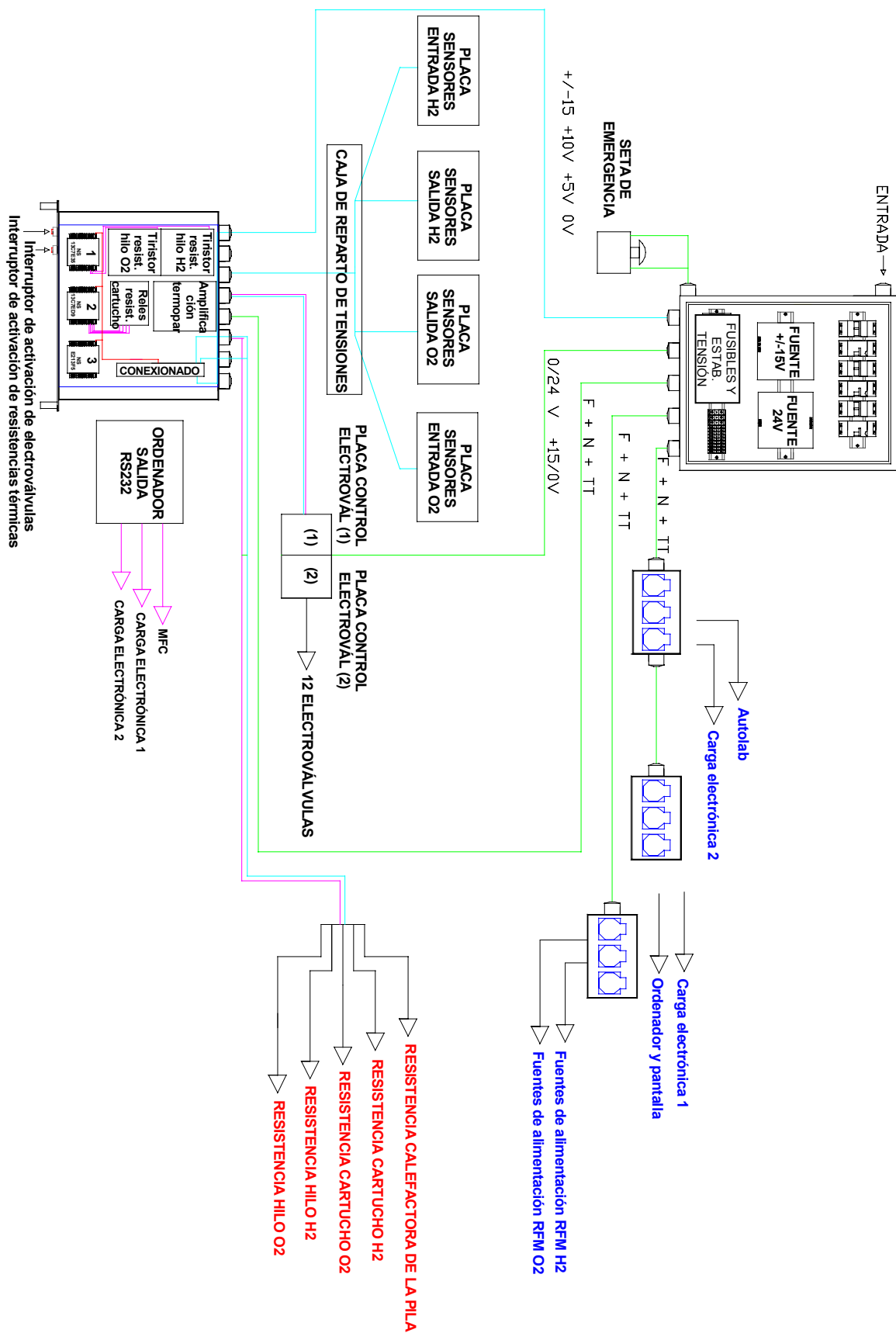


Figura 3.12 Esquema global del circuito de control y suministro eléctrico

En cuanto a la tarjeta de adquisición de datos, se trata de una tarjeta semiprofesional *National Instrument NI USB-6008* con 8 entradas analógicas, 2 salidas analógicas y 12 E/S digitales. Para satisfacer todas las necesidades, se han utilizado 3 unidades para la medida y control de la totalidad de las señales. La distribución de las mismas puede verse en la Figura 3.13.

Las E/S digitales se han utilizado para el control de las electroválvulas y los relés de potencia de las resistencias de cartucho ubicadas en los borboteadores. Las entradas analógicas se han dedicado a las lecturas de los sensores, mientras que las salidas se utilizan para la regulación de las resistencias de hilo.

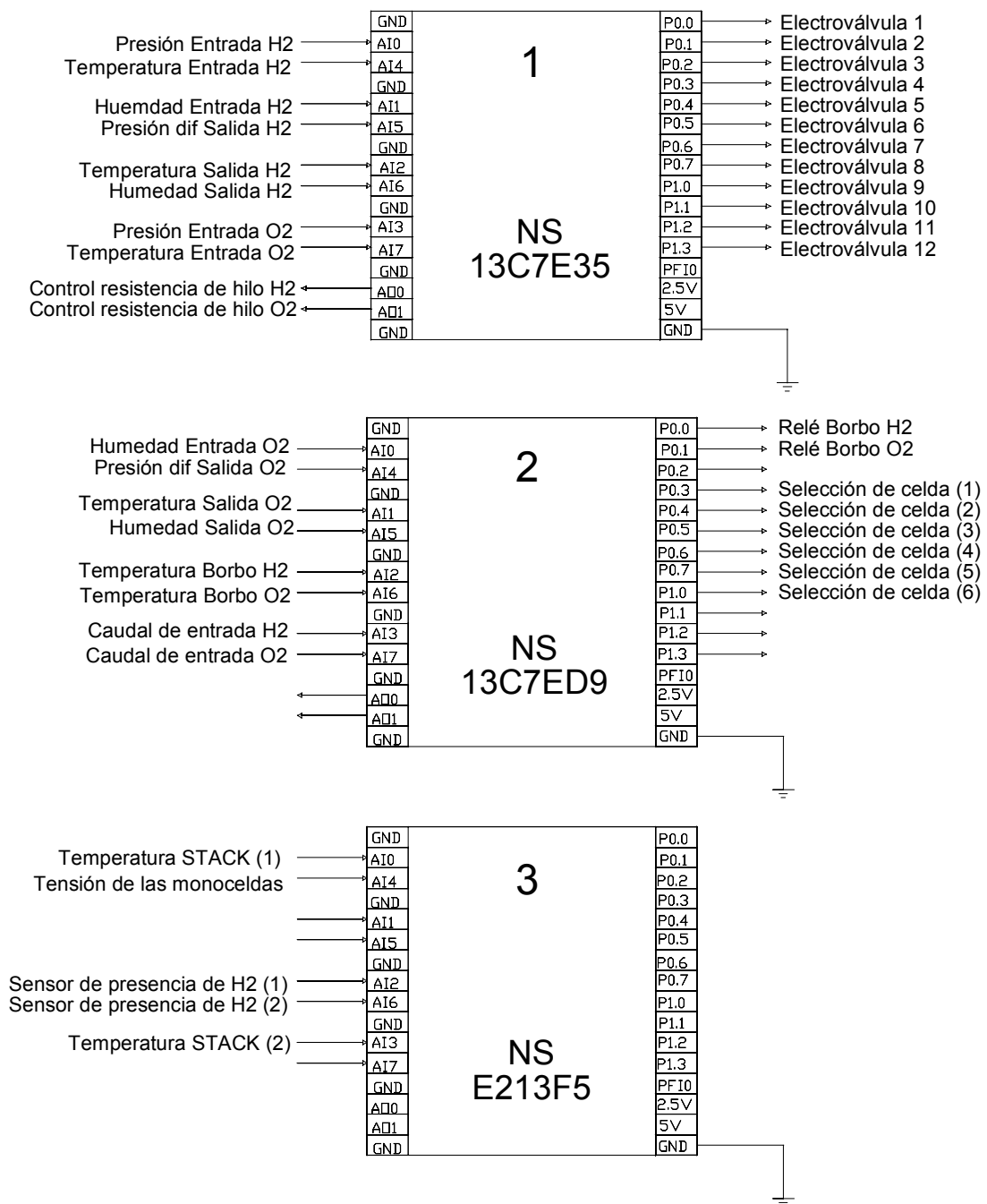


Figura 3.13 Conexiones de las tarjetas de adquisición de datos

### Cuadro eléctrico

Para garantizar la independencia total del banco de ensayos, éste incorpora un cuadro eléctrico encargado de suministrar la tensión requerida a todos los componentes, e incluye los elementos de protección correspondientes, interruptores diferenciales y magnetotérmicos. El suministro eléctrico del cuadro es directo de la red a 220 V en corriente alterna. Como se ha indicado, los elementos que deben ser alimentados requieren diferentes tensiones. Por lo tanto, se han incorporado dos fuentes de alimentación de  $\pm 15$  V y 24 V, así como estabilizadores de tensión a  $\pm 15$  V, +10 V, +5 V, 0 V. Un esquema básico del suministro que dispensa el cuadro eléctrico a los componentes puede verse en la Figura 3.14.

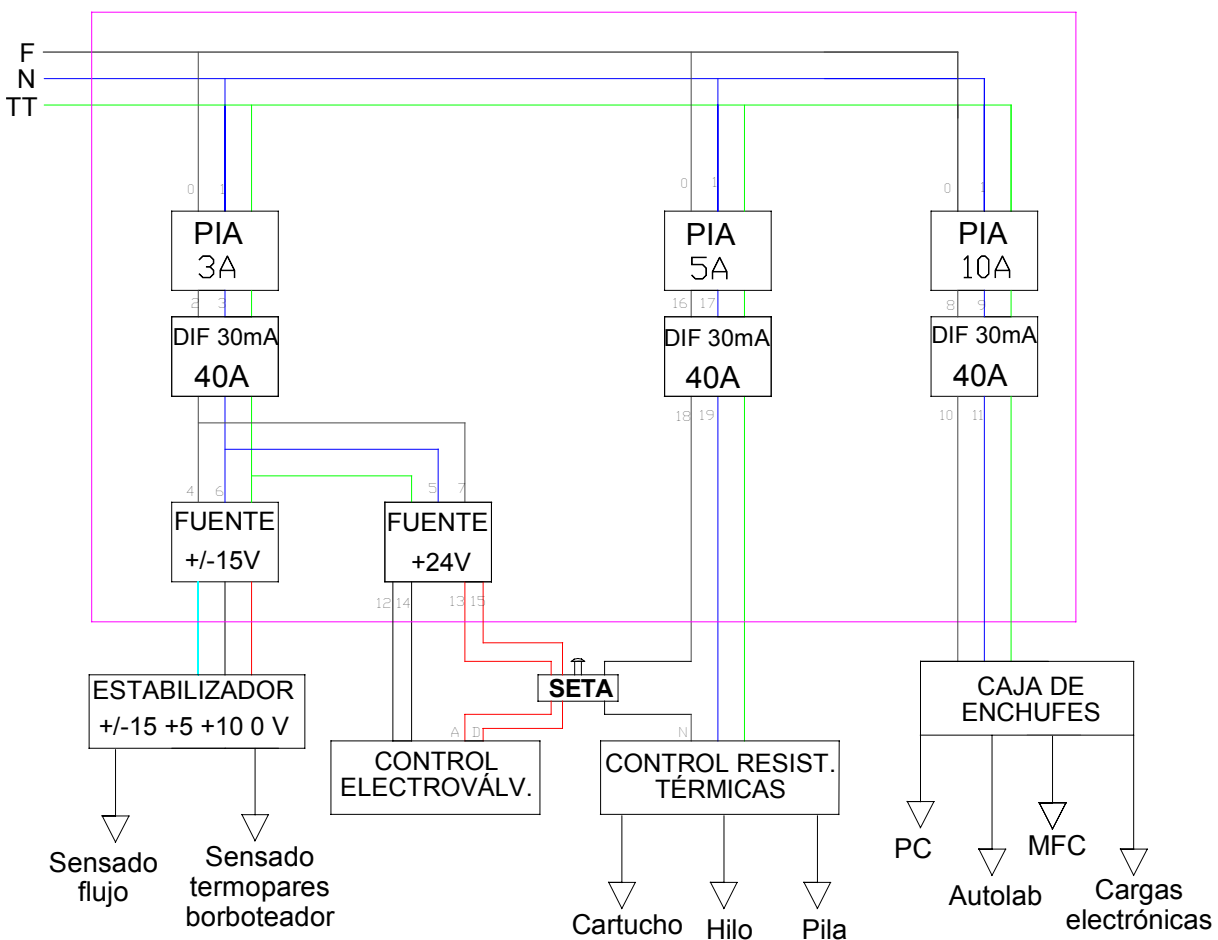


Figura 3.14 Esquema básico del cuadro eléctrico y su suministro

### Software Labview

La automatización final del banco se ha realizado mediante el software comercial Labview. Este sistema permite controlar la operatividad de las electroválvulas, los medidores, las resistencias, las cargas electrónicas, los controladores de flujo másico, e incluso permite programar tanto en línea como en bloques cerrados. Esta funcionalidad es muy importante a la hora de establecer



los protocolos de trabajo en las diferentes fases de la pila: acondicionamiento, arranque, obtención de las curvas de polarización, funcionamiento estacionario y parada.

### **Válvulas solenoides**

Los circuitos de gases poseen doce electroválvulas *Lucifer serie 121 y 122*, actuadas a 24 V para controlar en todo momento la circulación de gases. Son válvulas de accionamiento “todo o nada”, unas con configuración normalmente abierta (NA) y otras normalmente cerradas (NC), siguiendo criterios de seguridad que se comentarán más adelante. Las ubicadas al final de cada una de las líneas se utilizan para realizar los purgados de la pila durante su funcionamiento.

### **Válvula de bola manual**

Delante de los controladores de flujo másico se han colocado válvulas de bola manuales de corte. Estas válvulas tienen la función de cortar o abrir el circuito de gases que se vaya a utilizar o, en caso de fallo de las electroválvulas, cortar el suministro totalmente. Además de tratarse de un elemento regulador, sirven de instrumento protector, al actuar como medida de seguridad de corte en caso necesario.

En el banco se han empleado válvulas de bola *de acero inoxidable Hoke OD 1/4"* con una presión máxima de trabajo de 414 bares.

### **Reguladores de contrapresión manual**

Su función es modificar la presión existente aguas arriba en cada una de las líneas. Estos reguladores controlan la presión compensando la fuerza ajustable del muelle contra la fuerza de la presión de entrada. La fuerza del muelle se ajusta girando el mando, el cual estabiliza la presión de salida al valor deseado. Cuando la fuerza generada por la presión de entrada supera la fuerza del muelle, el regulador abre hasta que ambas (la fuerza del muelle y la presión del gas a la entrada) están compensadas de nuevo.

Se sitúa un regulador manual de contrapresión de la serie *BP-3* en cada circuito de gases, concretamente detrás de los rotámetros que se encuentran tras los condensadores. Su función es modificar la presión existente aguas arriba en cada una de las líneas.

### **Cargas electrónicas**

Las cargas electrónicas permiten aplicar diferentes estados de carga eléctrica a las pilas para su caracterización, así como proveer de diversos sistemas de seguridad durante el funcionamiento. Por ejemplo, la carga puede ser limitada en tensión, corriente o potencia para que no exceda de un valor o se desconecte. Estos parámetros pueden ser controlados manualmente en la carga o a través de pautas implementadas mediante de algoritmos en el software de control.

La instalación posee dos cargas electrónicas *Itech DC Electronics Load* de distinta potencia: *IT8512C* y *IT8514F*. Los rangos de operación pueden verse en la Tabla 3.8.

	Tensión [V]	Corriente [A]	Potencia [W]	Precisión Tensión [V]	Precisión Corriente [A]
IT8512C	0-120	0-60	0-300	0.02% + 0.02%FS	0.1% + 0.2%FS
IT8514F	0-60	0-240	0-1200	0.02% + 0.025%FS	0.1% + 0.1%FS

**Tabla 3.8 Características de las cargas electrónicas ITECH IT8512C y ITECH IT8514F**

Ambas cargas están conectadas al ordenador mediante conexión RS232, y su control se implementa a través de un programa en *Labview*. Las dos permiten la operación a resistencia constante, a tensión constante, a corriente constante, o manteniendo un mismo valor de potencia demandada, según se desee.

En un futuro se pretende adquirir otra carga electrónica de mayor rango de operación para poder abarcar totalmente el intervalo de potencia eléctrica de las pilas PEM para la cual está diseñada la instalación.

### 3.2.8. Sistema de seguridad

El funcionamiento seguro de una pila de combustible requiere ser conscientes de los posibles peligros potenciales que conlleva y, por tanto, incluir sistemas y procedimientos de actuación para evitar que se den esas condiciones. La prevención es un factor clave, al igual que una actuación rápida y eficaz para paliar los daños y posibles consecuencias en caso de emergencia. El uso de hidrógeno como reactivo exige tener especial cuidado en su manejo. El límite inferior de inflamabilidad (LII) en aire es de 4.1% en volumen, lo que significa que incluso con cantidades muy pequeñas procedentes de una fuga podría producirse la ignición.

En este apartado, se detallarán los sistemas y procedimientos diseñados para evitar los riesgos y sufragar los posibles accidentes derivados del uso de hidrógeno y la operatividad del sistema.

#### **Válvula antirretorno**

Estos elementos están situados en varios puntos de los circuitos de gases para evitar que, por problemas de sobrepresión, los gases vuelvan hacia atrás en una línea determinada. Las primeras se encuentran situadas en las líneas de los gases reactantes evitando que éstos regresen hacia los MFC provocando daños en dichos equipos. La válvula instalada como protección de los controladores de flujo másico es un modelo *Hoke OD 1/4"* de acero inoxidable.

También se han colocado sendas válvulas antirretorno a la salida de los tanques de humidificación. El objetivo es evitar que, en los casos en los que se realiza el by-pass del gas

para no ser humidificado, éste pueda retroceder y entrar al tanque. En este caso se trata de válvulas de retención *ICV OD 1/4"* también de acero inoxidable.

### ***Interruptor de emergencia***

También conocido como "seta", es un dispositivo de corte manual del suministro eléctrico en caso de ocurrir un fallo y/o emergencia. Se encuentra ubicado en la parte derecha de la mesa de trabajo, fácilmente accesible. Como puede verse en la Figura 3.14, el interruptor de emergencia está conectado directamente al suministro eléctrico de las resistencias calefactoras y las electroválvulas. En el momento que se pulsa la seta de emergencia, ésta corta el suministro de energía de dichos elementos dejando las electroválvulas en sus posiciones originales, de forma que se interrumpe el suministro de gases reactantes y se activa el sistema de purgado con nitrógeno en la zona anódica. Las electroválvulas pertenecientes a la línea de oxígeno (E1, E2, E3, E4 y E5) operan en vacío en modo normalmente cerrado impidiendo la circulación del oxígeno. Las dos primeras electroválvulas de la línea de hidrógeno (E7 y E8) también están normalmente cerradas bloqueando la circulación del hidrógeno. La electroválvula de la línea de purga (E6), así como el resto de electroválvulas de la línea de hidrógeno (E9, E10, E11 y E12) operan en modo normalmente abierto permitiendo la entrada y salida del nitrógeno al circuito en la línea. De esta manera se garantiza poder parar manualmente y por completo el banco de ensayos en un tiempo mínimo, en caso de que ocurra algún fallo y los sistemas de protección automática no actúen.

En un futuro inmediato, se montará una válvula eléctrica en la línea de hidrógeno justo en la caseta de gases. Así, al detectarse una fuga en el banco el detector podrá mandar una señal eléctrica a la misma para que, de forma instantánea, interrumpa la salida de gases del sistema de suministro.

### ***Circuito de nitrógeno***

Como ya se ha mencionado, el circuito diseñado para el nitrógeno es independiente de las líneas de oxígeno e hidrógeno, ya que se trata de un circuito que se utiliza en momentos puntuales de limpieza de las líneas o en caso de emergencia. La activación de dicho circuito puede hacerse:

- de forma manual, a través del accionamiento de la seta de emergencia en casos de fallo o peligro, o del bloque de control de purgado del software para la limpieza de la línea, o
- automáticamente, a través del control por ordenador si se sobrepasan los límites de presión (en la línea) o temperatura (en la pila, en los gases o en el borboteador) impuestos en el propio programa de control.

El nitrógeno, al igual que el resto de gases, se encuentra almacenado en botellas a presión. Después de atravesar las dos etapas de reducción de presión, se sitúa la electroválvula E1 que controla la apertura o cierre de la línea. Posteriormente, y antes de su unión con la línea de

hidrógeno mediante una conexión triple se ha colocado una válvula de retención para impedir la circulación de hidrógeno hacia el tanque de nitrógeno (Figura 3.5).

### **Detección de fugas de hidrógeno**

La prevención para evitar accidentes debidos a la ignición entre el hidrógeno y el aire ambiental se basa en una rápida y precisa detección de las posibles fugas de gas. Para conseguir este objetivo se ha colocado un sensor de detección de hidrógeno *Figaro TGS821*. Su principio de funcionamiento se basa en un material semiconductor, el cual tiene una baja conductividad en el aire pero que aumenta proporcionalmente a la concentración de hidrógeno. Mediante un sencillo circuito eléctrico es capaz de convertir la señal de conductividad en un valor de concentración de gas en función de la temperatura y humedad en el ambiente. El sensor activa una alarma audible cuando se rebasa el umbral de fuga impuesto (por ejemplo a 180 ppm). De esta forma, se establece un margen de seguridad muy amplio, ya que se trata de un 225% inferior al valor del LLI del hidrógeno. El sensor se ha instalado en la parte superior del banco de ensayos para mejorar su efectividad, ya que la densidad del hidrógeno ( $0.0813 \text{ kg/m}^3$ ) es muy inferior a la del aire ( $1.184 \text{ kg/m}^3$ ) y asciende con gran rapidez. Además, ubicado en esta zona es capaz de detectar tanto las fugas procedentes del armario posterior donde se alberga la instrumentación, como de la mesa de trabajo donde se colocan las pilas para ser ensayadas.

Además, el laboratorio dispone de un instrumento de detección portátil *Dräger Pac II* como complemento de seguridad. De esta manera pueden localizarse zonas puntuales de escape de forma manual. Este dispositivo posee un rango de medida de 0 a 2000 ppm de  $\text{H}_2$  con una resolución de 1 ppm. El umbral de aviso audible se encuentra programado a 150 ppm.

### **Sistema de extracción de gases**

El laboratorio cuenta en sus instalaciones con sistemas comerciales de extractores de gases inducidos por ventiladores axiales. La potencia de absorción de los mismos se regula mediante variadores de frecuencia. El banco de ensayos se ha ubicado en las proximidades de una estas salidas para poder colocar el tubo flexible en la parte superior de la mesa de trabajo en los momentos de operatividad del banco.

Con estas dos instalaciones, ha sido posible desarrollar los diferentes experimentos de la tesis con el grado de confianza y seguridad requeridos al emplear hidrógeno como gas combustible. Sin embargo, ha sido necesario también realizar los diseños específicos de los diferentes prototipos de pilas adaptados al tipo de estudio en particular que se desee realizar. Estos aspectos son recogidos en los capítulos siguientes.

### **3.3. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] F. Incropera, D. De Witt, Fundamentos de transferencia de calor, Pearson, 1999.



## VISUALIZACIÓN DIRECTA DE LA GENERACIÓN Y CIRCULACIÓN DEL AGUA

---

Mediante el estudio que se describe en este capítulo, se pretende conocer mejor algunos aspectos de la formación y la gestión del agua en las pilas de combustible de tipo PEM. Para ello, se han diseñado y fabricado dos monoceldas con un área activa de  $49 \text{ cm}^2$  y diferentes geometrías de canal. Una de las monoceldas posee geometría de serpentín-paralelo y la otra geometría en cascada, y ambas se han mecanizado en un material transparente. Los experimentos consisten en la adquisición de imágenes mediante una cámara CCD, junto con la medida de la pérdida de carga que se produce en las celdas en cada una de las situaciones.

### 4.1. INTRODUCCIÓN

La gestión del agua es uno de los puntos más importantes en las pilas de combustible, tal y como se ha discutido en el capítulo 2, y por ello se han realizado gran cantidad de estudios en este campo. Desde el punto de vista experimental, se han aplicado una gran variedad de técnicas para conocer el comportamiento del agua en el interior de las celdas, como la resonancia magnética nuclear, radiografía por neutrones o la visualización directa a través de celdas transparentes. Muchos de los estudios previos, basados en visualizaciones directas, han analizado los efectos que producen los distintos tipos de capas difusoras sobre la generación de agua en el cátodo utilizando geometrías paralelas o en serpentín en las placas bipolares. Un estudio reciente ha comparado diferentes tipos de GDL comerciales en una pila con una geometría de flujo de serpentín simple y utilizando condiciones realistas [1]. Aunque los resultados obtenidos para la formación de agua y su transporte a partir de la utilización de placas bipolares transparentes no conductoras tienen ciertas limitaciones debido a la distorsión del perfil de temperaturas y la distribución de corriente, esta técnica puede utilizarse en celdas de baja densidad de corrientes con resultados fiables.

El objetivo del estudio que se presenta en este capítulo es el de analizar la influencia de dos geometrías de flujo empleadas en la distribución de gases en pilas de tipo PEM en la formación y manejo del agua.

#### 4.1.1. Fenómenos de transporte de agua en una pila PEM

Una monocelda está constituida, como ya se ha visto, por diversos componentes, como son la membrana, las capas catalíticas, capas difusoras y placas bipolares, los cuales intervienen directamente en el transporte de masa a través de la celda. Cuando la pila funciona a altas densidades de corriente, la generación de agua por reacción química en el cátodo es suficiente para mantener los niveles de hidratación adecuados. Por el contrario, durante las fases de acondicionamiento y cuando se trabaja en un régimen de bajas densidades de corriente, se necesita humidificar los gases reactantes. Sin embargo, la única vía de extracción del exceso de agua (en forma de vapor o líquida) es a través de las corrientes de gases en exceso. En estos últimos casos, la efectividad del drenaje depende de las condiciones de presión, temperatura y flujo de gas a las que se lleve a cabo, ya que estos parámetros determinan las condiciones de saturación de las corrientes gaseosas y su poder de arrastre.

Una vez que el agua se encuentra en el interior de la pila, existen diferentes fenómenos de transporte a través de cada uno de los elementos que la componen, según las características físico-químicas que poseen. En la Figura 4.1 se muestran los principales fenómenos que rigen los movimientos de agua a través de una celda.

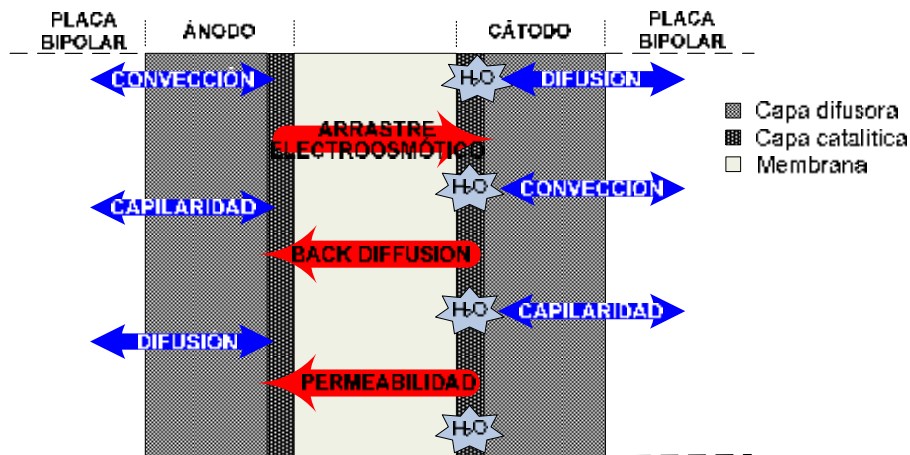


Figura 4.1 Fenómenos de transferencia de agua en una celda

#### Transporte de agua en las capas difusora y catalítica

En la capa difusora y catalítica, el transporte de agua se realiza tanto por difusión como por convección a través de los poros del material. En el caso de agua en forma de vapor prevalecen los fenómenos de difusión. Sin embargo, cuando los gases se encuentran saturados y parte del agua ha condensado o por las condiciones de operación existen las dos fases a la vez, los



procesos convectivos y debidos a la tensión superficial o la capilaridad son los que provocan el arrastre del agua líquida, los cuales vienen dados por la Ley de Darcy y la Ley de Jurin, respectivamente [2].

En el caso difusivo (para vapor de agua o gases reactantes en general), los fenómenos de transporte en un medio poroso se rigen por difusión ordinaria o por la denominada difusión de Knudsen, en dependencia de la relación entre el tamaño de las moléculas transportadas y el de los poros que atraviesan. En el caso de difusión ordinaria, la cual suele darse principalmente en capas difusoras con diámetros de poros grandes, la Ley de Fick (Ec. 4.1) se puede utilizar para describir el movimiento molecular debido a los gradientes de concentración,

$$J_{dif,GDL} = D_{GDL} \cdot \varepsilon \cdot \frac{\Delta C_{GDL}}{\delta_{GDL}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde  $J_{dif,GDL}$  es la cantidad de agua por unidad de tiempo [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ],  $D_{GDL}$  es el coeficiente efectivo de difusión a través de la capa difusora [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $\varepsilon$  la porosidad,  $\Delta C_{GDL}$  la diferencia de concentración de agua vapor a ambos lados de la tela ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), y  $\delta_m$  el espesor de la capa [2].

En el caso de difusión de Knudsen, el tamaño de los poros es de orden similar a la trayectoria media libre de la molécula en difusión. Si el radio del poro es muy pequeño, las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro y no entre las propias moléculas. Es por ello que en la difusividad de Knudsen se tiene en cuenta el tamaño del poro a través del coeficiente efectivo de difusión,

$$D_{GDL} = \frac{d_{poro}}{3} \left( \frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot PM_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 4.2}$$

siendo  $PM$  el peso molecular del agua y  $d_{poro}$  el diámetro de los poros del material [2]. Ye et al. [3] observaron que el movimiento del agua en todo el cátodo estaba controlado por el transporte en la capa catalítica, donde prealecía especialmente la difusión de Knudsen, aunque también existía difusión molecular. En la capa difusora, con tamaños de poro pequeños, o en la capa microporosa (MPL) la difusión de Knudsen también prevalece sobre la difusión ordinaria.

Por otro lado, el transporte de agua líquida por convección se rige por la Ley de Darcy, dominada por los gradientes de presión, la cual puede enunciarse como aparece en la Ec. 4.3,

$$V_{convec,GDL} = \frac{k_{GDL}}{\mu} \frac{\Delta P}{\delta_{GDL}} \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde  $V_{convec,GDL}$  es la velocidad de agua [ $\text{m}/\text{s}$ ],  $k_{GDL}$  es el coeficiente de permeabilidad del la capa difusora [ $\text{m}^2$ ],  $\Delta P$  el gradiente de presión [ $\text{Pa}$ ],  $\mu$  la viscosidad dinámica [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ] y  $\delta_m$  el espesor de la capa [ $\text{m}$ ]. Nuevamente, el valor de la constante de permeabilidad depende de la

porosidad del medio [2]. Además, como ya se ha comentado, generalmente en las capas catalítica y difusora coexiste agua en forma de vapor y líquido. La permeabilidad es un factor dependiente de la saturación del medio, por tanto cuando el medio no está saturado debe ser corregido mediante la expresión Ec. 4.4,

$$k_{GDL} = k_{sat} \cdot S^m \quad \text{Ec. 4.4}$$

siendo  $k_{sat}$  el coeficiente de permeabilidad en condiciones de saturación,  $S$  el nivel de saturación y  $m$  un factor experimental, cuyo valor es aproximadamente 3 [4]. Asimismo, la fase líquida también sufre fenómenos de capilaridad a través de los poros. La presión de capilaridad (presión del líquido menos la presión del gas) está relacionada conceptualmente también con los fenómenos anteriores de porosidad del medio y su saturación. La Ley de Jurin rige el fenómeno de capilaridad y puede expresarse como se muestra en la Ec. 4.5,

$$P_{cap} = h_{cap} \cdot \rho \cdot g = \frac{2 \cdot \tau \cdot \cos \theta}{r_{poro}} \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde  $P_{cap}$  es la presión de capilaridad,  $h_{cap}$  la altura recorrida por el agua líquida a través del canal,  $\tau$  la tensión superficial,  $\theta$  el ángulo de contacto,  $\rho$  la densidad y  $r_{poro}$  el radio de los poros [4].

### **Transporte de agua a través de la membrana**

Los fenómenos de transporte de agua no son relevantes únicamente en las capas difusoras y catalíticas. Como se puede ver en la Figura 4.1, el agua también se transporta a través de la membrana polimérica, y es en esta zona donde se producen los movimientos más críticos para el balance global de agua en la pila.

El arrastre electroosmótico se produce a través de la membrana y está asociado a la conducción protónica desde el ánodo hasta el cátodo. Este movimiento protónico provoca el arrastre de las moléculas de agua que forman los cluster hidrófilos en el polímero. Por tanto, la cantidad de agua que se transporta por el arrastre electroosmótico es proporcional al flujo de protones que viajan, o lo que es lo mismo, a la intensidad de corriente, siendo mayor el arrastre cuantos más protones circulen, es decir, cuanta mayor intensidad de corriente haya, como puede verse en la Ec. 4.6.

$$N_{H_2O,electrosmot} = n_d \frac{i}{F} \quad \text{Ec. 4.6}$$

El coeficiente de arrastre electroosmótico,  $n_d(\lambda_m, T)$ , es una constante de proporcionalidad que hace referencia al número de moléculas de agua arrastradas por cada protón. Es función de la temperatura y de la cantidad de agua presente en la membrana,  $\lambda_m$ ,

$$\lambda_m = \frac{N_{H_2O}}{N_{HSO_3^-}} \quad \text{Ec. 4.7}$$

siendo  $N_{H_2O}$  el número de moléculas de agua y  $N_{HSO_3^-}$  el número de moléculas de grupos sulfónicos [5].

$n_d$ [ $N_{H_2O}/N_{H^+}$ ]	$\lambda_m$ [ $N_{H_2O}/N_{HSO_3^-}$ ]	T [°C]	Técnica de medida	Referencia bibliográfica
1.4 0	5-14 saturado <1.5	25	Celda de concentración	Fuller <i>et al.</i> [6]
1	1.4-14 saturado	30	Potencial electrostático	Zawodzinski <i>et al.</i> [7]
0.9 2.5	parcialmente hidratada saturada	27	Capilaridad	Zawodzinski <i>et al.</i> [8]
1.7 2.5	13	22 79	Resonancia magnética nuclear	Ise <i>et al.</i> [9]
2.6	saturada		Capilaridad	Xie <i>et al.</i> [10]
1.9 5.1	22	19 130	Bombeo de hidrógeno	Ren <i>et al.</i> [11]
2.1 3.4	22.5	20 90	Bombeo de hidrógeno	Luo <i>et al.</i> [12]
0.35-0.75 0.75	1.7-4.5 >4.5	80	Bombeo de hidrógeno	Blaff <i>et al.</i> [13]
0.42-0.62 0.62	1.8-4.6 >4.6	95		
1.7 2.8	12.4 22	25	Capilaridad	Meier <i>et al.</i> [14]
1.8 6.4	16.8	20 85	Bombeo de hidrógeno	Ge <i>et al.</i> [15]
0.35 1	2 8	80		

**Tabla 4.1 Valores del coeficiente de arrastre electroosmótico en función del contenido de agua de la membrana y la temperatura**

El valor asociado al coeficiente de arrastre electroosmótico en membranas de Nafion ha sido estudiado por varios autores empleando diferentes técnicas. Se puede concluir que los valores de la constante  $\lambda_m$  dependen de las condiciones de ensayo. Un resumen de dichos estudios se presenta en la Tabla 4.1. De forma generalizada puede verse que, para una temperatura en

concreto, conforme se incrementa el contenido de agua de la membrana, aumenta linealmente el coeficiente de arrastre electrosmótico. Por otro lado, para un contenido fijo de agua en la membrana, a medida que aumenta la temperatura, también lo hace el valor de  $n_d$ .

El fenómeno denominado como “back diffusion” hace referencia al transporte de agua que tiene lugar por difusión desde el cátodo hasta el ánodo debido a la diferencia de concentración que existen a ambos lados de la membrana, y puede expresarse como se muestra en la Ec. 4.8, expresión derivada de las leyes de difusión o de Fick (Ec. 4.1),

$$N_{H_2O,back-diff} = D_i \frac{\Delta c_m}{\delta_m} \quad \text{Ec. 4.8}$$

siendo  $D_i$  el coeficiente de difusión, el cual depende del contenido de agua en la membrana y la temperatura,  $\Delta c_m$  el gradiente de concentraciones que existe entre el ánodo y el cátodo y  $\delta_m$  el espesor de la membrana [5]. Al igual que sucedía con el coeficiente de arrastre electrosmótico, el coeficiente de difusión también se determina experimentalmente. Ge *et al.* [16] proponen correlaciones distintas según la temperatura y la actividad del agua ( $a_w$ ), como puede verse en las Ecs. 4.9 y 4.10.

$$D_i = a_w \cdot (0.0543 + 0.00336 \cdot \lambda) \cdot \exp \left[ 2416 \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ con } \lambda > \lambda_{323} \text{ a } 323\text{K} \quad \text{Ec. 4.9}$$

$$D_i = a_w \cdot (0.0771 + 0.00259 \cdot \lambda) \cdot \exp \left[ 2416 \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ con } \lambda > \lambda_{353} \text{ a } 353\text{K} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Por otro lado, la permeabilidad aparece también como un fenómeno de transporte que se produce en el mismo sentido que la “back diffusion”. Sin embargo, en este caso, se trata de un proceso convectivo dominado por los gradientes de presión existentes a ambos lados de la membrana (basado en la Ley de Darcy), ya que, generalmente, existe mayor presión en el cátodo que en el ánodo. Siendo  $k_m$  el coeficiente hidráulico de permeabilidad, el cual depende del contenido de agua de la membrana,  $\Delta P$  el gradiente de presión entre ánodo y cátodo y  $\delta_m$  el espesor de la membrana, este proceso puede estimarse por la Ec. 4.11 [5].

$$N_{H_2O,permeab} = k_m \frac{\Delta P}{\delta_m} \quad \text{Ec. 4.11}$$

Generalmente, los valores para  $k_m$  se determinan mediante correlaciones empíricas. Un ejemplo, es la obtenida por Meier *et al.* [14], la cual puede verse en la Ec. 4.12.

$$k_m = 10^{-20} \cdot (0.38 + 0.04 \cdot \lambda_m + 0.014 \cdot \lambda_m^2) \quad \text{Ec. 4.12}$$

#### 4.1.2. Métodos experimentales de estudio del agua en el interior de la pila

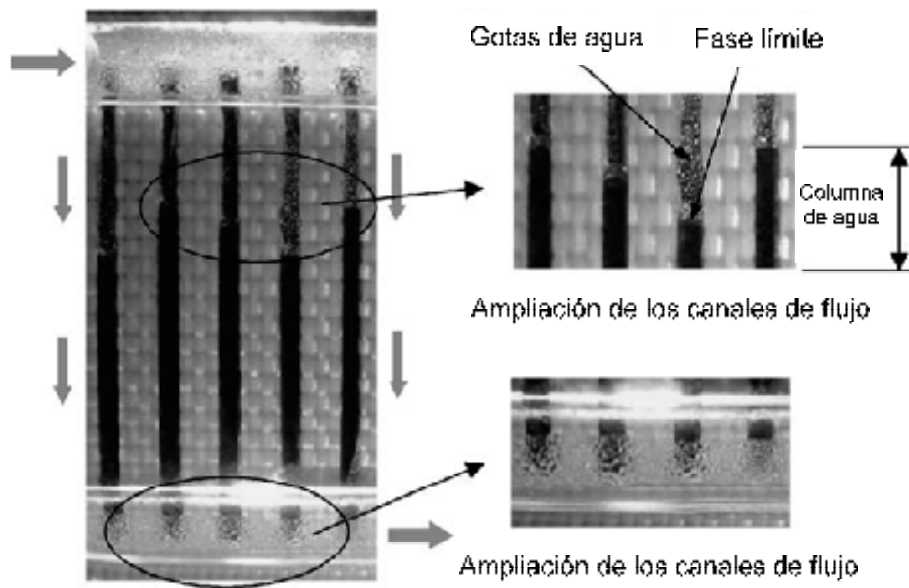
##### **Métodos ópticos de visualización directa**

Los métodos ópticos se utilizan para la realización de visualizaciones directas dentro de la pila y, para ello, requieren de placas bipolares transparentes que permitan la adquisición de imágenes de los procesos en el interior de la celda. La gran ventaja que aportan estas técnicas es la obtención de información temporal y espacial de alta resolución, sobre todo en los canales de flujo. Sin embargo, su aplicación en los poros de la capa difusora o catalítica está más limitada debido a la opacidad del medio. A pesar de ello, también se pueden sacar conclusiones de lo que sucede en la superficie de estas capas.

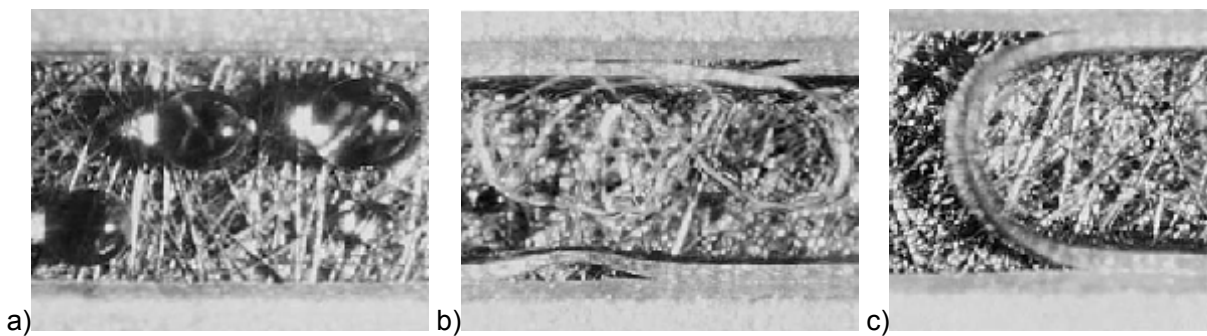
Las técnicas de visualización directa se utilizan sobre todo para obtener información sobre la formación de las gotas a la salida de los poros de la capa difusora, su crecimiento y movimiento a través de los canales de flujo. Debido a las limitaciones impuestas por la naturaleza reflectante de la capa difusora y la escasa percepción de profundidad desde la superficie de la capa hasta la placa transparente, la información que se obtiene mediante estas técnicas es principalmente cualitativa y no cuantitativa del agua que circula. A pesar de todo, son técnicas ampliamente utilizadas, ya que aportan información muy útil para estudiar el comportamiento del agua en el interior de la pila *in situ*, sobre todo en lo relativo a los fenómenos de encharcamiento en el cátodo. Las principales técnicas ópticas se basan en el uso de cámaras y videocámaras de alta velocidad [17; 18], cámaras de CCD [19], sistemas de infrarrojos [20] o microscopía [21].

Tüber *et al.* [18] realizaron estudios sobre la acumulación de agua en los canales del cátodo de una pila en funcionamiento observando los efectos de la temperatura, la estequiometría y la humedad del aire para diferentes condiciones de operación. También observaron la influencia de la naturaleza de las capas difusoras (más o menos higroscópicas) sobre el transporte de agua. Liu *et al.* [22] también centraron su investigación en el cátodo, estudiando los fenómenos de encharcamiento y la existencia de flujos bifásicos en los canales de las placas bipolares. Para ello emplearon tres geometrías de flujo distintas (paralela, cascada e interdigitada) sobre las que vieron la influencia de la temperatura, el tiempo de operación y el flujo de gas en la acumulación de agua en los canales. Los experimentos mostraron cómo una excesiva acumulación de agua en el cátodo puede reducir el rendimiento de la pila, debido al empeoramiento del transporte de reactantes hasta los puntos activos. Un ejemplo de los resultados obtenidos puede verse en la Figura 4.2.

Más centrado en la capa difusora, Yang *et al.* [17] y Zhang *et al.* [23] estudiaron visualmente los mecanismos transporte de agua líquida en la superficie de telas carbonosas, así como la generación de gotas, su colapso y arrastre por el flujo gaseoso. Los resultados mostraban los cambios que sufría la fase líquida debido a las inestabilidades que se producen a la salida de la tela difusora hacia los canales, como puede verse en la Figura 4.3.



**Figura 4.2 Encharcamiento del cátodo en una geometría de flujo en paralelo [22]**



**Figura 4.3 Distribución de agua líquida sobre la capa difusora: a) Gotas emergentes, b) Lámina de flujo anular y adición de gotas emergentes, c) Flujo tapón (slug flow) [23]**

Lo más habitual es que la MEA se coloque entre dos placas transparentes, con colectores electrónicos entre ambas debido a que normalmente los materiales utilizados para las placas bipolares no son conductores, y en algunos casos, con sistemas de gestión térmica. Según lo que se pretende estudiar, cada diseño es específico, al igual que el uso de materiales para las placas transparentes o los colectores. Entre los diferentes tipos de materiales utilizados como placas bipolares descritos en la literatura se incluyen plexiglás [18], policarbonatos [17; 24], acrílicos [19], cristales [21], o seleniuro de zinc [20], entre otros. Lo mismo ocurre con los materiales utilizados para los colectores de corriente, entre los que se encuentran el cobre [19] o metales recubiertos de oro [17; 21]. Mediante este tipo de visualizaciones *in situ*, se ha estudiado y caracterizado la generación y transporte de agua en diversos tipos de geometrías de flujo con distintas dimensiones, serpentín único, múltiple, canales rectos simples y en paralelo y cascada, entre otros [17; 18; 19; 20; 21; 22; 23].

**Otros métodos de estudio**

Otros métodos utilizados para el análisis son los que se presentan a continuación.

La resonancia magnética nuclear (NMR según las siglas en inglés) es un método que permite la visualización de agua líquida. Junto con los métodos ópticos directos, son los únicos que permiten visualizar y estudiar el agua líquida, ya que el resto no diferencian entre las distintas fases. Sin embargo, a diferencia de los métodos ópticos directos, pueden obtenerse imágenes en 3 dimensiones y pueden emplearse en materiales opacos. Esta técnica se emplea sobre todo para el análisis del contenido de agua en la membrana [25; 26] y los canales de flujo [27]. En concreto, es la única técnica de visualización capaz de obtener imágenes del transporte de agua en la membrana durante el funcionamiento de ésta en una pila de combustible. Sin embargo, la visualización del agua en la capa difusora es más compleja debido a la aparición de fenómenos electromagnéticos inducidos, al ser la tela difusora un medio conductor. Para la aplicación de la NMR es necesario evitar el uso de materiales ferromagnéticos o conductores, lo que supone un reto en la elección de los materiales adecuados para los ensayos. Por otro lado, tiene como desventaja que se trata de una técnica con una limitada resolución espacial y temporal [28].

La radiación con haz de electrones es una técnica no invasiva, aunque cara, que permite la detección del agua en el interior de la pila, ya que, por la naturaleza de los electrones, el agua es el único compuesto de la pila que puede detectar. Sin embargo, no es posible discriminar la fase en la que se encuentra. Otra limitación, es que se trata de una técnica en dos dimensiones por lo que no permite realizar estudios diferenciando entre capas superpuestas [28]. A pesar de estas limitaciones se trata de una técnica muy útil para detectar acumulaciones de agua en determinadas zonas de las capas difusoras o canales, tanto del ánodo como del cátodo [29; 30], y observar las variaciones en la distribución del agua en diferentes condiciones de operación [31; 32]. Indirectamente, permite conocer los puntos de mayor generación de corriente eléctrica y ver su distribución [33].

La radiografía por rayos X es una técnica muy utilizada sobre todo en el área médica, aunque en los últimos años también se ha aplicado para la visualización del agua en pilas de combustible sobre todo a nivel micrométrico. En su variante tomográfica, se trata de una técnica tridimensional en la cual el material se expone a un haz de rayos X y la señal devuelta por el material se recoge mediante mapas de absorción en 3D. Esta técnica destaca por su alta resolución espacial, sobre todo si se utilizan radiaciones de sincrotrón, tal y como demostraron Sasabe *et al.* [34] con medidas en torno a 0.5  $\mu\text{m}$ , y una no menos importante resolución temporal. Sin embargo, no se ha logrado alcanzar de forma simultánea altas resoluciones espaciales y temporales, convirtiéndose en uno de los retos actuales para los investigadores, ya que esto posibilitaría visualizar la rápida evolución de gotas líquidas de agua a través de la capa difusora [28]. Otro reto que debe superar esta técnica es lograr un mayor contraste entre el agua

y los materiales de la pila para lograr mejores imágenes. Hasta ahora esta técnica se ha utilizado para visualizar el agua saturada dentro de la pila, tanto su distribución como la acumulación [35; 36]. Por ejemplo, Sasabe *et al.* [34] emplearon la radiografía de rayos X para investigar la distribución del agua durante el funcionamiento de la pila, realizando capturas de imágenes tanto en plano como transversales, que les permitieron observar la influencia que tienen los puntos de apoyo o costillas de los canales de flujo sobre las telas difusoras en la distribución y aparición del agua.

Por otro lado, también las técnicas microscópicas se han empleado con el objetivo de estudiar el agua sobre las telas difusoras y las capas catalíticas. La microscopía electrónica de barrido (SEM del inglés) es una técnica no invasiva que permite obtener imágenes con gran resolución espacial para estudiar la formación de gotas en escalas microscópicas, aunque su aplicación en pilas en funcionamiento aún no ha sido posible. Esta técnica se ha utilizado especialmente en el estudio de la condensación de vapor y formación de gotas sobre la superficie de las capas difusoras y catalíticas [37; 38], así como de la influencia de las capas MPL en la formación de gotas y la gestión del agua, tal y como se muestra en estudios realizados por Nam *et al.* [37; 39].

#### **4.1.3. Modelos experimentales de transporte de agua**

Como ya se ha comentado, una mala gestión del agua conlleva graves consecuencias para el funcionamiento de una pila de combustible. Por eso, muchos de los modelos investigados están orientados al estudio de los mecanismos precursores de estos fenómenos y a crear herramientas o estrategias que ayuden a diagnosticar *a priori* si va a producirse este tipo de fallos.

Los modelos experimentales de transporte de agua han surgido gracias al apoyo de diferentes técnicas de estudio, combinando las técnicas de visualización *in situ* del agua en el interior de la pila, métodos basados en el estudio del funcionamiento de la celda mediante medidas de impedancia, la segmentación de celdas para estudiar la densidad local de corriente, el control de la caída de presión, etc. Aunque inicialmente se crearon modelos simplistas considerando únicamente la existencia del agua en una sola fase, actualmente los modelos desarrollados tratan de explicar los patrones de flujo bifásico que realmente existen, tanto en los electrodos como en los canales de las placas bipolares. La formación de gotas en las capas difusoras, su geometría y evolución también destacan dentro de este tipo de investigaciones. Además, se presta especial atención a la influencia que tienen las diferentes condiciones de operación en los fenómenos de transporte antes mencionados.

##### ***Patrones de flujo bifásico en canales***

La determinación de los patrones de flujo se ha llevado a cabo tanto mediante estudios *in situ* como *ex situ*, simulando los flujos existentes en el interior de una pila en funcionamiento. No todos los flujos bifásicos estudiados siguen los mismos patrones, por eso es difícil establecer



unos criterios acerca de la existencia de un patrón general para todas las pilas. En la Figura 4.4 aparecen esquematizados algunos de los patrones de flujos que más se repiten en literatura, y en la Figura 4.3 se mostraban visualizaciones *in situ* de algunos de estos fenómenos. Entre ellos se encuentran:

- Flujo tapón ('slug flow'): Caracterizado por la existencia de gotas grandes y alargadas que se depositan en los canales de flujo y provocan esos tapones (slugs), los cuales terminan impidiendo el flujo continuo de los gases.
- Flujo anular o estratificado ('annular or stratified flow'): La corriente del gas lleva una velocidad mayor que la del agua líquida, abriéndose paso a través de ella, y quedando la fase líquida adherida a la pared. La estratificación puede tener una interfase recta u ondulada.
- Flujo de transición tapón-anular ('slug/annular transition flow'): Esta etapa de transición es una mezcla de los dos tipos de flujo anteriormente descritos. En el flujo conviven gotas que son arrastradas por la corriente de gas, y otras que aumentan su tamaño quedando ralentizadas respecto al flujo de gases. Según su tamaño pueden comenzar a taponar el canal o dar inicio a pequeñas estratificaciones.



**Figura 4.4 Patrones de flujo en canales [40]**

Lu *et al.* [41] realizaron estudios en los que observaron cuáles eran los patrones de flujo predominantes en función de algunos parámetros de funcionamiento. Concluyeron que para estequiometrías inferiores a 5, predominaban los flujos de tapón o semitapón, ya que la velocidad del gas no es capaz de arrastrar el agua existente, tendiendo a formar gotas grandes que bloquean el canal. Conforme aumenta la velocidad del aire, es decir, la estequiometría, el flujo tiende a convertirse en anular o estratificado, con pequeñas fluctuaciones en la presión interior coincidentes con las salidas del agua. Para velocidades muy altas, lo que se observa es una niebla formada por una fase gaseosa y pequeñas gotas brotando de la capa difusora, o adheridas a las paredes de los canales, tal y como se observaba en la Figura 4.3.

#### **Encharcamiento de los canales y electrodos**

El encharcamiento es un fenómeno que no ha llegado a entenderse y conocerse por completo debido a su complejidad. Esto se debe a que el transporte del agua depende fuertemente de las

condiciones de operación (temperatura, flujo de reactantes, presión...) en cada punto concreto de la pila. Por tanto, no puede decirse que se hayan desarrollado herramientas eficaces de prevención o control, pero sí se han realizado muchos estudios para intentar conocer los mecanismos de formación y crear pautas o estrategias para intentar minimizar su aparición.

Aunque habitualmente el encharcamiento se produce a altas densidades de corriente donde la generación de agua es mayor, también es posible que se produzcan acumulaciones de agua en otros regímenes de trabajo, especialmente a bajas temperaturas de operación y pequeños flujos másicos de reactantes. La baja temperatura propicia la condensación del agua, y los flujos de gas bajos impiden un buen arrastre del agua líquida en los canales.

Fouquet *et al.* [42] realizaron estudios sobre el mecanismo de encharcamiento del cátodo en pilas mediante medidas de impedancia compleja. Observaron cómo este proceso se lleva a cabo en dos fases. Primero, se produce un ligero descenso en la tensión de la pila mientras las gotas de agua atraviesan las capas difusoras. Varios minutos después, las gotas entran a los canales, donde se van acumulando y bloqueándolos paulatinamente, lo que impide la llegada de nuevo reactante a ciertas zonas del área activa, y por tanto provocando una caída brusca en la tensión de la pila. Por otro lado, Natarajan *et al.* [43], usando el método de electrodos segmentados, también observaron este fenómeno de encharcamiento pero por sectores. Demostraron cómo cuando un segmento se encharcaba, provocaba una distribución heterogénea de densidad de corriente en el resto. El encharcamiento se caracterizaba por la variación brusca de la corriente generada por el taponamiento de los poros de las capas difusoras en las zonas próximas a los canales, lo cual nuevamente impedía la llegada de reactante provocando nuevos efectos de inanición en el electrodo.

Basándose en esta idea de distribución heterogénea del rendimiento a pequeña escala (una celda), Rodatz *et al.* [44] realizaron estudios en los que comparaban el funcionamiento de diferentes celdas de una pila. Observaron cómo en los casos en los que no existía una buena distribución de flujos en todas las celdas, por ejemplo debido al encharcamiento de alguna de ellas, se producía una distribución heterogénea en las medidas de tensión individuales de cada celda. En condiciones de operación de baja densidad de corriente, estas variaciones eran pequeñas, pero para altas intensidades, 70 A y 100 celdas, las desviaciones en las medidas individuales se situaban en torno al 5%.

Pero no sólo las variaciones en las medidas de tensión e intensidad de corriente o medidas de las resistencias internas pueden ser indicadores del encharcamiento. Otros estudios se basan en medidas de caída de presión en las celdas [41; 45; 46]. Se ha demostrado que los fenómenos de encharcamiento van asociados a cambios en la pérdida de carga del sistema. Por ejemplo, He *et al.* [45] realizaron estudios con una pila con geometría de flujo de canales interdigitados en los cuales demostraron cómo variaba la caída de presión del sistema para varias condiciones de

encharcamiento. Observaron cómo una vez encharcada la pila, el funcionamiento mejora al aumentar la temperatura de operación y el exceso de reactantes. Por otra parte, Kandlikar *et al.* [46] desarrollaron un nuevo método basado en la medida de la pérdida de presión en el que observaron los beneficios que aportan las capas microporosas impermeables (MPL) respecto a las capas difusoras simples en la prevención del encharcamiento. La presencia de estos elementos favorece que el agua sea repelida y expulsada con mayor facilidad del electrodo, evitando el bloqueo de los poros y canales de flujo.

#### 4.1.4. Modelos computacionales y simulaciones del transporte de agua

Existe un gran número de estudios realizados mediante simulaciones numéricas que intentan modelizar los fenómenos de transporte que se producen en el interior de las pilas. La mecánica de fluidos computacional (CFD, según las siglas en inglés) es una de las herramientas más utilizadas para la creación de modelos. Es posible encontrar múltiples códigos de simulación comerciales cerrados (Comsol Multiphysics, Fluent...) para flujos monofásicos, bifásicos o incluso módulos específicos dedicados a pilas de combustible, u otros programas de uso libre que pueden ser implementados con algoritmos propios (openFoam). Lo más habitual en grupos especializados en mecánica de fluidos es que se desarrollen códigos propios estableciendo las ecuaciones de conservación de movimiento, masa y energía, entre otras, y, posteriormente, se implementen los nuevos desarrollos como módulos adicionales a los códigos abiertos ya existentes [47].

Las estrategias de modelado computacional se rigen por las siguientes características [48]:

- Tipo de modelo: analítico, semi-empírico, empírico, mecanicista, teórico
- Estado del modelo: dinámico, temporal, estacionario, en tiempo real
- Límite espacial: componente de la pila, monocelda, pila, sistemas auxiliares
- Dominio computacional: múltiple, simple
- Dimensiones espaciales: una, dos o tres
- Complejidad y detalles: cinética química, flujos monofásicos, flujos bifásicos, gestión térmica, nivel macroscópico/microscópico, generación y movimiento de gotas
- Suposiciones concretas de cada estudio: condiciones isotérmicas, isobáricas, eliminación de efectos gravitacionales, de interfase, generación de agua como una única fase

En base a las distintas combinaciones de ellas, se encuentra en la literatura una gran diversidad de estudios computacionales. Todos ellos tienen validez y aportan resultados más o menos realistas bajo las condiciones para las cuales se han formulado.

Los primeros modelos computacionales en pilas de combustible fueron publicados por Springer *et al.* [49; 50] a inicios de 1990. Se trataba de aproximaciones 1D en condiciones isotermales y estacionarias, en las cuales se estudiaban los efectos de la humidificación en el transporte de

gases, agua y fenómenos como el encharcamiento, a través de la membrana y capas difusoras. A partir de esa fecha, el número de artículos dedicado al modelado computacional ha aumentado extraordinariamente, al igual que lo han hecho la complejidad y el alcance que persiguen. Por su sencillez y rápida aproximación, siguen existiendo modelos 1D con condiciones isotermas y flujos monofásicos, pero las nuevas tendencias en esta área están más enfocadas hacia el estudio de otros aspectos operacionales, como los estados de funcionamiento transitorio, los fenómenos relacionados con la degradación del sistema, multidimensionales y a microescala.

Posteriormente, aparecieron nuevos estudios multidimensionales, aunque conservaban las suposiciones de flujos estacionarios, isotermos y monofásicos. Por ejemplo, Um *et al.* [51] continuaron sus estudios hasta desarrollar un modelo de 3D en el que incluyeron submodelos de difusión, convección y arrastre electroosmótico en la membrana, analizando distintos niveles de humedad. Aparecieron nuevos estudios 2D y 3D aplicando condiciones no isotermas, aunque manteniendo flujo monofásico [52; 53].

La introducción de las simulaciones con flujo bifásico supuso un gran avance en los modelos teóricos, permitiendo un mayor acercamiento a los fenómenos de encharcamiento. Shimpalee *et al.* [54] demostraron teóricamente cómo conforme aumenta el nivel de encharcamiento en el cátodo se reduce la difusión de los gases a través de las capas difusoras, aumentando la concentración en la superficie e induciendo a una caída significativa en el funcionamiento de la pila. Otros autores también estudiaron estos fenómenos, tanto en la capa catalítica, en la difusora o en los canales, obteniendo conclusiones semejantes [55; 56; 57]. Incluso se han realizado modelos teóricos para predecir el encharcamiento [58; 59].

El conocimiento detallado de los procesos (transporte de masa, generación de corriente, evolución del potencial) que gobiernan las etapas transitorias en las pilas es muy útil para determinar las condiciones óptimas de operación durante la puesta en marcha, en los cambios de carga, o durante el apagado. Los primeros estudios sobre etapas transitorias fueron desarrollados por Um *et al.* [60]. Se trataba de un modelo 2D e isoterma, en el que se tenían en cuenta aspectos cinéticos, de distribución de corriente eléctrica, transporte del agua (vapor) y de los reactantes, tanto a nivel de canales como de electrodos, basado en el método de elementos finitos. Desde entonces han aparecido modelos multidimensionales, no isotermos, con flujos mono y bifásicos [56; 57; 61]. Por ejemplo, Serican *et al.* [61] desarrollaron un modelo 2D y monofásico para simular los periodos transicionales del transporte de agua en la membrana y todas las especies en las capas difusoras durante los cambios de carga y las puestas en marcha.

## 4.2. DISEÑO DE LAS MONOCELDA EMPLEADAS

Para los ensayos realizados en esta tesis se han diseñado y fabricado dos monoceldas transparentes con un área activa de 49 cm<sup>2</sup>, una con geometría de flujo en cascada y la otra de tipo serpentín-paralelo. A continuación se describe el procedimiento de diseño.

### 4.2.1. Cálculo de los consumos de gases

Para el estudio que se propone, se han empleado hidrógeno y oxígeno como gases reactantes. Aunque los consumos de estos gases pueden calcularse empleando las ecuaciones descritas en el capítulo 2 (Ecs. 2.17, 2.18 y 2.20), con el objetivo de ganar en claridad, y para facilitar la lectura del capítulo, a continuación se resume la metodología empleada para realizar estos cálculos.

#### Consumo de hidrógeno

Desde el punto de vista electroquímico, cada molécula de hidrógeno libera dos electrones al reaccionar con los núcleos de platino de la capa catalítica anódica. Para poder calcular el consumo total de gas necesario para producir la corriente previamente calculada, es necesario determinar el *índice de consumo específico de hidrógeno* ( $ICE_{H_2}$ ). Este parámetro se define como la masa de hidrógeno estequiométrica por unidad de tiempo necesaria para producir una corriente de 1 A. Así, el número de moles de hidrógeno por hora necesario para generar 1 A se calcula como,

$$n_{H_2} = \left(1 \frac{C}{s}\right) \left(\frac{1 eq. e^-}{96487 C}\right) \left(\frac{1 g mol_{H_2}}{2 eq. e^-}\right) \left(\frac{3600 s}{1 h}\right) = 0.018655 \frac{g mol_{H_2}}{h - A} \quad \text{Ec. 4.13}$$

por lo que la masa de hidrógeno por tiempo y amperio (o *índice de consumo específico*) será

$$ICE_{H_2} = 0.018655 \frac{g mol_{H_2}}{h - A} \left(\frac{2.0158 g}{1 g mol_{H_2}}\right) = 0.0376 \frac{g_{H_2}}{h - A} \quad \text{Ec. 4.14}$$

De esta forma, la masa por unidad de tiempo de H<sub>2</sub> estequiométrica que se consumirá en la pila será,

$$\dot{m}_{H_2,esteq} = ICE_{H_2} \cdot I_T \cdot N_{celdas} \quad \text{Ec. 4.15}$$

Para el caso de una monocelda con un área activa de 49 cm<sup>2</sup> y considerando una densidad de corriente de 0.3 A/cm<sup>2</sup>, la corriente total ( $I_T$ ) que se espera generar es de 14.7 A. Por tanto, la masa estequiométrica de H<sub>2</sub> que debe suministrarse para garantizar la reacción anódica es de 0.56 g<sub>H<sub>2</sub></sub>/h.

Sin embargo, en el caso de dispositivos reales es necesario suministrar una cantidad adicional de gas para garantizar el correcto funcionamiento, a lo que se conoce como *coeficiente estequiométrico* de la reacción ( $\lambda_{H_2}$ ). Por tanto, la masa total de hidrógeno real consumido en la pila se calcula como,

$$\dot{m}_{H_2,consum} = \dot{m}_{H_2,esteq} \cdot \lambda_{H_2} \quad \text{Ec. 4.16}$$

y considerando un coeficiente estequiométrico de 1.5, valor típico para estos dispositivos, se obtiene que el consumo real de  $H_2$  es de  $0.83 \text{ g}_{H_2}/h$ . Ahora, se está en condiciones de calcular el flujo volumétrico de  $H_2$  (en condiciones normales) de entrada a la pila como,

$$\dot{V}_{H_2,consum} = \frac{\dot{m}_{H_2,consum}}{\rho_{H_2}} \quad \text{Ec. 4.17}$$

lo que resulta en un flujo real de  $170 \text{ Nml}_{H_2}/min$ , al considerar que la densidad del gas es  $0.0813 \text{ kg}/m^3$ .

### Consumo de oxígeno

Con un procedimiento similar al descrito para el hidrógeno se puede calcular el consumo de oxígeno requerido para mantener la tasa de las reacciones catódicas. Considerando que estequiométricamente se necesitan 2 átomos de  $H_2$  por cada átomo de  $O_2$  que reaccione, si se realizan cálculos similares a los realizados para el hidrógeno (Ecs. 4.13 y 4.14), se puede estimar que el *índice de consumo másico de oxígeno* ( $ICE_{O_2}$ ) que debe suministrarse a una pila para producir una corriente de 1 A es de  $0.2985 \text{ g}_{O_2}/(A \cdot h)$ . Por lo tanto, la masa total de este gas que se consumirá realmente en la pila es,

$$\dot{m}_{O_2,consum} = ICE_{O_2,esteq} \cdot I \cdot N_{celda} \cdot \lambda_{O_2} \quad \text{Ec. 4.18}$$

Si, tal y como recomienda la literatura especializada, se considera un coeficiente estequiométrico de 2, la masa real de oxígeno necesaria para las reacciones catódicas es de  $8.78 \text{ g}_{O_2}/h$ . Al igual que se hizo para el hidrógeno, el flujo volumétrico de  $O_2$  (condiciones normales) de entrada a la pila se calcula como

$$\dot{V}_{O_2,consum} = \frac{\dot{m}_{O_2,consum}}{\rho_{O_2}} \quad \text{Ec. 4.19}$$

con lo que se obtiene un resultado de  $113 \text{ Nml}_{O_2}/min$  considerando una densidad de  $1.2917 \text{ kg}/m^3$ .

#### 4.2.2. Diseño de las placas bipolares

Para poder cumplir el estudio propuesto en este capítulo, es necesario diseñar las geometrías de flujo que se deseen estudiar, así como seleccionar un material transparente que permita el acceso óptico para la adquisición de las imágenes. Como se ha comentado anteriormente, existen diferentes materiales transparentes para placas bipolares: metacrilato, policarbonatos, acrílicos, cristales y seleniuro de zinc, entre otros. Tras analizar las diferentes posibilidades y considerando también el aspecto económico, se ha decidido utilizar para este estudio el metacrilato, debido a sus buenas características de transparencia, facilidad para ser mecanizado y bajo coste.

Se ha realizado el estudio con dos geometrías de flujo distintas: una en cascada y otra de tipo serpentín-paralelo. Estas dos geometrías se han seleccionado teniendo en cuenta resultados obtenidos en estudios previos sobre la distribución del flujo de reactantes, empleando tanto visualización directa como simulaciones numéricas [62; 63]. De estos estudios se obtuvo que el campo de velocidades del flujo de gases en los canales es muy homogéneo, pero las diferencias principales estaban en el campo de presiones. Se observó que la geometría de serpentín-paralelo imponía una elevada caída de presión a la circulación del flujo, por lo que la diferencia de presiones entre la región de entrada y la de salida del gas era muy alta. Por el contrario, la geometría en cascada imponía una menor caída de presión a la circulación de los gases, por lo que los valores de la presión del gas entre la zona de entrada y la de salida eran bastante similares.

##### ***Diseño de la geometría de flujo en cascada***

Dimensionar correctamente la geometría de flujo (o área activa) es una tarea laboriosa, la cual incluye el cálculo de la pérdida de carga que ésta provoca. Desde el punto de vista fluidodinámico, durante el proceso de diseño se impone que el flujo dentro de los canales sea laminar, para evitar la formación de estructuras turbulentas que tienen una alta tasa de disipación de energía. Asimismo, es importante también garantizar un adecuado contacto eléctrico y la suficiente área de flujo para que todos los procesos se desarrollen de forma eficiente. Por ello, se sugiere que la relación entre el área abierta de flujo de gas hacia las capas catalíticas ( $A_{\text{flujo}}$ ) y la de los nervios de las geometrías en contacto directo con las capas difusoras ( $A_{\text{nervios}}$ ) esté entre el 50÷75% de toda la superficie del área activa.

En geometrías de flujo complejas, como el caso de la de cascada, es necesario realizar este cálculo mediante simulación numérica empleando códigos de CFD. El diseño de estas geometrías de cascada se realizó antes del comienzo de esta tesis, por lo que aquí se comentan sólo algunas generalidades del mismo. Para ello, se adaptó un código numérico desarrollado por el personal del Grupo Computacional del Área de Mecánica de Fluidos. Se consideró un flujo isotérmico, incompresible y laminar, obteniéndose una solución final de estado estacionario,

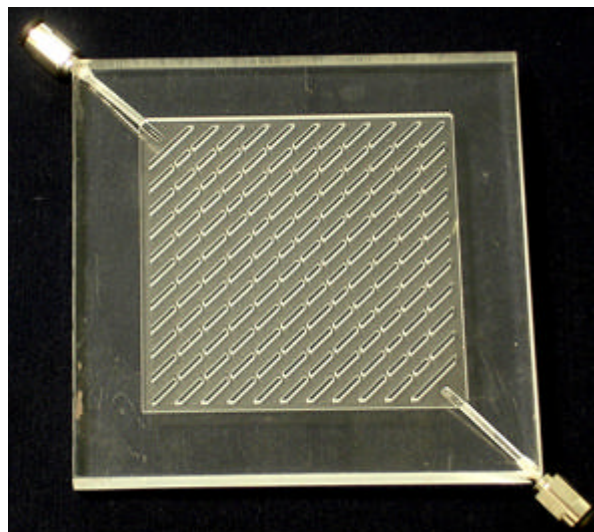
condiciones éstas que coinciden con las condiciones experimentales reales. El proceso puede describirse mediante las conocidas ecuaciones para la conservación de la masa y la cantidad de movimiento (Navier-Stokes), que en forma vectorial se escriben como:

$$\nabla(\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{Ec. 4.20}$$

$$\nabla(\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla \vec{v}) + \rho \vec{g} \quad \text{Ec. 4.21}$$

Las ecuaciones se resolvieron numéricamente, discretizándolas y empleando el método de volúmenes finitos. De igual forma, para mejorar el acoplamiento velocidad-presión, se empleó una malla cartesiana decalada, y se utilizó el algoritmo SIMPLE. Pese a que el flujo real es estacionario, el esquema numérico requiere una condición inicial para comenzar la simulación. Para ello, se empleó una velocidad constante muy pequeña (en módulo) e igual para todos los canales. Este valor numérico se seleccionó de forma que la masa se conservara. Finalmente, la solución iterativa del sistema de ecuaciones lineales resultante se realizó empleando la técnica del gradiente conjugado. Para el diseño final, después de las pruebas de convergencia iniciales, se trabajó con una malla de 138x138 nodos y con 50.000 pasos temporales, lo que reportó errores de convergencia ( $\beta$ ) menores de  $10^{-20}$ .

La geometría de cascada diseñada está formada por 20 canales diagonales de 3.1 mm de ancho separados por filas de obstáculos de 1 mm de espesor, garantizando una relación  $A_{\text{flujo}}/A_{\text{nervios}} = 68\%$ . Se mantuvo la condición ideal de diseño, la cual consiste en que el área de paso del flujo en cada fila de obstáculos sea constante e igual a la del orificio de entrada. Para conseguirlo, tanto el número de aberturas como la anchura de las mismas son diferentes en cada una de las filas. Una foto de una de las placas con esta geometría de flujo se puede ver en la Figura 4.5.



**Figura 4.5 Foto de una placa mecanizada con geometría en cascada**



### Diseño de la geometría de serpentín-paralelo

Para geometrías de flujo más sencillas desde el punto de vista fluidodinámico, como las de serpentín-paralelo, la estimación de la pérdida de carga que imponen al flujo de gases puede acometerse de forma más simple mediante las ecuaciones de mecánica de fluidos y los resultados obtenidos son también fiables. Para calcular la pérdida de carga se emplea un procedimiento iterativo en el cual se supone un valor del diámetro de los canales y se calculan la velocidad del fluido y el número de Reynolds dentro de los canales mediante las ecuaciones,

$$v_{gas} = \frac{4 \dot{V}_{gas}^{canal}}{\pi D_h^2} \quad \text{Ec. 4.22}$$

$$Re_{gas} = \frac{v_{gas} D_h \rho_{gas}}{\mu_{gas}} \quad \text{Ec. 4.23}$$

de forma que el valor del diámetro de los canales seleccionado garantice un flujo de gas laminar por los mismos ( $Re_{gas} < 2300$ ). En este caso, al ser canales con un perfil rectangular, es necesario calcular el diámetro hidráulico,  $D_h$ , como

$$D_h = \frac{2(w_c \cdot d_c)}{(w_c + d_c)} \quad \text{Ec. 4.24}$$

donde  $w_c$  y  $d_c$  son el ancho y la profundidad de los canales respectivamente. De igual forma, el valor supuesto del diámetro hidráulico tiene que cumplir con la relación

$$0.50 \leq \frac{A_{flujos}}{A_{nervios}} \leq 0.75 \quad \text{Ec. 4.25}$$

Con el Reynolds calculado se determina el factor de fricción,  $f_D$ , mediante la Ec. 4.26.

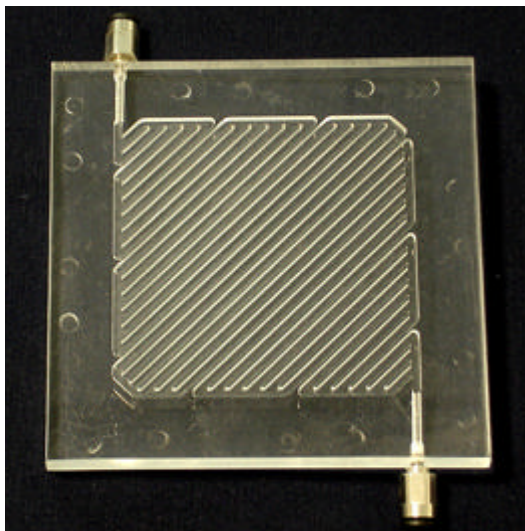
$$f_D = \frac{56}{Re_{gas}} \quad \text{Ec. 4.26}$$

Obsérvese que, a diferencia de conductos circulares, el coeficiente de 56 se emplea por ser conductos con sección transversal de paso rectangular [64]. Como se verá en el capítulo 6, este valor es aproximado y necesita de ecuaciones empíricas para su cálculo preciso en función del número de Reynolds del flujo de gases. Por último, la pérdida de carga en los canales se puede calcular mediante la ecuación,

$$\Delta P_{serpentín} = \Delta P_{canales} + \Delta P_{codos} = f_D \frac{L_{canal}^{total}}{D_H} \frac{\rho_{gas} v_{gas}^2}{2} + N_{codos} K_L f_D \frac{\rho_{gas} v_{gas}^2}{2} \quad \text{Ec. 4.27}$$

donde  $K_L$  es el coeficiente de pérdida local en los codos de 90°. Si el valor de pérdida de carga es muy alto, se supone un nuevo valor del diámetro hidráulico y se comienza el proceso.

Para este estudio, el área de flujo de la placa de serpentín-paralelo está formada por 32 canales cuadrados de 1 mm de ancho por 1 mm de profundidad, distribuidos en 11 bloques dispuestos en paralelo entre las conexiones de entrada y salida de la celda, similar a la disposición de las filas de obstáculos en la placa de cascada. Una foto de una de las placas de esta geometría puede verse en la Figura 4.6. En esta geometría la relación  $A_{flujo}/A_{nervios}$  es del 50%. Los conductos de entrada de gases a cada placa tienen una sección circular de 2 mm y, como se ve en las fotos anteriores, a todos se les roscaron sendos conectores rápidos *Legrís* de métrica 3 (M3) para facilitar la conexión de los tubos del banco de ensayos.



**Figura 4.6 Foto de una placa mecanizada con geometría serpentín-paralela**

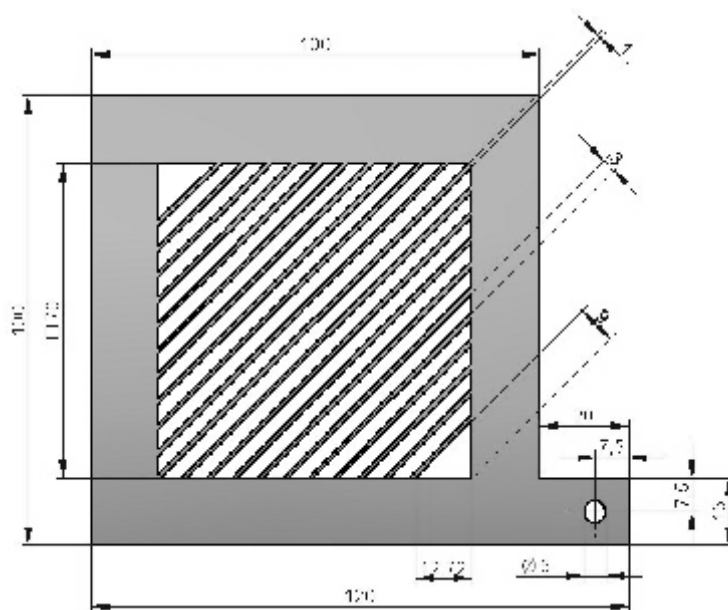
Los planos de diseño empleados para la mecanización de las placas de las dos monoceldas se pueden consultar en el Anexo I.2. Las dos monoceldas de este estudio se fabricaron por mecanizado en máquinas de control numérico (CNC) en un taller externo especializado, en placas de metacrilato de 100x100x8 mm. Para favorecer la visualización del agua, las superficies mecanizadas se pulieron con pasta abrasiva y se limpiaron, eliminando cualquier traza de corte que pudiese distorsionar las fotos.

#### **4.2.3. Diseño de los colectores de corriente**

El metacrilato es, además de transparente, un material aislante. Por este motivo, es necesario insertar placas metálicas (o de un material buen conductor de la electricidad) que permitan cerrar el circuito eléctrico entre los dos electrodos de cada pila. Para ello, se han diseñado colectores de corriente, los cuales se pegaron con silicona a las placas de metacrilato aprovechando el marco de 15 mm que rodea el área de electrodos. Este procedimiento facilita mucho el proceso de montaje de las monoceldas.

Como se ha mencionado anteriormente, en la literatura existen diversos ejemplos de materiales que han sido utilizados para este fin, entre los que se encuentran el cobre o metales recubiertos

de oro. Para este estudio, se han utilizado colectores de cobre debido a sus buenas características de conductividad eléctrica y su bajo coste.



**Figura 4.7 Plano de diseño del colector para la placa de geometría en cascada**

Los colectores de corriente han sido fabricados en planchas de cobre de 2 mm de espesor mediante corte por agua a presión en un taller especializado. Como puede verse en el plano de la Figura 4.7, el colector correspondiente a la geometría en cascada está formado por un cuerpo cuadrado de 100 mm de lado, con un saliente rectangular que posee un orificio destinado a la conexión del cable eléctrico entre la pila y la carga. En la zona correspondiente al área activa se han vaciado los espacios que coinciden al realizarse el montaje con los canales del flujo de gas. Así, esta área queda libre permitiendo la visualización de la capa difusora a través de la cual saldrá el agua.

El colector diseñado para la monocelda de serpentín-paralelo tiene las dimensiones externas y de la pestaña iguales a las de la Figura 4.7, pero con los nervios posicionados de acuerdo con los que conforman los canales del flujo de gases de esta geometría de flujo en las placas.

#### **4.2.4. Características de las MEAs**

Aunque en el capítulo 5 puede verse una explicación más detallada sobre el proceso de formación de MEAs, a continuación se realiza una breve descripción de los mismos aplicada a este caso.

Los sistemas de MEAs utilizados para este estudio han sido fabricados específicamente para el mismo a partir de componentes comerciales. Como electrolito se han utilizado membranas poliméricas de Nafion 1035 con un espesor de 89  $\mu\text{m}$ , las cuales se han pretratado para activar

los grupos  $\text{SO}_3^-$ . Para ello, se introdujeron en sendos baños calientes de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico 1 M. Posteriormente, y entre cada uno de los baños, se aclaró con agua destilada.

La tinta catalítica se ha preparado utilizando electrocatalizador comercial al 40% de Pt soportado sobre carbón Vulcan XC-72, isopropanol al 99.8%, agua destilada y disolución de Nafion al 5% en peso. Para conseguir una tinta homogénea, se agitó la mezcla en un baño ultrasónico durante 1 hora, tiempo tras el cual se depositó directamente sobre la membrana mediante aerografiado manual. La carga catalítica final empleada en el ánodo y el cátodo han sido de 0.3 y 0.7  $\text{mgPt}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Las cantidades exactas de componente empleadas son:

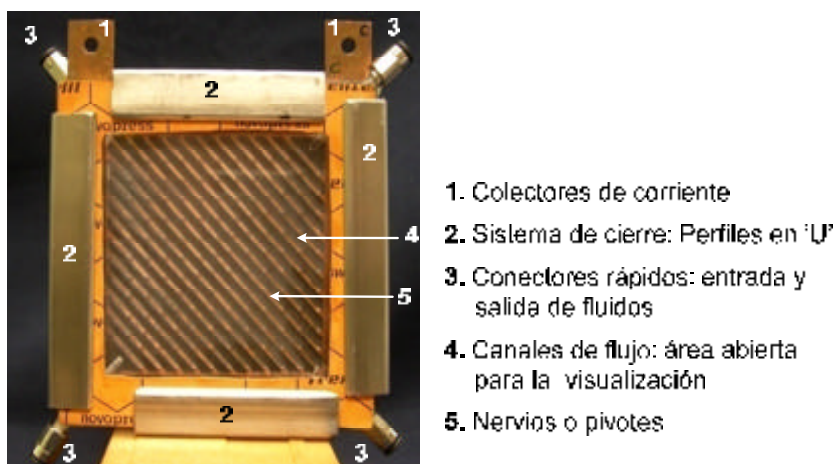
$A_{\text{elec}}$ [ $\text{cm}^2$ ]	Carga cat. [ $\text{mgPt}/\text{cm}^2$ ]	Pt/C (40%) [ $\text{gPt}/\text{C}$ ]	Dson Nafion [ml]	ISP/ $\text{H}_2\text{O}$ (mín) [ml]	$\text{H}_2\text{O}$ (total) [ml]	ISP (total) [ml]
49	0.7	0.0858	0.8571	1.7141	3.4279	1.7140
49	0.3	0.0368	0.3673	0.7346	1.4691	0.7346

**Tabla 4.2 Composición de diversas tintas según la carga catalítica requerida y el área de electrodo**

Por último, el ensamblaje de las capas difusoras para la formación de las MEAs de 5-capas se realiza mediante prensado en caliente durante 5 minutos a 120 bar y  $75^\circ\text{C}$  de temperatura, obteniendo una excelente adherencia entre las cinco capas. En este caso, se han utilizado capas difusoras de tela carbonosa de la empresa ETEK, con un espesor de  $350\ \mu\text{m}$  sin capa microporosa y con un contenido de teflón del 10%.

#### 4.2.5. Sistema de sellado y cierre

Para garantizar que no existan fugas de hidrógeno al exterior durante el funcionamiento de la pila, ni cruce de gases reactantes entre los electrodos, se han utilizado sellos blandos de silicona de 0.5 mm de espesor. Estos sellos se colocan a ambos lados de la MEA dejando hueca la zona correspondiente al área activa.



**Figura 4.8 Foto que detalla los diferentes elementos de una monocelda**

El sistema de cierre de las monoceldas está formado por 4 perfiles en 'U' de acero inoxidable colocados uno en cada lado de las pilas, tal y como se muestra en la Figura 4.8. Cada perfil dispone de 3 tornillos de M6 ubicados en la parte posterior de la imagen anterior para realizar el apriete del sistema empleando una llave de tipo hexagonal.

#### **4.2.6. Condiciones de operación**

Los gases, hidrógeno de alta pureza (99.999%) y oxígeno industrial, se suministran de sendas botellas B50 de la empresa Air Liquide. Se consideran dos modos de operación de las monoceldas. En el primero de ellos, los dos gases se suministran a la pila saturados y con una temperatura constante. Para conseguir estas condiciones se dispone de sendos sistemas de borboteo sumergidos en un baño termostático con control de temperatura. Además, las líneas de gases hasta la entrada a la pila se han aislado térmicamente. La temperatura de consigna impuesta en el proceso de borboteo es de 80°C. Como el control óptimo de la temperatura ha resultado muy complejo debido al gradiente térmico existente entre la línea de suministro y la propia pila, se ha estudiado también el comportamiento del cátodo sin humidificación e introduciendo los gases a temperatura ambiente. De esta forma se evita la influencia del choque térmico a la entrada de la pila y la condensación súbita.

La carga eléctrica se simula mediante una caja de resistencias, mientras que la medida de tensión y de corriente se toma con un voltímetro y una pinza amperométrica, respectivamente. Como las placas bipolares de metacrilato tienen muy baja conductividad térmica, se ha decidido realizar los ensayos a intensidades de corriente bajas. Así, se minimizan los errores derivados de las altas tasas de generación de calor, ya que no se disipa de igual manera que cuando se emplea grafito o metales en las placas de las pilas. Durante los ensayos se ha procurado fijar una intensidad de corriente constante de 3.5 A en cada pila variando la carga de la caja de resistencias en caso de necesidad.

De igual forma, se ha decidido alimentar los gases reactantes en ánodo y cátodo a la misma presión, 0.25 bar (man.), y mantener abiertos los conductos de salida de las placas, lo que permite despreciar el transporte de agua a través de la membrana debido a gradientes de presión en el análisis de los resultados.

Teniendo en cuenta estas condiciones de operación pueden calcularse los flujos de reactantes necesarios, su contenido en agua debido a la humidificación y el agua generada por reacción química en el cátodo. Para el cálculo del flujo volumétrico de los gases reactantes se ha seguido el procedimiento de cálculo descrito en el apartado 4.2.1, mientras que la cantidad de agua que se genera por reacción química se puede estimar mediante la Ec 2.19.

Por otro lado, la cantidad de agua necesaria para humidificar el flujo de gases se calcula según la metodología descrita en el capítulo 3. El resultado de estos cálculos se muestra en la Tabla 4.3.

$\dot{V}_{H_2}$	$\dot{V}_{O_2}$	$\dot{m}_{H_2O}$	$\dot{V}_{H_2O, Humid., H_2}$	$\dot{V}_{H_2O, Humid., O_2}$
[ml/min]	[ml/min]	[mg/s]	[ml/min]	[ml/min]
31.93	21.28	0.33	0.015	0.010

Tabla 4.3 Caudales de reactantes utilizados considerando estequiometría  $\lambda_{H_2}=1.5$  y  $\lambda_{O_2}=2$ , caudal de agua generada en el cátodo por reacción y caudal de agua arrastrada en la humidificación

### 4.3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La instalación experimental está formada por el banco de ensayo inicial (ver capítulo 3) que se construyó para la caracterización de pilas. Para la detección de la formación y el comportamiento dinámico del agua en las pilas, se emplea una cámara CCD controlada por un ordenador donde se almacenan y procesan las imágenes adquiridas. El esquema de la instalación final puede verse en la Figura 4.9.

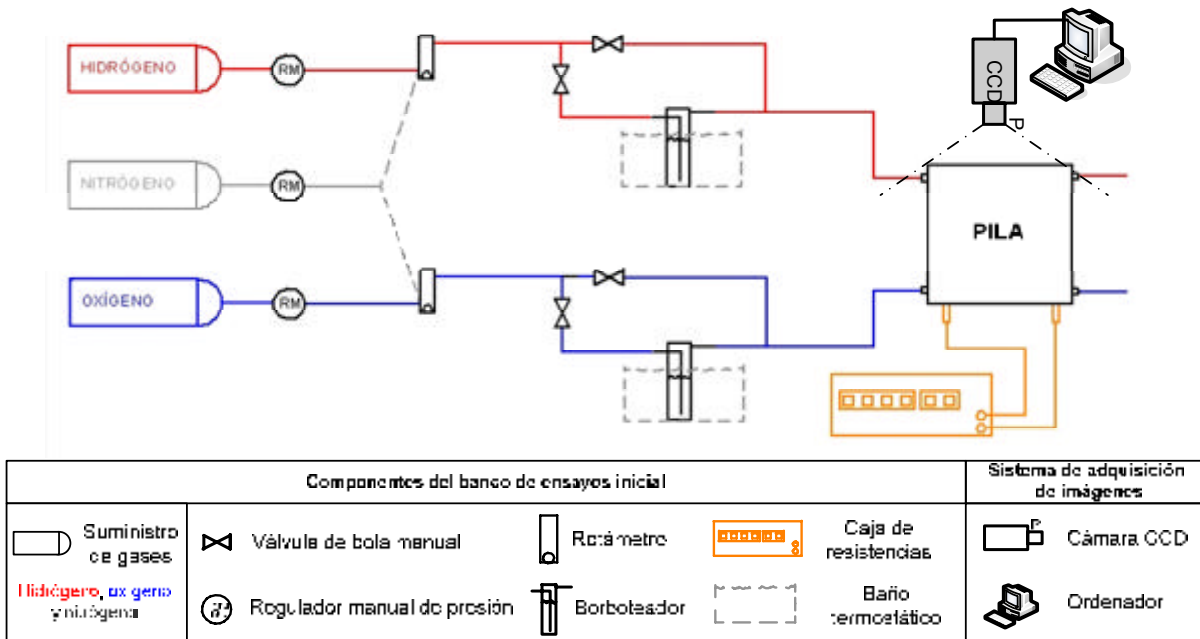


Figura 4.9 Instalación experimental utilizada en los ensayos de visualización del agua

#### 4.3.1. Medida de la pérdida de carga en la pila

Para analizar la influencia que tiene la presencia del agua en los canales de las placas sobre las corrientes gaseosas se han tomado medidas de caída de presión entre los conductos de entrada y salida de cada placa bipolar. Debido a la pequeña diferencia de presiones que existe entre los dos puntos de medida, especialmente en el rango de bajos caudales, se ha utilizado una

columna inclinada  $15^\circ$ , lo cual permite aumentar la resolución en las medidas por un factor de 3.863.

## 4.4. TÉCNICA DE MEDIDA

### 4.4.1. Adquisición de imágenes mediante cámara CCD

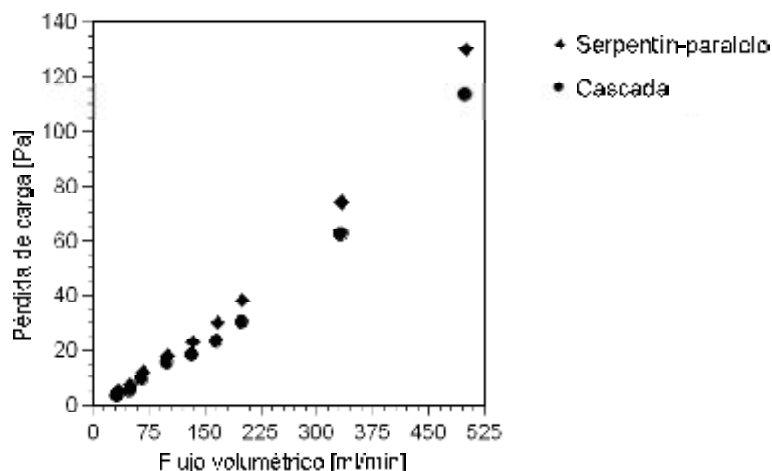
En estos experimentos de visualización se ha empleado una cámara CCD Hamamatsu ORCA-ER monocromática con matriz interlineada y eficiencia cuántica mejorada en la región visible e infrarrojo cercano del espectro. Tiene una matriz de  $1344 \times 1024$  píxeles, convertidor A/D de 12 bits, y una tasa de adquisición a tamaño máximo de 8 imágenes/s. Para reducir el ruido electrónico en las imágenes, la cámara cuenta con un sistema de refrigeración por efecto Peltier que garantiza una temperatura del cabezal de  $-20^\circ\text{C}$ .

La evolución del agua en el ánodo y el cátodo se visualiza a través del área abierta entre los nervios de cobre (ver Figura 4.8), empleando un objetivo Nikon de distancia focal de 50 mm y apertura máxima de 1.2. La cámara se ha situado a una distancia de  $60 \div 70$  cm aproximadamente de la cara a enfocar de las monoceldas, para obtener una región de  $100 \times 100$  mm y una resolución espacial de  $97.66 \mu\text{m}/\text{pixel}$ .

## 4.5. RESULTADOS

### 4.5.1. Medida de la pérdida de carga asociada a la geometría de canal

Antes de comenzar los ensayos con las pilas en funcionamiento, se ha medido la pérdida de carga asociada a cada una de las geometrías de flujo para varios caudales sin la existencia de reacción química. Estos valores aparecen representados en la gráfica de la Figura 4.10.



**Figura 4.10** Medidas de pérdida de carga para las dos geometrías de flujo estudiadas y diferentes caudales volumétricos de gases

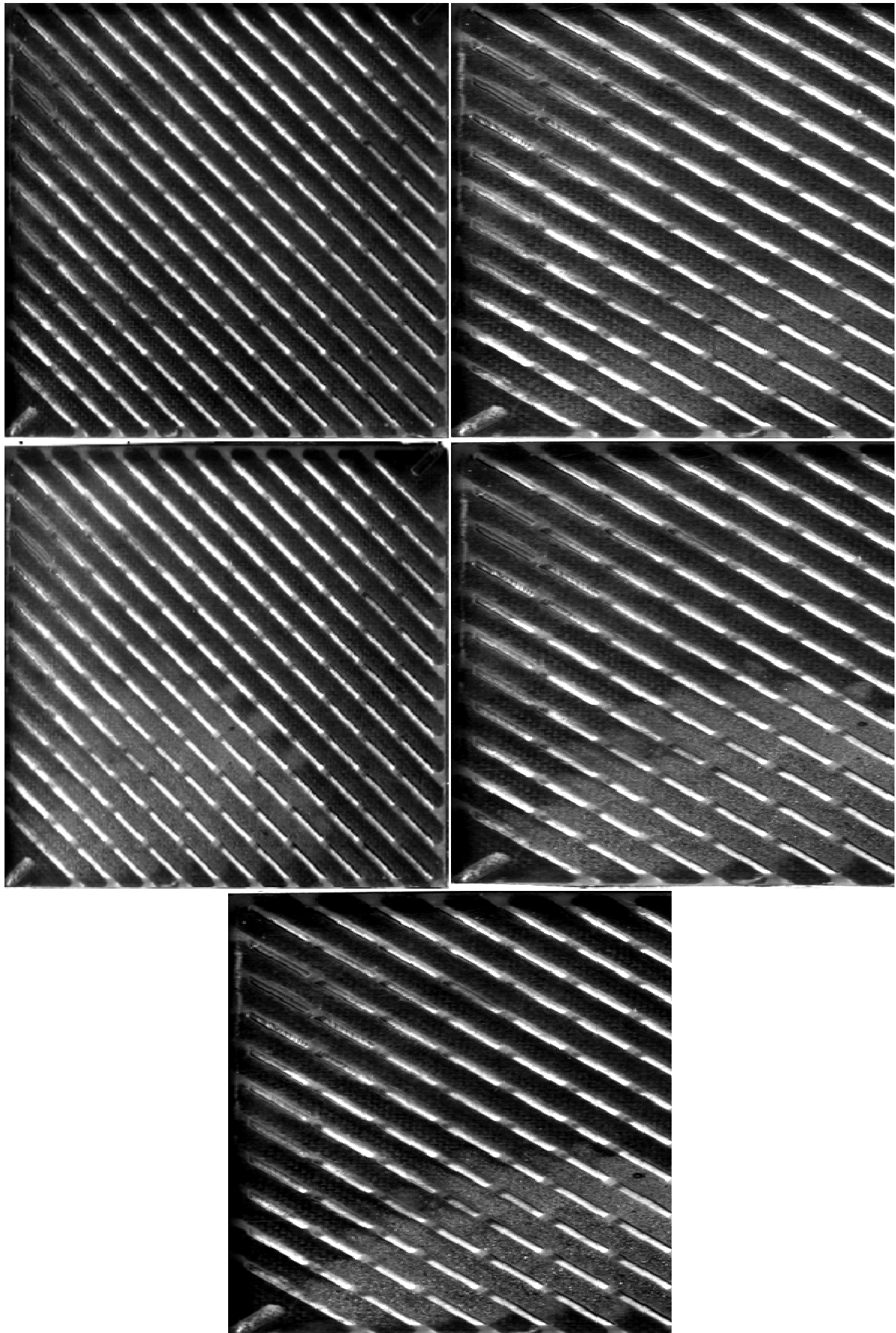
Los resultados de este estudio demuestran que la geometría de serpentín-paralelo provoca mayor caída de presión que la geometría en cascada, incluso para bajos caudales. Por tanto, se puede concluir que los sistemas de pila con geometrías en serpentín-paralelo en las caras cátodo alimentados por aire tendrán eficiencias globales inferiores, ya que los consumos energéticos asociados al suministro de gases serán mayores. Este análisis energético no es aplicable a sistemas en los que los gases se almacenen en sistemas a presión. Sin embargo, sí que se conocen los problemas que implican las fuertes diferencias de presiones entre la entrada y la salida de una celda que impone este tipo de geometrías cuando no están bien diseñadas para la distribución homogénea de los gases, tanto sobre las capas catalíticas como hacía cada una de las celdas individuales de una pila [62; 63; 65].

#### **4.5.2. Formación y gestión del agua en el cátodo**

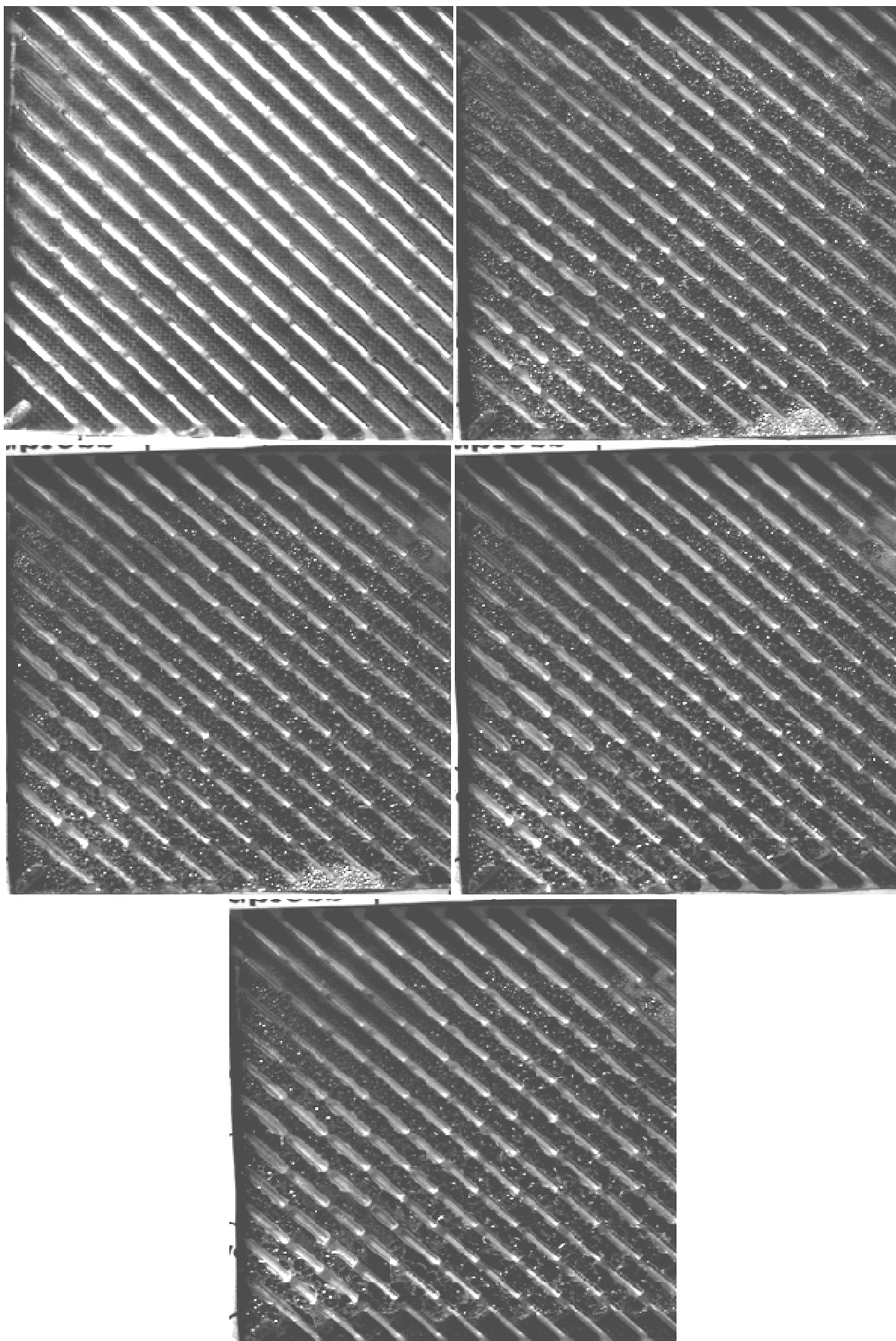
Para estudiar únicamente el agua generada en el cátodo por reacción química se ha decidido alimentar la pila con gases secos a una temperatura de 25°C. Sin embargo, los resultados obtenidos no han revelado información suficiente para poder sacar conclusiones rotundas sobre formación del agua en el interior, así como las estrategias a seguir para conseguir un correcto manejo de la misma. Esto se debe a la imposibilidad de mantener la monocelda a una temperatura idónea y a que, para el rango de densidades de corriente seleccionado, la tasa de generación de agua era muy baja y no había suficiente líquido condensado para estudiar su movimiento en el interior de las placas. Además, se observa que el rendimiento del sistema cae a los pocos minutos de la puesta en marcha, ya que al introducir las corrientes no humidificadas la membrana polimérica se deshidratava. Ambos aspectos, la baja tasa de producción de agua y la imposibilidad de realizar un estudio de larga duración en régimen permanente de las condiciones requeridas, han limitado la realización de este tipo de ensayos.

En la Figura 4.11 se muestra una secuencia temporal de los resultados obtenidos en la monocelda con geometría en cascada para 20 min de trabajo continuo en las condiciones de gases secos a temperatura ambiente. A partir del minuto 5 se observa como la pila comienza a disminuir la generación de corriente eléctrica, volviéndose más abrupta la caída a partir del minuto 15. Como puede verse, apenas se observa agua condensada. Únicamente aparece una zona donde sí se ha producido una niebla de pequeñas gotitas que se han ido adhiriendo a la pared interna de la placa de metacrilato en la parte inferior central. Inicialmente esta niebla está más dispersa y abarca mayor área, pero conforme aumenta el tiempo se restringe a un área menor. Esto se debe a que al ir disminuyendo la tasa de generación eléctrica, también disminuye la generación de agua y el consumo de reactantes.

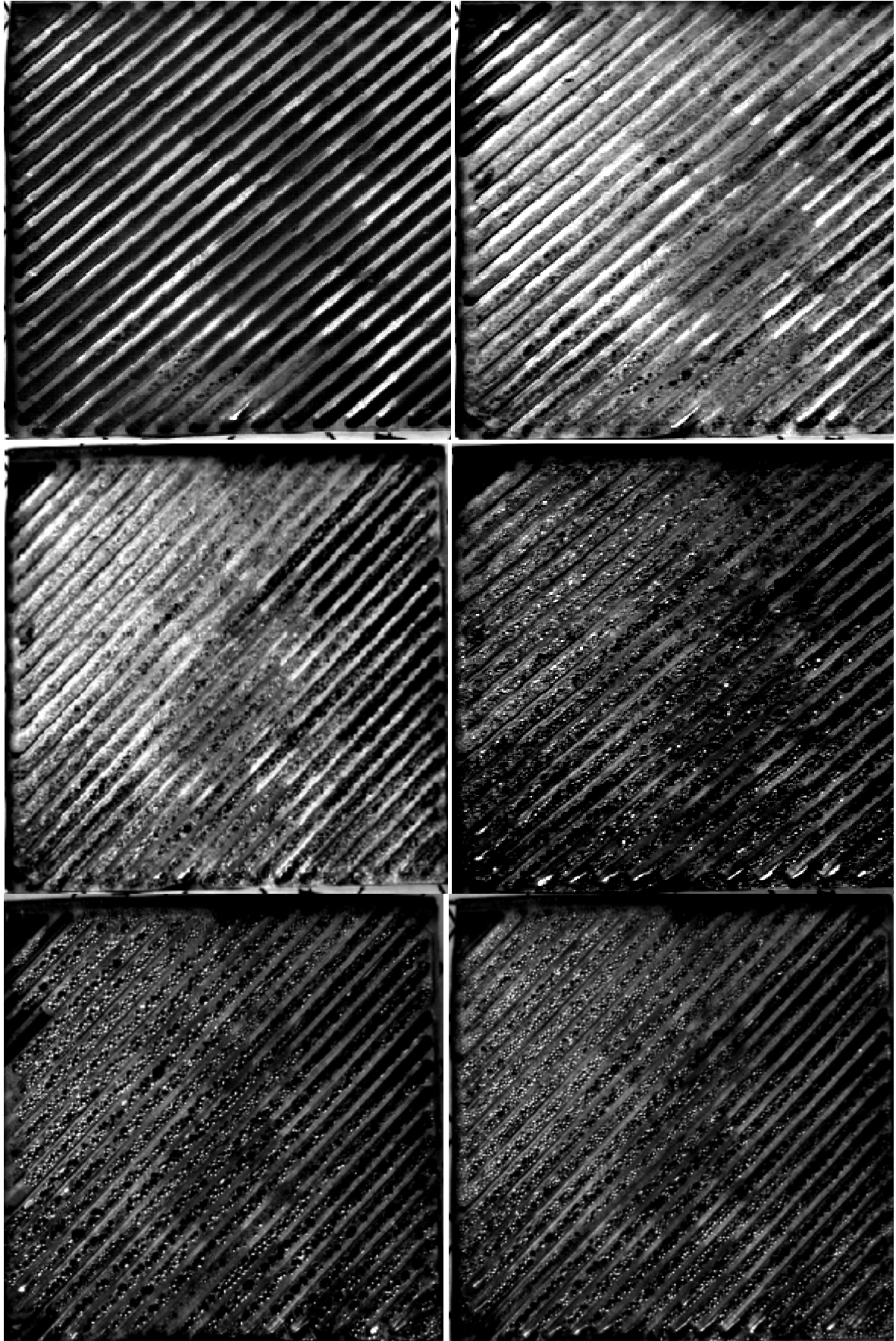




**Figura 4.11** Pila con geometría en cascada. Secuencia imágenes de la generación y transporte de agua en el cátodo correspondientes a 0, 5, 10, 15 y 20 min de funcionamiento con  $T_{\text{gas,in}}=25^{\circ}\text{C}$



**Figura 4.12** Pila con geometría en cascada. Secuencia imágenes de la generación y transporte de agua en el cátodo correspondientes a 0, 20, 40, 60, 90 min de funcionamiento con  $T_{gas,in}=80^{\circ}C$



**Figura 4.13** Pila con geometría en serpentin. Secuencia de imágenes de generación y transporte de agua en el cátodo correspondientes a 0, 20, 40, 60, 80 y 110 min de funcionamiento con  $T_{gas,in}=80^{\circ}C$

Inicialmente, en esa zona la cantidad de gas es ligeramente inferior que en la parte superior. Este comportamiento también da una idea sobre cómo se desarrolla el consumo de gases reactantes en la placa. Aparentemente, el campo de presiones que impone esta geometría al flujo de gases [62; 63] favorece que el gas se consuma en la región de entrada, disminuyendo a lo largo de la placa. Asimismo, la propia poca pérdida de carga que impone esta geometría hace que, para estas condiciones, el flujo de gases que circula no sea capaz de arrastrar con la misma facilidad el agua generada en el interior, la cual se va acumulando conforme avanza hacia la salida de la placa. Por tanto, al existir menor cantidad de gas y cada vez mayor cantidad de agua en la corriente, ésta alcanza el nivel de saturación y se produce la condensación de parte de esa agua contenida en la corriente.

Sin embargo, conforme disminuye la generación de agua y, por consiguiente, el consumo de oxígeno, el efecto es el opuesto. Existe menos cantidad de agua en una mayor corriente de gas, y éste es capaz de ir evaporando las gotas antes formadas y condensadas en la placa. Por eso se observa que el área de condensación de las pequeñas gotitas es menor a medida que transcurre el tiempo, y la misma se concentra en la zona inferior de la placa.

Por otro lado, se ha comprobado que si las corrientes de gases se humidificaban antes de entrar, la pila es capaz de recuperar el régimen de trabajo inicial o incluso mejorarlo. Por ello, se ha decidido hacer el resto de los experimentos con una alimentación de gas con humidificación y a una temperatura de entrada de 80°C. En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestra una secuencia de imágenes de la formación y gestión del agua en el cátodo para cada una de las monoceldas estudiadas, cascada y serpentín-paralelo, respectivamente. Se trata de imágenes tomadas secuencialmente desde la puesta en marcha de las pilas hasta aproximadamente 100 min después. Para simplificar el análisis, en las secuencias mostradas sólo se han seleccionado 5 y 6 tiempos, respectivamente. A pesar de que el flujo de alimentación de oxígeno se introduce saturado, se observa que la mayor parte del agua proviene por la generación mediante reacción química. En este caso no se ha observado condensación de agua a la entrada ni la existencia de grandes gotas ocluyendo los canales. Sin embargo, se forma una densa niebla formada por minúsculas gotas en diversas áreas, las cuales se depositan sobre la cara interior de las placas de metacrilato.

A pesar de estar trabajando a corrientes eléctricas no muy altas, se ve como la condensación de agua es abundante (zonas brillantes de las imágenes). Esto se debe no solo al uso de placas bipolares de plástico sino también al procedimiento experimental llevado a cabo para el estudio. Tras realizar un acondicionamiento a la pila se han llevado a cabo varios procesos de cambio brusco de funcionamiento entre la posición de circuito abierto y un régimen de trabajo a 3.5 A. Este protocolo de actuación provoca la aparición casi instantáneamente de la fina niebla antes mencionada. Además, al tratarse de placas bipolares de plástico se incrementa la condensación del agua debido a la baja conductividad térmica del material que provoca que las mismas se

mantengan a una temperatura cercana a la ambiental. Esta situación sería diferente si se tratase de placas metálicas con mayor conductividad térmica, ya que se habrían calentado más rápidamente con ayuda del calor generado por la reacción exotérmica del cátodo.

Se ha verificado visualmente que la cantidad de agua en el interior de la celda con geometría de flujo de serpentín-paralelo es mayor que en la de cascada. En condiciones de bajo flujo de oxígeno, como las actuales, la gran cantidad de agua condensada en la geometría de serpentín es la responsable del encharcamiento de los canales de distribución de los gases, ya que la presión a la que se suministra el gas es demasiado baja para arrastrar el líquido acumulado. Por otro lado, en la monocelda con geometría en cascada se ha detectado una baja concentración de niebla acuosa sobre la superficie de las placas. El diseño de estas placas facilita un mejor drenaje del agua condensada por los laterales como se puede ver claramente en la Figura 4.12. A pesar de ello, sí existe acumulación de agua en la parte inferior de la celda. Esto evidencia que una recolocación de la pila en posición diagonal ayudaría a la evacuación del agua por gravedad a través del conducto de salida, evitándose así el encharcamiento en esa zona.

Los principales resultados derivados de este estudio de visualización directa se ratificaron con las medidas experimentales de caída de presión en la monocelda. Durante la ejecución del ensayo se ha observado un aumento paulatino de la pérdida de carga durante los primeros minutos del funcionamiento hasta alcanzar un valor constante, debido a la generación progresiva de agua por reacción química. Concretamente en la monocelda con geometría en serpentín-paralelo la presión se incrementa en 30 Pa, de 20 a 50 Pa. En el caso de la geometría en cascada el aumento es de la mitad, 15 Pa, comenzando en un valor de 15 Pa hasta estacionarse en 30 Pa. El hecho de que posteriormente el valor de la pérdida de carga se mantenga en los niveles antes mencionados sugiere que la capa difusora alcanza un alto grado de encharcamiento desde los primeros minutos del ensayo hasta el final.

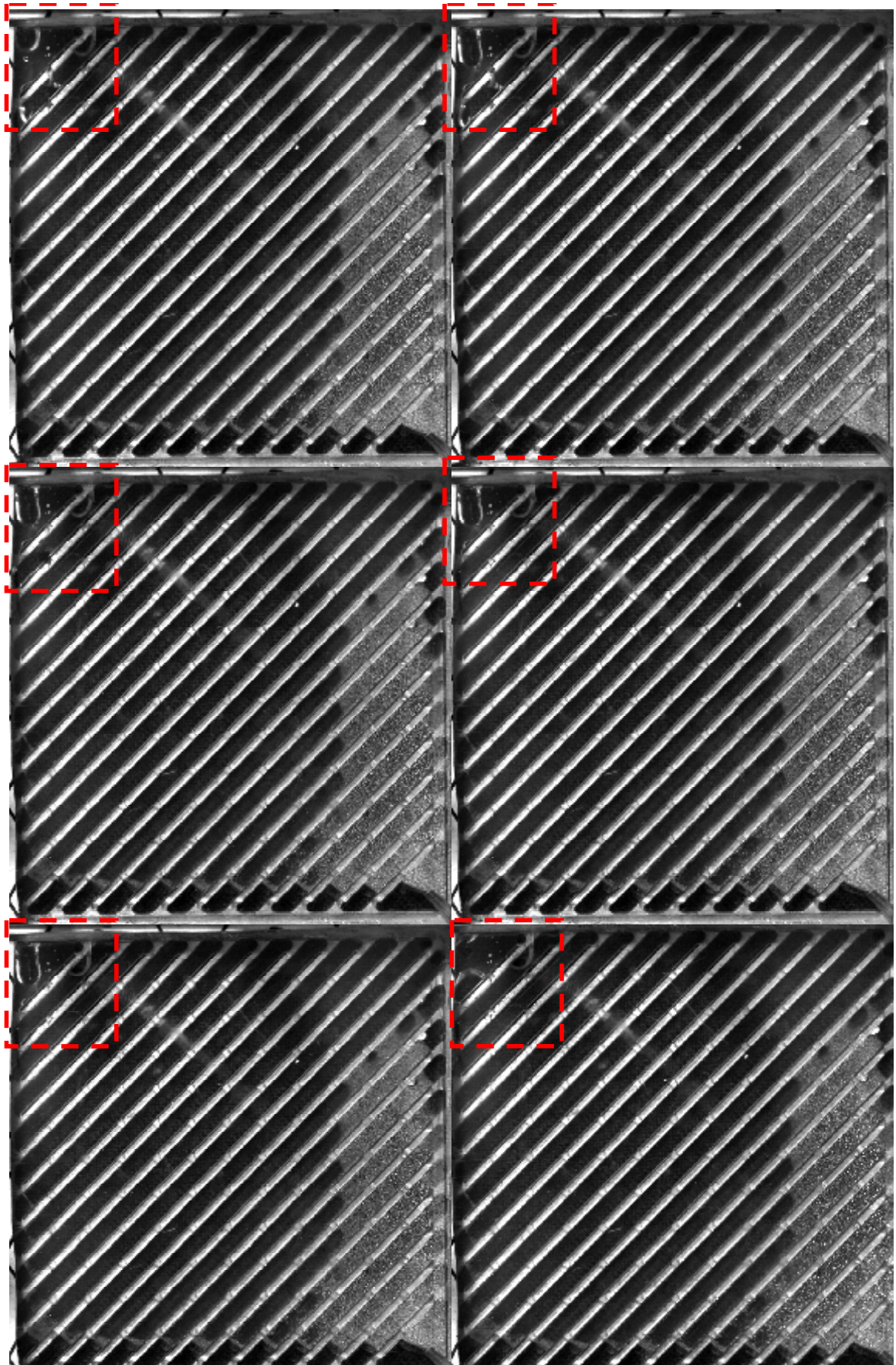
Teniendo en cuenta los resultados expuestos hasta el momento, puede concluirse que la geometría en cascada es más eficiente en el arrastre y drenaje del agua que la geometría de serpentín-paralelo. Es importante recordar que el diseño empleado para la geometría de flujo en cascada se caracteriza por mantener la sección de paso del gas constante a lo largo de la placa, y por tanto, el gas circula a velocidad constante entre cada fila de obstáculos [63]. Al traspasar estas barreras, el gas se ve forzado a llenar las áreas vacías favoreciendo de esta forma su paso a través de la GDL hacia la capa catalítica y consiguiendo una distribución del gas muy homogénea sobre esta zona, como ya fue demostrado por Lozano *et al.* [62] para una celda sin reacción química con esta misma geometría de canal.

### 4.5.3. Gestión del agua en el ánodo

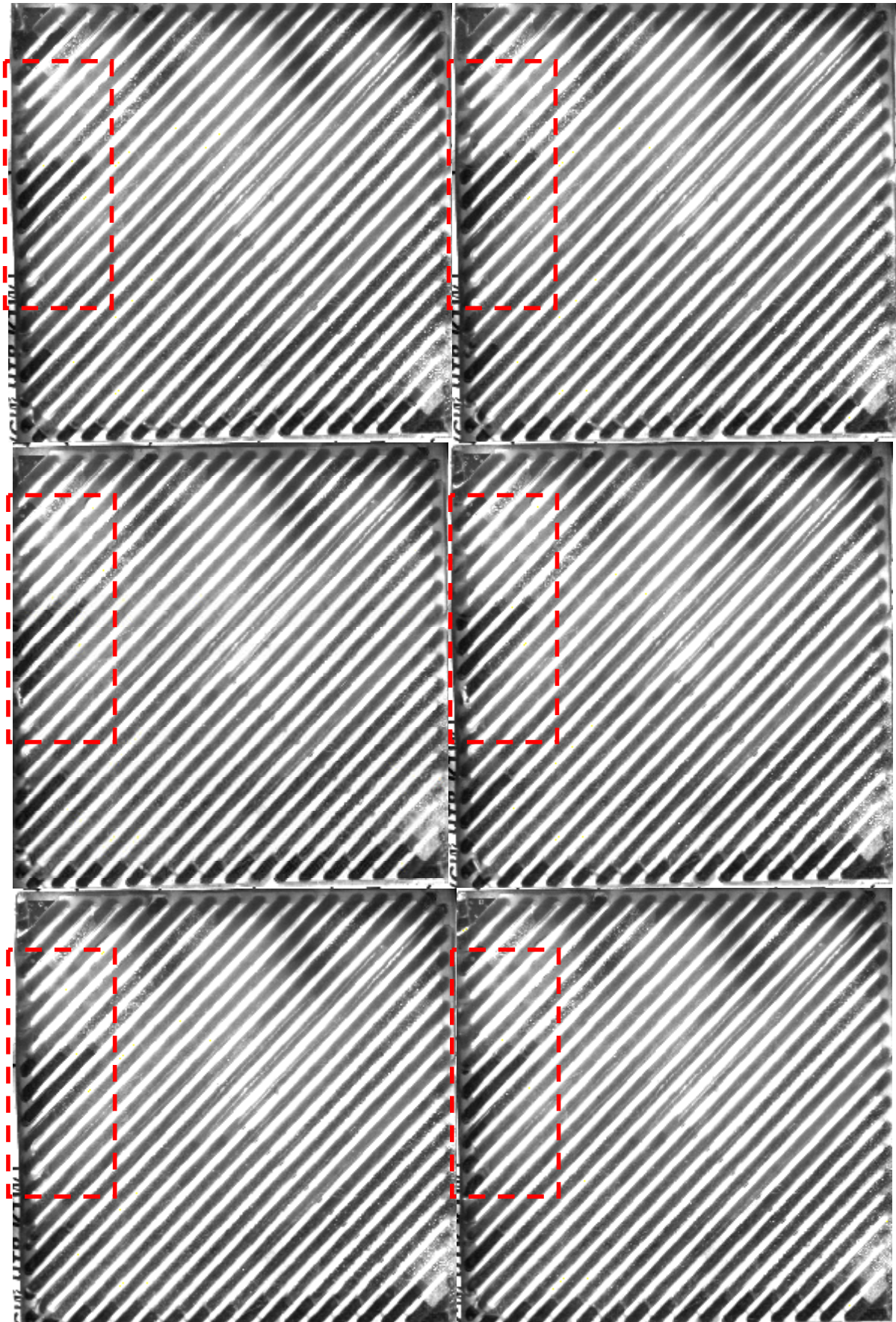
A diferencia del estudio realizado en el cátodo, en este caso el agua que se va a visualizar proviene únicamente de la humedad impuesta a los gases de entrada. Teniendo en cuenta las condiciones en que se opera la celda, como la baja intensidad de corriente o que ambos lados operan con la salida en abierto, se puede despreciar el transporte de agua (back-diffusion y por gradientes de presiones) desde el cátodo hacia el ánodo a través de la membrana.

En las Figuras 4.14 y 4.15 se muestra una secuencia de imágenes tomadas para cada una de las geometrías que se están estudiando, serpentín-paralelo y cascada. Cada secuencia está formada por seis imágenes tomadas con un intervalo de 2 s entre ellas tras haber transcurrido 45 min desde la puesta en marcha de las pilas y con las monoceldas entregando una corriente eléctrica de 3.5 A a 0.6 V. En todas ellas, la entrada del gas se produce por la esquina superior izquierda y la salida por la esquina inferior derecha. Observando el punto de entrada se ha notado que cuando el hidrógeno se alimenta saturado se produce una expansión súbita en ese punto. Este fenómeno, junto con el hecho de que la placa se encuentra a temperatura ambiente, es decir, por debajo de la temperatura de entrada de la corriente gaseosa, propicia la condensación del agua y formación de una gota, como se observa en la región marcada con líneas de puntos de la Figura 4.15.

Además, en esta última figura se observa nuevamente la formación de zonas brillantes que van incrementando su intensidad debido a la dispersión de la luz producida por las propias gotas de agua que se van acumulando sobre la cara interna de la placa. Este resultado sugiere que existe una peor gestión del agua en la placa de serpentín-paralelo que en la de cascada, donde este fenómeno es menos acusado.



**Figura 4.14** Ánodo de la geometría en cascada. Imágenes consecutivas (cada 2 s) del comportamiento del agua a los 45 min de la puesta en marcha



**Figura 4.15** Ánodo de la geometría serpentin-paralelo. Imágenes consecutivas (cada 2 s) del comportamiento del agua a los 45 min de la puesta en marcha

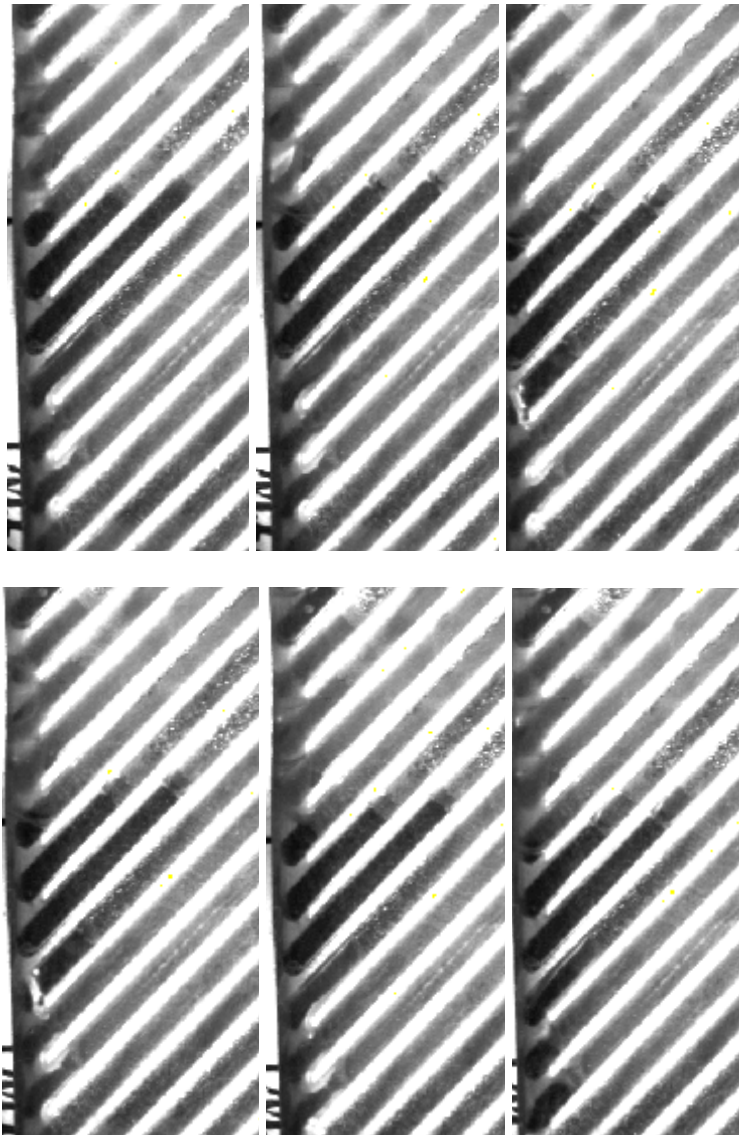


Por otro lado, debe indicarse que en la geometría en serpentín-paralelo se produce un mayor aumento de la pérdida de carga debido al bloqueo total o parcial de uno o varios de sus canales, dependiendo de las condiciones de operación. Cuando una gota emerge por la capa difusora desde la capa catalítica hasta la superficie de la GDL, tiende a ser arrastrada con la corriente de gas formando un flujo bifásico homogéneo. Al aumentar la cantidad de agua producida, parte de la misma se deposita sobre el fondo de los canales formando flujos del tipo anulares. Sin embargo, si el agua sigue acumulándose puede llegar a formar un flujo del tipo tapón, causando el bloqueo total del canal, especialmente si se trata de canales estrechos. Este tipo de patrones de flujo requieren de altas presiones y velocidades del gas para poder arrastrar el líquido que tapona el conducto y mantener la circulación del gas a lo largo de todo el serpentín. Sin embargo, en la geometría en cascada no existe esta situación, ya que no existen canales individuales propiamente dichos. El particular diseño de esta geometría permite que el agua condensada se drene más fácilmente entre las filas de obstáculos, alcanzando fácilmente los canales laterales y evacuando directamente el agua a través de ellos hasta la parte inferior de la placa, como puede verse en la Figura 4.14. Al igual que ocurría en el análisis realizado en los cátodos, se observa una progresiva acumulación del agua en el canal inferior, aunque este problema puede resolverse, como ya se ha comentado anteriormente, rectificando la posición de la pila y colocándola con el canal de salida perpendicular al suelo.

Las características transitorias de la condensación del líquido, así como algunos fenómenos de transporte interesantes pueden ser analizados a partir de los aumentos realizados a las áreas marcadas en las Figuras 4.14 y 4.15 y que se muestran en las Figuras 4.16 y 4.17. En la geometría de serpentín-paralelo se observa un proceso transitorio en el transporte del agua. Debido a la acumulación del agua en determinados canales, se produce la formación de meniscos de agua, los cuales crecen de manera progresiva, como se puede ver en los canales centrales de las imágenes. Cuando la fuerza de arrastre del gas es mayor que la tensión superficial que experimenta el líquido con la pared, se rompe la interfase que los une desprendiéndose el líquido y pudiendo ser arrastrado por el gas. Este proceso se repite continuamente en diversos puntos de los canales de la geometría de serpentín-paralelo. Por otro lado, en la geometría en cascada se observa la formación de una gota en el puerto de entrada a la pila (Figura 4.17). Las imágenes muestran como la gota crece y rápidamente cae efecto de la gravedad.

Estos dos comportamientos transitorios también se comprueban a través de las medidas de pérdida de carga realizadas para ambas geometrías. Estas medidas muestran fluctuaciones en torno a un valor constante de forma periódica. En concreto, para el periodo en el que se tomaron las imágenes de las Figuras 4.16 y 4.17 (45 min), se ha obtenido un valor de pérdida de carga de 60 Pa y 40 Pa para el estado estacionario de la geometría en serpentín-paralelo y en cascada, respectivamente. Para la geometría en serpentín, la pérdida de carga aumenta hasta un valor de

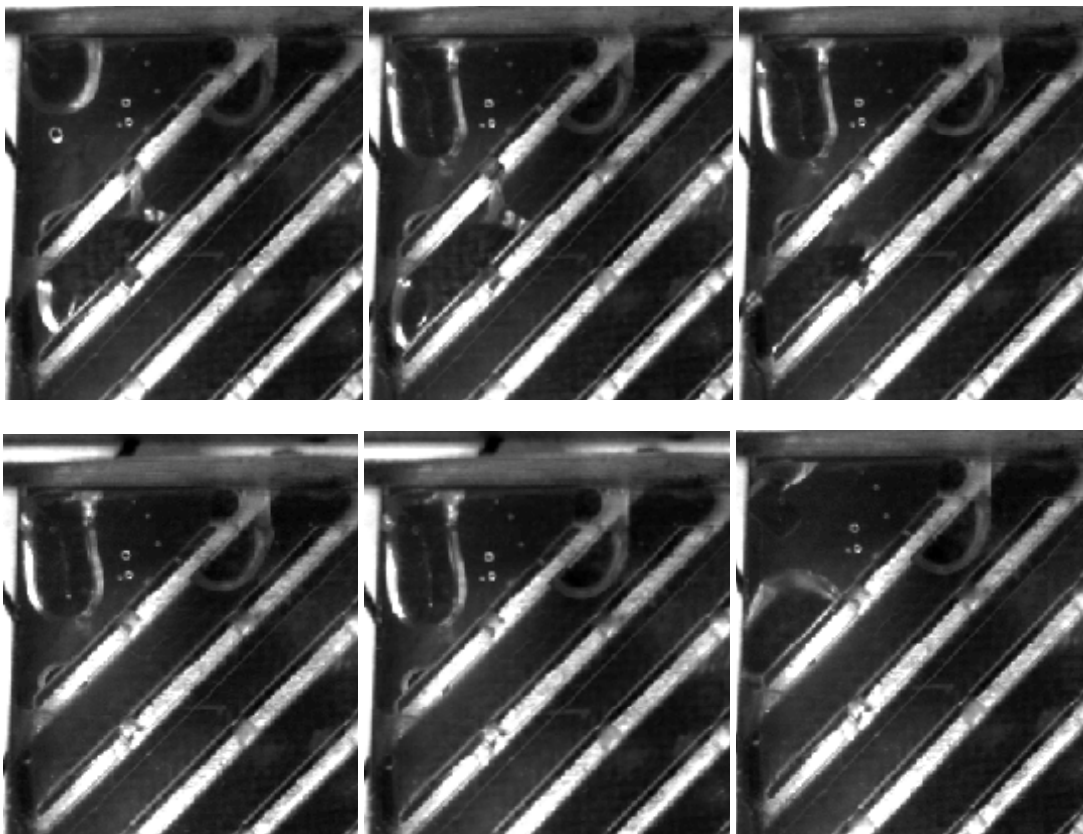
140 Pa y, posteriormente, se registra una caída hasta el valor estacionario. Se demuestra que esta variación está en consonancia con la dinámica del proceso de transporte de agua previamente comentado, ya que se alcanza el valor máximo de pérdida de carga justo antes de producirse la ruptura del menisco de agua que se forma en algunos canales. Ambos resultados conjuntamente indican la presencia de un flujo de tipo tapón en los canales, en vez de un flujo anular [23]. Por tanto, a la vista de estos resultados, podría decirse que un incremento del ancho del canal podría mejorar sustancialmente el transporte y arrastre del agua, evitando la formación de patrones del tipo tapón.



**Figura 4.16** Secuencia de imágenes de la formación del menisco de agua en los canales de la placa serpentin-paralelo debido al arrastre de la corriente gaseosa. Estas imágenes corresponden al zoom de las zonas marcadas en la Figura 4.15

En el caso de la geometría en cascada se observa como el proceso de formación y desprendimiento de la gota a la entrada de la pila por efecto de la gravedad también conlleva un aumento y re-estabilización del valor medido de la pérdida de carga del sistema. Previo a la

rotura de la gota, la pérdida de carga aumenta hasta alcanzar un máximo de 98 Pa y, posteriormente, desciende hasta los 40 Pa medidos para el estado estacionario. No se han encontrado referencias concretas sobre fluctuaciones de pérdida de carga en pilas asociadas a la formación y manejo de agua en estas condiciones. Sin embargo, estas fluctuaciones del gas podrían ser beneficiosas para el funcionamiento de la pila, ya que pueden provocar un incremento de los procesos de difusión de hasta de 3 o 4 órdenes de magnitud en el coeficiente de difusión molecular [66], como recientemente se ha demostrado a través de forzados acústicos en el flujo de gas del cátodo en un monocelda por Kim *et al.* [67].



**Figura 4.17** Secuencia de imágenes de la formación y rotura de la gota de agua a la entrada de la placa en cascada. Estas imágenes corresponden al zoom de las zonas marcadas en la Figura 4.14

#### 4.6. CONCLUSIONES

Esta investigación experimental sobre la formación, condensación y gestión del agua se ha basado en la visualización de los flujos, el análisis de imágenes y la medida de la caída de presión entre los puntos de entrada y salida de ambos gases en dos monoceldas con distinta geometría de canal: serpentín-paralelo y cascada, reportando interesantes resultados. Como era de esperar, la mayor parte del agua existente en el cátodo ha sido generada por la reacción química. En este lado de las celdas se ha observado la existencia de una densa niebla en determinadas áreas, la cual termina depositándose sobre la superficie de las placas. Se ha verificado que la cantidad de agua líquida en el interior de la celda de serpentín-paralelo era

mayor que en la de cascada. Este resultado concuerda con las medidas de caída de presión para ambas geometrías, y sugiere que el agua es mejor gestionada por la pila con placas con geometrías de flujo en cascada.

En el ánodo, el agua presente proviene de la humidificación del flujo de hidrógeno antes de su entrada a la pila. El agua contenida en la corriente bifásica condensa a su entrada a la celda, provocando fenómenos transitorios diferentes en dependencia de la geometría de flujo de gases. Se ha verificado la existencia de fluctuaciones en la medida de la caída de presión, las cuales están asociadas a estos procesos transitorios de la gestión del agua. En el caso de la monocelda de serpentín-paralelo, las fluctuaciones de presión se deben a formación de meniscos de agua que, después de crecer, causan el taponamiento en algunos canales. Cuando esto sucede la caída de presión medida aumenta, disminuyendo a su valor estacionario una vez que la fuerza de tensión superficial del menisco es menor que la de presión del gas, lo cual causa su rotura. Por otro lado, en el caso de la geometría en cascada, estas fluctuaciones no se deben a taponamientos completos de canales sino a la formación, crecimiento y rotura de una gota en la entrada de la zona de reacción química.

Se ha comprobado que el diseño de la geometría de flujo y un correcto posicionamiento de los canales laterales de la celda con geometría en cascada permiten obtener un rápido y eficiente drenaje del agua condensada, evitando de esta forma las acumulaciones y el encharcamiento de los canales y la capa difusora.

## 4.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 334-344.
- [2] A. Weber, R. Darling, J. Meyers, J. Newman, Mass transfer at two-phase and three-phase interfaces. in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, (Eds.), *Handbook of Fuel Cell: Fundamental Technology and Applications*, Wiley, 2005, pp. 47-69.
- [3] X. Ye, C.-Y. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B683-B686.
- [4] F.A.L. Dullien, *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [5] F. Barbir, 4. Main Cell Components, Materials Properties and Processes, *PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 73-113.
- [6] T.F. Fuller, J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992) 1332-1337.
- [7] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 297-302.
- [8] J. Thomas A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 1041-1047.
- [9] M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics* 125 (1999) 213-223.
- [10] G. Xie, T. Okada, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 3057-3062.
- [11] X. Ren, S. Gottesfeld, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001) A87-A93.
- [12] Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang, Z. Liu, J. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 3120-3124.

- [13] W. Braff, C.K. Mittelsteadt, *ECS Transactions* 16 (2008) 309-316.
- [14] F. Meier, G. Eigenberger, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1731-1742.
- [15] S. Ge, B. Yi, P. Ming, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A1443-A1450.
- [16] S. Ge, X. Li, B. Yi, I.-M. Hsing, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) A1149-A1157.
- [17] X.G. Yang, F.Y. Zhang, A.L. Lubawy, C.Y. Wang, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A408-A411.
- [18] K. Tüber, D. Pócza, C. Hebling, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 403-414.
- [19] F.-B. Weng, A. Su, C.-Y. Hsu, C.-Y. Lee, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 674-680.
- [20] A. Hakenjos, H. Muentzer, U. Wittstadt, C. Hebling, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 213-216.
- [21] H. Masuda, K. Ito, T. Oshima, K. Sasaki, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 303-313.
- [22] X. Liu, H. Guo, C. Ma, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 267-280.
- [23] F.Y. Zhang, X.G. Yang, C.Y. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A225-A232.
- [24] C. Bao, M. Ouyang, B. Yi, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1040-1057.
- [25] S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A269-A272.
- [26] S. Tsushima, S. Hirai, K. Kitamura, M. Yamashita, S. Takase, *Applied Magnetic Resonance* 32 (2007) 233-241.
- [27] K.W. Feindel, S.H. Bergens, R.E. Wasylshen, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 14192-14199.
- [28] A. Bazylak, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3845-3857.
- [29] J.B. Siegel, D.A. McKay, A.G. Stefanopoulou, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) B1168-B1178.
- [30] A. Turhan, K. Heller, J.S. Brenizer, M.M. Mench, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1195-1203.
- [31] T.A. Trabold, J.P. Owejan, D.L. Jacobson, M. Arif, P.R. Huffman, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006) 4712-4720.
- [32] N. Pekula, K. Heller, P.A. Chuang, A. Turhan, M.M. Mench, J.S. Brenizer, K. Ünlü, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 542 (2005) 134-141.
- [33] M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S. Chen, D.N. McBrayer, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A902-A908.
- [34] T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 11119-11128.
- [35] I. Manke, C. Hartnig, M. Grunerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 174105-174103.
- [36] P.K. Sinha, P. Halleck, C.-Y. Wang, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006) A344-A348.
- [37] J.H. Nam, M. Kaviany, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 4595-4611.
- [38] V. Gurau, M.J. Bluemle, E.S. De Castro, Y.-M. Tsou, J.J.A. Mann, J.T.A. Zawodzinski, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1156-1162.
- [39] J.H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviany, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009) 2779-2791.

- [40] R. Anderson, L. Zhang, Y. Ding, M. Blanco, X. Bi, D.P. Wilkinson, *Journal of Power Sources* 195 4531-4553.
- [41] Z. Lu, S.G. Kandlikar, C. Rath, M. Grimm, W. Domigan, A.D. White, M. Hardbarger, J.P. Owejan, T.A. Trabold, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3445-3456.
- [42] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 905-913.
- [43] D. Natarajan, T. Van Nguyen, *Current distribution in PEM fuel cells. Part 1: Oxygen and fuel flow rate effects*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2005, pp. 2587-2598.
- [44] P. Rodatz, F. Büchi, C. Onder, L. Guzzella, *Journal of Power Sources* 128 (2004) 208-217.
- [45] W. He, G. Lin, T. Van Nguyen, *Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2003, pp. 3221-3228.
- [46] S.G. Kandlikar, Z. Lu, W.E. Domigan, A.D. White, M.W. Benedict, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009) 1741-1752.
- [47] L. Valiño, R. Mustata, M.I. Gil, J. Martín, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 11425-11436.
- [48] C. Siegel, *Energy* 33 (2008) 1331-1352.
- [49] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991) 2334-2342.
- [50] T.E. Springer, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 3513-3526.
- [51] S. Um, C.-Y. Wang, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 211-223.
- [52] T.V. Nguyen, R.E. White, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 2178-2186.
- [53] D. Natarajan, T. Van Nguyen, *Journal of Power Sources* 115 (2003) 66-80.
- [54] S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6748-6754.
- [55] D. Natarajan, T.V. Nguyen, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001) A1324-A1335.
- [56] B. Mishra, J. Wu, *Renewable Energy* 34 (2009) 2296-2307.
- [57] D. Song, Q. Wang, Z.-S. Liu, C. Huang, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 928-942.
- [58] J.J. Baschuk, X. Li, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 181-196.
- [59] U. Pasaogullari, C.-Y. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) A380-A390.
- [60] S. Um, C.-Y. Wang, K.S. Chen, *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000) 4485-4493.
- [61] M.F. Serincan, S. Yesilyurt, *Transient Analysis of Proton Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) at Start-Up and Failure*, WILEY-VCH Verlag, 2007, pp. 118-127.
- [62] A. Lozano, L. Valiño, F. Barreras, R. Mustata, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 711-722.
- [63] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, R. Mustata, C. Marín, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 841-850.
- [64] F. Barbir, *6. Stack Design, PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 147-206.
- [65] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Marín, A. Pascau, *Journal of Power Sources* 144 (2005) 54-66.
- [66] U.H. Kurzweg, *Journal of Fluid Mechanics* 156 (1985) 291-300.
- [67] Y.H. Kim, H.S. Han, S.Y. Kim, G.H. Rhee, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 112-117.

## ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES PARA PLACAS METÁLICAS

---

En la mayoría de los dispositivos comerciales las placas bipolares de las pilas PEM son de grafito no poroso porque resulta químicamente inerte al ambiente en el que se producen las reacciones electroquímicas. Bajo estas condiciones, cualquier metal presente en las placas bipolares y terminales se encuentra sometido a una fuerte corrosión dando lugar a la disolución de diferentes iones que pueden unirse a los grupos sulfónicos de las membranas electrolíticas, limitando el transporte de protones a través del electrolito. Además, el grafito no poroso es mucho más ligero ( $1.9 \text{ g/cm}^3$ ) que otros metales empleados en la fabricación de placas bipolares como el acero ( $7.9 \text{ g/cm}^3$ ) y el latón ( $8.5 \text{ g/cm}^3$ ). Como principales desventajas si se compara con los metales, hay que señalar sus bajos valores de conductividades eléctrica (principalmente en el *plano-z*) y térmica. Esta baja conductividad térmica exige disponer de sistemas de refrigeración óptimos porque, de otra forma, la temperatura de la pila excedería la de trabajo de la membrana provocando su deshidratación y la pérdida de potencia del dispositivo.

El aluminio (Al) o alguna de sus aleaciones, son buenos candidatos para ser empleados como placas metálicas porque reducen drásticamente el peso de la pila con respecto al que tendría si se usasen otros metales. Este metal tiene una densidad baja ( $2.3 \text{ g/cm}^3$ ), así como una elevada conductividad eléctrica, mucho mejor que la del grafito ( $37.7 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ ) y mejor conductividad térmica. Sin embargo, el aluminio tiende a formar óxidos superficiales (alúmina), especialmente cuando está en un medio acuoso, lo que provoca un aumento de la resistividad, y una drástica disminución de la potencia de la pila.

El objetivo de este capítulo es el de estudiar el comportamiento de diferentes tipos de recubrimientos superficiales aplicados sobre placas bipolares de aluminio, de forma que garanticen un funcionamiento electroquímico adecuado de la pila, así como una vida útil similar a las placas fabricadas con grafito. El estudio se ha desarrollado sobre cuatro prototipos de pilas de cátodo cerrado diseñados especialmente para este propósito. Los recubrimientos empleados son: níquel químico, carburo de wolframio, nitruro de cromo y nitruro de cromo y zirconio.

## 5.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se planteó en el capítulo 2, de los dos tipos de recubrimientos que existen, de base carbonosa y los de base metálica, son estos últimos a los que mayor atención se les ha prestado como protectores de placas metálicas en pilas de tipo PEM. A continuación, se resumen los tres tipos de recubrimientos superficiales más empleados en placas metálicas cuya aplicación a placas de aluminio es el objeto de estudio de este capítulo.

### **Recubrimientos de Níquel (Ni) químico**

Aunque el níquel también ha sido estudiado como material base de placas bipolares [1], este apartado se centra en su uso como recubrimiento de placas metálicas, sólo o como aleación con otra sustancia. La opción de placas de aluminio con un recubrimiento galvanizado de níquel dopado con cromo o fósforo es una opción muy rentable frente a otro tipo de recubrimientos superficiales como los de oro. En este sentido varios autores han realizado diversos trabajos sobre el tema, estudiando cuales son las mejores aleaciones de níquel y sus composiciones. Feng *et al.* [2; 3] realizaron un estudio de implantación de iones de níquel en bases de acero inoxidable para modificar la composición de la capa pasiva. En una segunda fase, añadieron también iones de cromo junto con los de níquel. En ambos casos obtuvieron resultados satisfactorios, reduciéndose la degradación en las placas y la resistencia de contacto conforme se aumentaba la cantidad de iones implantados, tanto de Ni como en el caso de Ni-Cr.

Por otro lado, y más concretamente utilizando bases de aluminio 1050, El-Enin *et al.* [4] estudiaron varias composiciones para recubrimientos de níquel depositados por galvanización y obtuvieron mejores eficiencias eléctricas y mayor tiempo de vida útil de las placas niqueladas frente a homologas de grafito. Entre los recubrimientos estudiados se encontraban aleaciones de Ni-Co, Ni-Fe-C, Ni-Mo-Fe y Ni-Mo-Fe-Cr, todas ellas con altas concentraciones de Ni como material prioritario del recubrimiento, siendo la aleación de Ni-Mo-Fe-Cr recocido a 400°C con la que se obtuvieron mejores resultados.

Otra aleación muy interesante dentro de los aditivos que acompañan al Ni es la formada con fósforo y su deposición mediante 'electroless plating'. J. Y. Lin *et al.* [5] obtuvieron muy buenos resultados en sus estudios en esta área. Basándose en los resultados de Jayaraj *et al.* [6], donde se determinó que los materiales amorfos eran químicamente homogéneos y no presentaban alteraciones superficiales como agujeros u otro tipo de daños, decidieron desarrollar un recubrimiento de bajo coste basado en un sustrato de níquel dopado con fósforo y depositado mediante condiciones controladas para conseguir la estructura amorfa de la aleación Ni-P. Además, introdujeron una capa de Cu entre el metal base de la placa y el recubrimiento para reducir la resistencia eléctrica y mejorar la adherencia. Estas placas fueron probadas en pilas de



metanol (DMFC) obteniéndose resultados muy prometedores, mayores eficiencias eléctricas y resistencia a la corrosión, en comparación con otras placas comerciales.

### **Recubrimientos de carburos metálicos (WC) en placas de aluminio**

Los carburos metálicos también han sido estudiados, aunque en menor medida, como recubrimientos para placas bipolares metálicas. Por ejemplo, Y. Hung *et al.* [7] realizaron un estudio comparando el funcionamiento de pilas con placas de grafito y con placas de aluminio recubiertas por un carburo metálico del cual no daban la composición. En este trabajo se concluyó que la pila que poseía el recubrimiento basado en carburos metálicos presentaba mejor eficiencia y mayor durabilidad de los materiales que las placas de grafito.

Tawfik *et al.* [8] realizaron un estudio, tanto en placas de aluminio como de acero inoxidable, con un recubrimiento obtenido a partir de la densificación de una aleación amorfa de carburo mediante la técnica de proyección térmica a alta velocidad (HVOF, según las siglas en inglés). El empleo de esta técnica minimizó sustancialmente la aparición de agujeros o macro/micro roturas en el recubrimiento que pudiesen poner en peligro la integridad del sustrato, tal y como se constató al final de 1000 horas de funcionamiento. Se compararon los resultados obtenidos con estas placas frente a los logrados con otras de idénticas características geométricas pero de composite grafitico, y se concluyó que el funcionamiento de las pilas recubiertas con carburos era superior a su homólogo en grafito.

Más concretamente, sobre los carburos de wolframio (o tungsteno), los cuales han sido estudiados en el presente trabajo, no se han encontrado antecedentes bibliográficos específicos como recubrimientos para placas bipolares metálicas en pilas de combustible.

### **Recubrimientos de nitruros metálicos en placas de aluminio**

Los recubrimientos de nitruros metálicos simples o binarios (CrN, TiN, VN, ZrN, Cr/ZrN, Ti/CrN...) ofrecen buena resistencia a la corrosión a la vez que sus propiedades de conducción eléctrica y térmica son elevadas, tal y como se ha demostrado en varios estudios realizados con estos sustratos en placas bipolares de acero inoxidable o aluminio. Esta tesis se centra en el estudio experimental únicamente de recubrimientos de CrN y Cr/ZrN depositados mediante la técnica de deposición física de vapores mediante evaporación por arco catódico (PVD-CAE) en placas de aluminio. En esta área también se han realizado algunos estudios sobre la aplicabilidad de estos recubrimientos, aunque las técnicas de deposición de los recubrimientos o el material base eran diferentes.

Por un lado, J. Hu *et al.* [9] estudió recubrimientos de CrN depositados sobre placas de aluminio pero mediante la técnica 'magnetron sputtering', mientras que Q. G. Zhou [10] investigó el comportamiento de este recubrimiento depositado mediante la técnica de arco catódico sobre

acero H13. En ambos casos, los resultados fueron satisfactorios, observándose un descenso en la degradación de las placas y un aumento en la resistencia a la corrosión frente al observado en las matrices metálicas descubiertas.

Los recubrimientos de ZrN, aunque menos estudiados hasta el momento en el ámbito de las pilas de combustible, también se presentan como una opción factible en este campo debido a sus propiedades de dureza y resistencia corrosiva. Se ha demostrado que estos recubrimientos tienen mejor comportamiento ante la corrosión conforme aumenta el empaquetamiento de su red cristalina y el espesor de la capa de ZrN. Aunque es posible también su deposición mediante PVD-CAE, ésta se dificulta frente a la de otros nitruros metálicos debido a su alto punto de fusión, su baja presión de vapor y la mayor facilidad de contaminación por oxígeno y carbón. En general, las propiedades de los recubrimientos de ZrN varían según la técnica de deposición y los parámetros del proceso, ya que provoca resultados diferentes en la estructura interna del recubrimiento [11; 12; 13].

## 5.2. PROTOTIPOS DE PILAS DE CÁTODO CERRADO DISEÑADOS

Los prototipos de pilas de cátodo cerrado que se han diseñado para este estudio, tienen una geometría de flujo del tipo “cascada” en las dos caras (ánodo y cátodo), similar a la diseñada para una de las monoceldas empleadas en el capítulo anterior. Como ya se ha discutido, un diseño óptimo de esta geometría impone que el área de flujo en cada fila se mantenga constante e igual a la del conducto de entrada de gases a la placa [14]. Sin embargo, las geometrías de flujo en “cascada” empleadas en las placas de los prototipos son, desde el punto de vista fluidodinámico, bastante más sencillas que las óptimas. Esto se debe a que también tiene que optimizarse la trayectoria de las herramientas de corte empleadas en las máquinas de control numérico (CNC).

Las placas de estos prototipos (bipolares y terminales) se han fabricado mecanizando la geometría en cascada, con un área activa de  $25 \text{ cm}^2$  ( $5 \times 5 \text{ cm}$ ), en aluminio 5083, también conocido como *Magnal-45*. Sus principales propiedades se resumen en la Tabla 5.1. Con esta área activa, y considerando una densidad de corriente de  $0.3 \text{ A/cm}^2$ , se han calculado, empleando la misma metodología que en el capítulo anterior, unos consumos de hidrógeno y oxígeno por celda de 86.7 Nml/min y 57.8 Nml/min, respectivamente.

Para ambos prototipos se ha mantenido el mismo espesor de placa, tanto para las terminales (9 mm) como para las bipolares (4 mm). Los dos prototipos tienen también en común que las propias placas terminales tienen una cara con geometría de flujo y una pestaña con un orificio para facilitar la conexión eléctrica. De esta forma combinan las tareas de ser, simultáneamente, placas monopolares (cátodo o ánodo) y colectores de corriente. La configuración seleccionada

para la circulación del H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> en los dos prototipos es la de tipo “Z”, donde la entrada y la salida de cada gas están situadas en las placas terminales opuestas.

	Unidades	Valor
Densidad	[g/cm <sup>3</sup> ]	2.7
Conductividad eléctrica	[S/m]	37.7·10 <sup>6</sup>
Conductividad térmica	[W/(m·C)]	120
Calor específico	[J/(kg·C)]	945
Módulo de elasticidad	[MPa]	71000
Coefficiente de Poisson	[-]	0.33
Límite elástico	[MPa]	240
Tensión de rotura	[MPa]	330

Tabla 5.1 Propiedades físicas del aluminio 5083

### 5.2.1. Prototipo 1. Placas bipolares y terminales

Para garantizar una distribución homogénea de gases reactantes a cada celda, los canales de distribución (o colectores de gases) deben dimensionarse de forma correcta. Es necesario, de forma general, disponer de códigos de CFD empleando las ecuaciones de Navier-Stokes, o utilizar un método iterativo simple en el que se consideran las ecuaciones de pérdidas de carga y el número de Reynolds. Para ello se imponen los siguientes criterios de diseño:

- Para garantizar la distribución uniforme del flujo a cada celda desde el colector común, según Weber [15] debe imponerse que la relación entre las áreas transversales de las entradas a las celdas y el área transversal al flujo del colector sea,

$$0.5 < \frac{\sum A_{\text{entrada celda},i}}{A_{\text{colec.}}} < 0.57 \quad \text{Ec. 5.1}$$

- Se supone un diámetro del colector y se calcula el número de Reynolds del fluido en su interior por las ecuaciones,

$$v_{\text{gas}} = \frac{4 \dot{v}_{\text{gas}}}{\pi d_{\text{colec.}}^2} \quad \text{Ec. 5.2}$$

$$Re_{\text{gas}} = \frac{v_{\text{gas}} d_{\text{colec.}} \rho_{\text{gas}}}{\mu_{\text{gas}}} \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde  $\dot{v}_{\text{gas}}$  es el flujo volumétrico del gas reactante calculado previamente, pero considerando el número total del celdas de la pila. El valor del diámetro supuesto tiene que garantizar, a su vez, que el flujo del gas por su interior sea laminar, por lo que al tratarse de un conducto circular el Re

deberá ser inferior a 2300. Así, se deben cumplir las premisas anteriores, imponiendo las condiciones de operación más exigentes para cada gas. En el ánodo se considera que la corriente de entrada se encuentra saturada a 75°C y 250 mbar de presión manométrica con el caudal de gas correspondiente a una estequiometría de 1.5 y la potencia fijada para la pila de mayores dimensiones que se desea construir. En los casos de cátodo cerrado, se considera que el oxígeno se introduce seco y con estequiometría 2, ya que el agua debe generarse en esa zona por la propia reacción electroquímica. La densidad y viscosidad promedio de las corrientes de entrada en las condiciones antes citadas se han calculado mediante las Ecs. 5.4 y 5.5 y los resultados pueden verse en la Tabla 5.2.

$$\rho_{prom} = X_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} + X_{gas} \cdot \rho_{gas} \quad \text{Ec. 5.4}$$

$$\mu_{prom} = X_{H_2O} \cdot \mu_{H_2O} + X_{gas} \cdot \mu_{gas}^1 \quad \text{Ec. 5.5}$$

	$X_{agua}$ [%]	$X_{gas}$ [%]	$\rho_{prom}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu_{prom}$ [Pa·s]
Ánodo: HR 100%; 75°C; 1.25 bar abs	31.37	68.63	0.3038	$1.05 \cdot 10^{-5}$
Cátodo: HR 0%, 25°C; 1 bar abs	0	1	1.291	$2.06 \cdot 10^{-5}$

**Tabla 5.2 Densidad y viscosidad del H<sub>2</sub> saturado y del O<sub>2</sub> seco en las condiciones de diseño**

- Una vez determinado el diámetro del colector es posible calcular la pérdida de carga en el conducto. Al ser un conducto circular y tratarse de un flujo laminar, el factor de fricción puede calcularse a partir de la Ec. 5.6,

$$f_D = \frac{64}{Re_{gas}} \quad \text{Ec. 5.6}$$

y la pérdida de carga en el colector de entrada se determina mediante la Ec. 5.7.

$$\Delta P_{colec.} = f_D \frac{L_{colec.}}{d_{colec.}} \frac{\rho_{gas} v_{gas}^2}{2} \quad \text{Ec. 5.7}$$

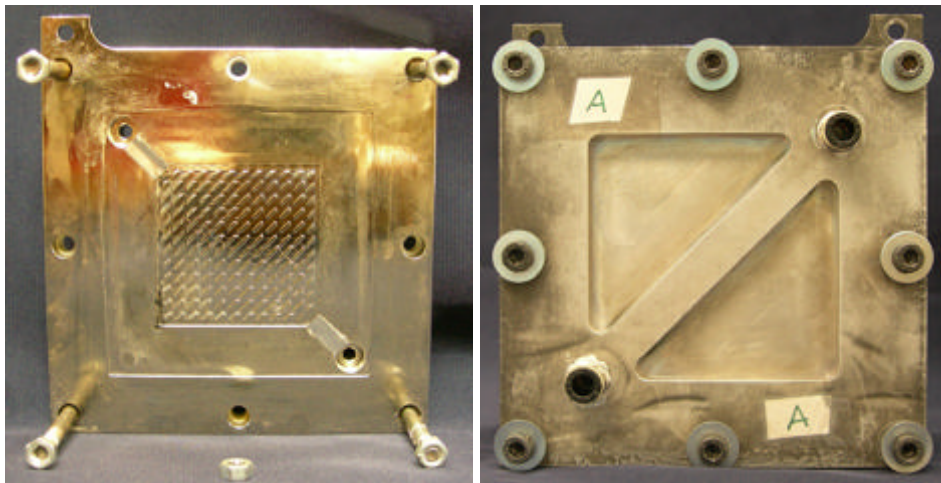
Aquí,  $L_{colec.}$  es la longitud total del colector, la cual se calcula considerando que el espesor de las MEAs comprimidas es de 0.6 mm, así como conociendo los espesores de las placas que forman las pilas.

<sup>1</sup> Aunque se sabe que estrictamente la viscosidad de una mezcla de gas y vapor de agua no se calcula como un promedio a partir de su composición, en este caso se utiliza esta aproximación por simplificar los cálculos.

- Finalmente, se comprueba que la relación entre la pérdida de carga que impone la geometría de flujo de la placa (calculada al diseñar la misma con el procedimiento descrito en el capítulo 4) y la que impone el colector ( $\Delta P_{Placas}/\Delta P_{colect.}$ ) sea mayor que 10. En caso de que esta condición no se cumpla, se supone un nuevo valor de diámetro para el colector y se comienza el cálculo.

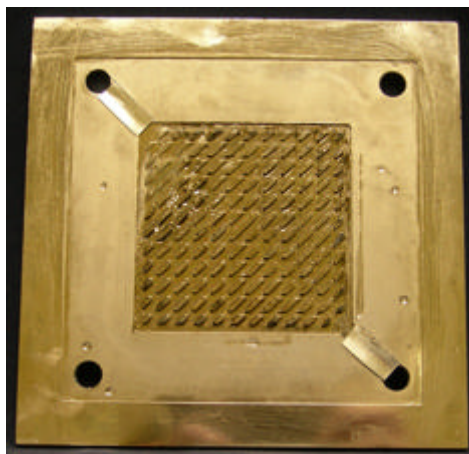
Este prototipo se ha formado con 5 celdas individuales. Por ello, los flujos de hidrógeno y oxígeno a considerar en el cálculo son 0.43 NI/min. y 0.29 NI/min., respectivamente. Con estos valores, el diámetro de los dos colectores es de 4.5 mm para el del hidrógeno y de 5 mm para el del oxígeno.

Una particularidad de este prototipo es que la zona central que rodea el área activa está rebajada para albergar el sistema de sellado y la MEA, garantizando un adecuado contacto eléctrico. Esta configuración exige colocar una lámina de material aislante en la parte exterior al rebaje para evitar el contacto eléctrico entre placas. Como se muestra en la Figura 5.1, el sistema de cierre y apriete se basa en 8 tornillos colocados en disposición cuadrada en la parte externa de la placa. Además, en estas placas terminales se ha decidido realizar dos vaciados en la cara exterior para reducir su peso.



**Figura 5.1 Imagen de las placas terminales final del prototipo 1**

Por otro lado, se ha detectado durante los ensayos que los sellos se introducían en los canales que hay desde el orificio de entrada hasta el área activa. Este problema se ha solucionado colocando sobre los canales unas finas planchas de acero inoxidable para evitar que el sello tuviese acceso al canal. En la imagen de la placa fabricada de la Figura 5.1 puede verse este detalle. Como se verá a continuación, en posteriores prototipos se ha añadido un asiento mecanizado para la colocación de las láminas que actúan como techo sobre los canales de entrada y salida.



**Figura 5.2 Imagen final de una de las placas bipolares del prototipo 1**

Para la construcción del primer prototipo se han mecanizado placas bipolares basadas en las geometrías de canal y orificios similares a las de las placas terminales de la Figura 5.1. El espesor total de la placa es de 4 mm. Una foto de dichas placas bipolares se muestra en la Figura 5.2. Los planos de fabricación con las medidas detalladas de las placas terminales y bipolares de este prototipo se pueden consultar en el Anexo I.3.

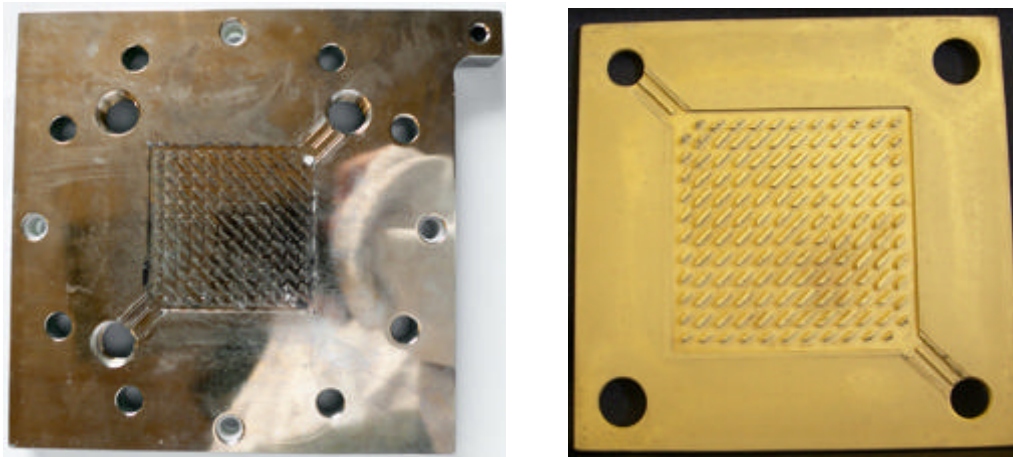
La circulación de los gases en tipo “Z” impone que, durante el ensamblaje, las placas bipolares queden por dentro de los tornillos de apriete para evitar el contacto eléctrico entre las celdas. Para este prototipo se ha comprobado que conforme se aumenta el número de celdas de la pila, la eficacia del sistema de cierre descende, ya que las fuerzas de compresión aplicadas en los tornillos terminan por doblar hacia adentro las placas terminales. Especialmente, se ha observado este fenómeno al apretar los tornillos ubicados en la esquina de las placas. Esto provoca una distribución deficiente de la fuerza de cierre en la parte central de la pila, aumentando las resistencias de contacto entre las placas y las MEAs, y generando una pérdida de rendimiento en la pila. Este hecho se ha corroborado al aplicar una fuerza externa en la parte central del área activa durante el propio funcionamiento y comprobar una mejora sustancial del rendimiento de la pila.

### **5.2.2. Prototipo 2. Placas bipolares y terminales**

Para evitar los efectos de combado en las placas, se ha diseñado una nueva versión de placas terminales, donde los tornillos de apriete se han ubicado en puntos equidistantes del centro formando un círculo. De esta forma se consigue tener distribuciones más uniformes en la transmisión de la fuerza de apriete hacia el centro de la placa y se evita tener que aplicar mayores fuerzas en los extremos, especialmente en las esquinas, que son los puntos más delicados de la placa. Además, se han eliminado los vaciados, ya que se considera que para placas de estas dimensiones no supone una gran ventaja pero sí se incrementan los costes de mecanizado.

En este nuevo diseño, tanto en las placas terminales como en las bipolares, el rebaje que se había practicado en la zona central de las placas en el prototipo 1 se ha extendido hasta los bordes externos. De esta forma los nervios (o dientes) del área activa sobresalen del plano basal 0.6 mm. Esta decisión soluciona un problema encontrado en el diseño anterior, ya que si el sistema de sellado se salía fuera del alojamiento, facilitaba la existencia de puntos de fuga de gases. Asimismo, se incluye en el diseño los asientos para colocación de los “techos” en los canales que conectan el orificio distribuidor y área de flujo. Para ello se han creado dos asientos laterales y uno central para evitar el hundimiento en esa zona para láminas metálicas de 0.2 mm.

Todas estas modificaciones pueden verse en la Figura 5.3 donde se muestran dos fotos de estas nuevas placas. Los planos de diseño con los cuales se han fabricado las mismas se pueden consultar en el Anexo I.4.



**Figura 5.3 Imagen final de las placas terminales y bipolares del prototipo 2**

Durante la fase de diseño, se ha considerado que las dos pilas fabricadas con este prototipo estaban formadas por 12 celdas individuales. Por ello, los flujos de hidrógeno y oxígeno a considerar en el cálculo son 1.04 NI/min. y 0.69 NI/min., respectivamente. Con estos valores, el diámetro de los dos colectores es de 8 mm para el del hidrógeno y de 10 mm para el del oxígeno. Debe indicarse que por problemas posteriores con los recubrimientos, el número de celdas en cada pila se limitó a 3.

### **5.2.3. Recubrimientos superficiales**

Durante la realización de esta tesis, se han estudiado cuatro tipos de recubrimientos diferentes, dos para cada tipo de prototipo fabricado. En la Tabla 5.3 se muestra un análisis EDX detallado de la composición en peso de los distintos componentes que integran la matriz del aluminio 5083. El primer estudio se centra en el análisis del comportamiento del níquel químico y el carburo de wolframio (o tungsteno) aplicado sobre las placas (bipolares y terminales) del prototipo 1. En el segundo estudio se ha decidido ampliar el campo de estudio hacia

recubrimientos cerámicos basados en nitruros metálicos, ya que son materiales bastante prometedores. En concreto se han realizado recubrimientos multicapa de nitruro de cromo-zirconio y monocapa de nitruro de cromo aplicados únicamente al prototipo 2. El prototipo 2 también se probó con las placas recubiertas con carburo de wolframio.

Componente	% en peso	Componente	% en peso
Si	0.4	Mg	4.2
Fe	0.4	Zn	0.25
Cu	0.06	Ti	0.15
Mn	0.5	Cr	0.05

**Tabla 5.3 Composición química de la aleación de Al 5083 (Al 93.99% en peso)**

### **Técnicas de deposición de los diferentes recubrimientos**

- Níquel químico

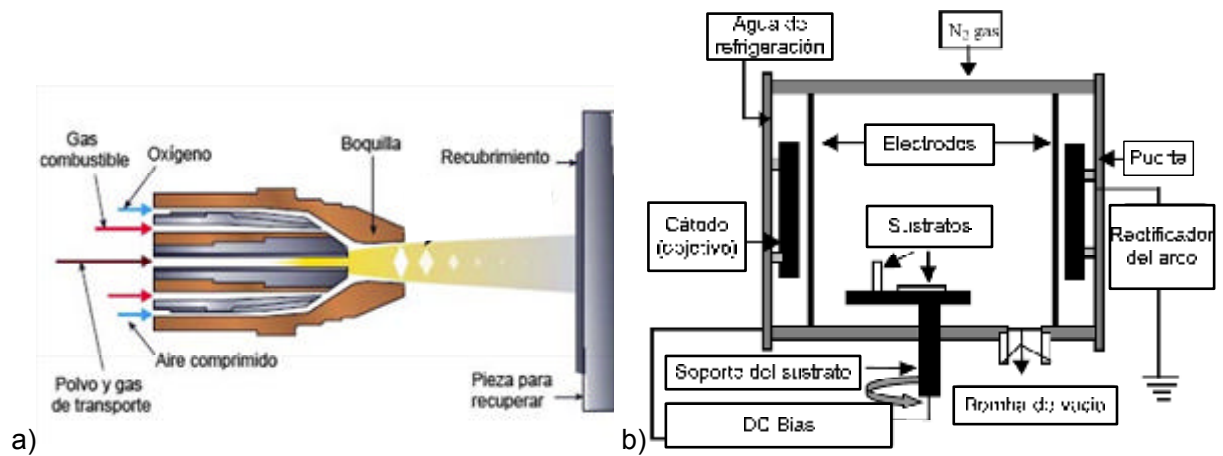
La deposición del níquel químico se ha realizado en un taller especializado mediante un tratamiento que deposita sobre las placas una fina capa de 50  $\mu\text{m}$  de una aleación de níquel y 6% de fósforo. Para garantizar una deposición uniforme se escogió una tasa de crecimiento del depósito de 20  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Si la deposición es uniforme, el recubrimiento elimina la porosidad y mejora la resistencia a la corrosión y la dureza. Tras la deposición, el recubrimiento se somete a un tratamiento térmico a  $430\pm 10^\circ\text{C}$  durante una hora y, posteriormente, se le aplica una corriente de aire frío para mejorar su estructura y propiedades. Con este tratamiento se logra descomponer la fase amorfa de la capa, debido a su inestabilidad, favoreciendo la formación de una red cristalina estable de Ni-P.

- Carburo de wolframio

El recubrimiento de carburo de wolframio (WC) se ha realizado por *Praxair Surface Technologies* mediante la técnica de proyección térmica a alta velocidad de combustible y comburente (HVOF). Esta técnica se basa en el uso de un inyector con cámara de combustión interna capaz de proyectar partículas a alta velocidad contra la pieza que se desea recubrir, la cual se encuentra colocada perpendicularmente a la salida de los orificios del inyector, tal y como se muestra en la Figura 5.4a. El proceso HVOF utiliza alta energía cinética y una salida térmica controlada (combustión de gases) que permite producir recubrimientos muy densos y de una altísima adherencia. A través de los diferentes puertos del inyector se introduce de forma controlada el material de recubrimiento (en este caso WC), oxígeno o aire como comburente y el combustible (propano, propileno o hidrógeno es lo más habitual). Todos ellos se unen en la cámara de combustión produciéndose una reacción continua entre el carburante y comburente que provoca que los gases calientes formados se expandan súbitamente y proyecten a través de



los orificios de salida las pequeñas partículas de polvo de WC a gran velocidad contra la superficie a recubrir.



**Figura 5.4 a) Descripción del proceso de HVOF y b) Descripción de la técnica PVD-CAE**

El resultado final de este proceso es un recubrimiento de 50  $\mu\text{m}$  de espesor, cuya composición química era de 86% de WC, 10% de Co y 4% de Cr. Para sellar posibles poros se le aplica una fina capa de resina epoxi a la superficie de las placas. Un efecto no deseado que se debe controlar es la posibilidad de que las placas se deformen debido a las altas temperaturas de los gases proyectados.

- Nitruro de cromo y cromo/zirconio

Estos recubrimientos han sido realizados en el *Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies* de la *Asociación de Industrias Navarras (AIN)*. Para la formación de los recubrimientos cerámicos monocapa de CrN y multicapa de Cr/ZrN se ha utilizado la técnica de deposición física de vapores mediante evaporación por arco catódico (PVD-CAE) [16; 17].

La técnica PVD consiste en evaporar un metal puro o aleación, obtenerlo por reacción para formar el compuesto deseado (en caso de ser necesario), y depositarlo sobre la pieza a recubrir. En general, según el proceso utilizado para realizar la sublimación del sustrato y las condiciones del plasma generado, existen diferentes tipos de PVD: evaporación por arco catódico o sputtering. El sustrato se introduce en un reactor al vacío, y es preferible que el metal se mantenga a cierta temperatura para incrementar los valores de adherencia del recubrimiento final. El proceso puede ser asistido por un plasma para aumentar la velocidad de crecimiento y mejorar las propiedades de la capa.

La técnica por evaporación por arco catódico (CAE) se está convirtiendo en una de las más importantes dentro del PVD, sobre todo a nivel industrial. El sistema se basa en el efecto que produce un arco voltaico de alto amperaje sobre la superficie del metal (cátodo) para producir su evaporación y la formación de un flujo de iones metálicos. Estos iones son posteriormente

reorientados por un campo magnético, acelerados y proyectados sobre la pieza a recubrir por acción de una diferencia de potencial existente entre las piezas y la cámara del reactor. Durante el choque contra la pieza, la energía cinética de los iones se transforma en calorífica, permitiendo mantener la temperatura de la placa durante la fase de deposición. En el caso de recubrimientos de compuestos metálicos no puros, como el presente, éstos se forman al introducir en la cámara gases reactivos de distinta naturaleza a bajas presiones.

La mayor ventaja que presenta la técnica CAE es que genera una gran densidad de iones, mayor que el resto de técnicas, lo que permite obtener espesores de capa considerables en tiempos cortos. Además, posibilita la evaporación simultánea de distintos metales e introducir alternadamente diferentes gases reactivos. Por otro lado, también facilita la obtención de capas dopadas y multicapas para mejorar las propiedades de las capas simples convencionales. La gran desventaja de esta técnica es que tiene la posibilidad de formar macromoléculas. Se trata del resultado de la formación de gotas durante la evaporación de materiales con bajo punto de fusión. Además, también se piensa que la rápida evaporación durante el proceso del arco voltaico provoca, en algunos casos, un exceso de átomos que no están completamente ionizados y que contribuyen a la formación de las macromoléculas que alteran la formación del recubrimiento final y sus propiedades.

En concreto los recubrimientos realizados para este estudio han sido creados en un horno *Metaplas Ionon MZE 323* equipado con 6 evaporadores de arco. La pureza del Cr y el Zr originales era del 98.48% y 96.48%, respectivamente. En el caso del Zr cuya pureza era sensiblemente menor, las principales impurezas que forman parte del sustrato son 0.48% de Hf, 0.43% de Cr, 0.9% de Ni y 0.47% de C. El proceso de recubrimiento incluye una fase de limpieza superficial inicial con un plasma de Argón y aguafuerte para mejorar la adherencia. La cámara se alimenta con  $N_2$  hasta  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar y durante el proceso se aplica un voltaje de  $-50$  V a las placas de Al para mejorar el bombardeo de iones durante el proceso de recubrimiento. El recubrimiento de CrN está constituido por una única capa de sustrato de  $2.5 \mu\text{m}$  de espesor, mientras que el recubrimiento multicapa de Cr/ZrN, está formado por una capa interna de CrN de  $1 \mu\text{m}$ , y otra exterior de  $0.5 \mu\text{m}$  de espesor de ZrN.

### **Técnicas de medida y caracterización**

- Curvas de polarización y pruebas de durabilidad

Siguiendo las tendencias actuales de las investigaciones, las pruebas de durabilidad se han desarrollado trabajando en condiciones reales de funcionamiento en los dos prototipos de pilas. Para estudiar el comportamiento de los diferentes recubrimientos, se han mantenido las pilas funcionando en continuo durante 100 h, variando las cargas aplicadas en dos ciclos, uno diurno y otro nocturno. La principal razón para trabajar siguiendo este protocolo ha sido la seguridad, ya

que se ha preferido dejar operando el sistema durante las noches en regímenes de trabajo menos agresivos para evitar accidentes. Se ha estudiado la evolución temporal de las pilas monitorizando la corriente y la tensión a lo largo del tiempo para poder realizar sus curvas de polarización.

En el primer estudio realizado, el correspondiente a los recubrimientos de Ni químico y WC, donde la instalación utilizada era manual y más sencilla, se ha optado por aplicar un régimen de trabajo de 0.5 V/celda para los periodos nocturnos y bajar la carga hasta valores mínimos durante los periodos diurnos con el fin de intentar obtener la mayor densidad de corriente posible y exponer los recubrimientos a unas condiciones más agresivas. Estos ciclos se han seleccionado de esta forma porque el objetivo de este estudio era únicamente evaluar la durabilidad del material y no optimizar el funcionamiento de las pilas.

En el segundo estudio, el relativo a los recubrimientos cerámicos de nitruro, se dispone del banco de ensayos dual, por lo que los sistemas de control de las pilas eran mejores. En este caso, el estudio no sólo está orientado a realizar las pruebas de durabilidad sino también a intentar obtener valores óptimos de funcionamiento. Por eso, en este caso se ha optado por regímenes de trabajo más realistas y menos agresivos, seleccionándose un valor de 0.6 V/celda para los periodos nocturnos y 0.45 V/celda para los diurnos.

- Microscopía SEM-EDX

Para estudiar tanto la degradación superficial de los recubrimientos como la migración y deposición de iones metálicos sobre los sistemas membrana-electrodo (MEAs) se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido. Se ha empleado el mismo equipo SEM-EDX Hitachi S-3400 N utilizado en la caracterización de las capas catalíticas depositadas sobre las MEAs por aerografía.

#### **5.2.4. Fabricación de los sistemas membrana-electrodo (MEAs)**

Los sistemas membrana-electrodo (MEAs) para estos dos prototipos han sido desarrollados íntegramente en nuestro laboratorio. Para ello se han realizado los diferentes procesos que a continuación se describen. También se detallan las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de los mismos.

##### ***Pretratamiento de las membranas***

Las membranas empleadas en este estudio han sido suministradas por la empresa china *Golden Energy Fuel Cells, Ltd.* En concreto, se trata del modelo GEFC-10N, que tiene un espesor de 25.4  $\mu\text{m}$ , una conductividad de 0.1 S/cm a 25°C, y una capacidad ácida de 1.0 meq/g. Además,

para una temperatura de a 23°C y una humedad relativa del 50% este polímero tiene una expansión lineal de 4±1% y una resistencia elástica isotrópica de 37 MPa.

Para obtener una buena conducción protónica y lograr el mejor comportamiento del electrolito, las membranas deben ser tratadas para activar los grupos terminales  $\text{SO}_3^-$  y eliminar impurezas orgánicas [18; 19; 20]. En general, este tratamiento consta de cuatro fases. La primera sirve para quitar las impurezas orgánicas de la membrana. Se coloca el polímero en una disolución básica diluida durante una hora aproximadamente en condiciones cercanas a la ebullición. Posteriormente, se lavan las membranas con agua destilada para eliminar los restos básicos. A continuación, se introducen en una disolución, también caliente, de ácido sulfúrico 0.25÷1 M durante una hora para aumentar el número de grupos sulfónicos en la cadena del polímero. Al finalizar, se lavan nuevamente con agua destilada para eliminar los restos ácidos e hidratarla.

Durante el desarrollo de esta tesis se ha tratado de mejorar este proceso y encontrar las condiciones de activación óptimas. Para ello, se han ido variando las condiciones de operación, observando la respuesta de las membranas en los ensayos posteriores. En la Tabla 5.4 aparece un resumen con las condiciones de operación bajo las cuales se han realizado los diferentes pretratamientos estudiados.

Ensayo	Disolución	Concentración	T [°C]	t [horas]
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3% vol	Hervir	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	Hervir	1
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25 M	Hervir	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	Hervir	1
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5% vol	80	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	80	1
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25 M	80	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	80	1
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3% vol	80	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	80	1
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25 M	80	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	80	1
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3% vol	80	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	80	0.5
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M	80	1
	H <sub>2</sub> O dest.	100% vol	80	1

**Tabla 5.4 Ensayos de optimización del proceso de pretratamiento de las membranas poliméricas**

En el primer ensayo (1) no se fija una temperatura concreta sino que se intenta llevar la disolución hasta la ebullición. Por otro lado, se han utilizado disoluciones con valores bajos de concentración. La falta de control en la temperatura durante un tiempo tan prolongado supone un riesgo para la propia membrana, ya que 100°C es un valor cercano al admisible por su naturaleza polimérica. Por ello, en posteriores ensayos (2, 3 y 4) se selecciona un valor máximo y constante de la temperatura de 80°C. Además, se realizaron variaciones con la concentración de las disoluciones básicas y ácidas.

Se ha observado que un aumento en la concentración de la disolución básica no supone una mejora tácita para la membrana, por lo que se decide mantenerla en el valor inicial con el objeto de minimizar los costes. Sin embargo, un aumento en la cantidad de ácido mejora el proceso de protonación de las cadenas poliméricas, por lo que se ha decidido fijar la concentración de ácido sulfúrico en valores próximos a 1 M. No se ha observado que el tiempo de duración del proceso de aclarado de las membranas entre el tratamiento básico y ácido alterase el funcionamiento posterior de las MEAs, por lo que se reduce de 1 hora a 30 min. Sin embargo, se mantiene el lavado final durante 1 hora para asegurar una correcta hidratación de la membrana.

### ***Preparación de las tintas catalíticas***

Históricamente, la primera generación de electrodos contenía capas catalíticas con base de PTFE, platino y negro de carbón que presentaba una larga vida útil y buen funcionamiento. Sin embargo, las cargas de platino utilizadas eran de 4 mgPt/cm<sup>2</sup> por lo que su coste era muy alto [21]. A continuación, apareció una nueva tendencia, la formación de capas finas, donde se ha conseguido reducir la carga catalítica hasta 0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>. Esto ha sido posible principalmente por dos motivos. Primero, por la aparición y utilización de soportes porosos de carbono para contener las partículas de platino en el electrocatalizador. De esta forma, al mejorar la porosidad de la capa catalítica se permite un mejor acceso de los reactantes a los centros activos. Segundo, por la sustitución de la base de PTFE existente en la tinta catalítica por una disolución del mismo polímero que la membrana, en el caso más general Nafion, que mejora el contacto entre las distintas interfases, disminuyendo las resistencias y facilitando el transporte protónico [22].

Posteriormente, con la aparición de nuevas técnicas basadas en electrodeposición o pulverización catódica (sputtering) ha sido posible la creación de capas catalíticas sobre membrana más delgadas y con una composición inferior, 0.05 mg/cm<sup>2</sup> de platino. En estos casos, no se realiza propiamente una tinta catalítica sino que lo que se pulveriza es el electrocatalizador sólido soportado sobre la base carbonosa.

La formación de las tintas catalíticas en los métodos convencionales se basa en la preparación de una disolución del electrocatalizador, solución líquida del polímero y solventes. Dependiendo

de las características del método de deposición se puede variar la proporción de los solventes, ya que la reología final de la mezcla debe ser adecuada para su aplicación. Según la literatura, como solventes suelen utilizarse alcohol etílico, isopropanol, glicerol, o, incluso, en algunos estudios se han utilizado disoluciones poliméricas distintas al Nafion, como la polianilina (PANI) [23; 24; 25]. La cantidad de disolución de polímero también ha sido uno de los factores estudiados para optimizar el rendimiento de las pilas. Sasikumar *et al.* [20] descubrieron que la cantidad óptima de polímero en la capa catalítica depende de la carga de platino que posea. Para celdas con 0.5, 0.25 y 0.1 mgPt/cm<sup>2</sup>, se obtuvieron los mejores rendimientos con cargas de Nafion de 20, 40 y 50% en peso, respectivamente.

Para la preparación de las tintas catalíticas de esta tesis se han utilizado productos comerciales. En general, la formulación final utilizada en las MEAs fabricadas para los ensayos se basa en la siguiente composición y características:

- Disolución de Nafion al 5% en peso y densidad 0.874 g/cm<sup>3</sup> (suministrada por *Aldrich*) que representa el 33.33 % del líquido total y el 30.4 % del sólido total de la tinta.
- Catalizador de Pt al 40% soportado sobre carbón Vulcan XC-72, proporcionado por *BASF Fuel Cell*.
- Tres veces la cantidad necesaria de mezcla Isopropanol (ISP) / H<sub>2</sub>O en proporción 1:2.

Las cantidades exactas de cada sustancia dependen de la carga catalítica (mgPt/cm<sup>2</sup>) que se desea que contengan las capas, y consecuentemente, del área activa. Inicialmente, se comenzó utilizando cargas distintas en cátodo y ánodo, 0.7 y 0.3 mgPt/cm<sup>2</sup>, respectivamente, considerando la cinética de las reacciones de los electrodos [26]. De esta forma se pretendía mejorar el proceso de reducción del oxígeno y minimizar las resistencias de difusión. Sin embargo, posteriormente se han empleado cargas catalíticas de 0.4 mgPt/cm<sup>2</sup> iguales para los dos electrodos. En la Tabla 5.5 pueden verse la composición final de diversas tintas empleadas en los experimentos de este capítulo, en función de la carga catalítica y el área de electrodo.

<b>A<sub>elec</sub></b> [cm <sup>2</sup> ]	<b>Carga cat.</b> [mgPt/cm <sup>2</sup> ]	<b>Pt/C (40%)</b> [gPt/C]	<b>Dson Nafion</b> [ml]	<b>ISP/H<sub>2</sub>O (mín)</b> [ml]	<b>H<sub>2</sub>O (total)</b> [ml]	<b>ISP (total)</b> [ml]
9	0.5	0.0113	0.1124	0.2249	0.4497	0.2249
25	0.7	0.0438	0.4373	0.8746	1.7490	0.8745
25	0.3	0.0188	0.1874	0.3748	0.7496	0.3748
25	0.4	0.0250	0.2499	0.4998	0.9994	0.4997

**Tabla 5.5 Composición de diversas tintas según la carga catalítica requerida y el área de electrodo**

Una vez añadidos los diferentes compuestos, la solución se introduce en un baño de ultrasonidos durante una hora, para evitar la aglomeración de los sólidos, especialmente de las

partículas carbonosas. De esta forma se logra que la tinta final sea lo más homogénea posible y con una reología adecuada para su posterior deposición sobre la membrana polimérica.

### ***Deposición por aerografiado de las tintas. Formación de las MEAs de 3-capas***

Mejorar la actividad catalítica es una de las partes más importantes en el proceso de diseño y fabricación de las MEAs. Por eso, un correcto proceso de deposición, donde se minimice el gasto del catalizador y se maximice el rendimiento de la actividad catalítica, es uno de los objetivos prioritarios en los desarrollos de métodos de fabricación de MEAs.

La primera generación de electrodos antes citada (capas catalíticas de PTFE, platino y negro de carbón) se depositaba habitualmente mediante técnicas como la serigrafía o impregnación por reducción. Esta técnica de impresión consiste en transferir la tinta catalítica hasta la membrana, la cual se encuentra en forma de  $\text{Na}^+$  para estabilizar la capa catalítica. A un lado de la membrana se coloca una disolución acuosa con una sal de platino para la impregnación y al otro lado, en contacto con la membrana, el reductor  $\text{NaBH}_4$ . En ese momento, el precursor del platino se reduce hasta la forma metálica Pt mediante un proceso de difusión del reductor a través de la membrana [27].

Con la aparición de la nueva generación de capas finas ( $<0.4 \text{ mgPt/cm}^2$ ), aparecieron nuevos métodos de deposición o se optimizaron los ya existentes. Algunos de los métodos de deposición sobre membrana que se han desarrollado con efectividad a lo largo del tiempo para la aplicación de capas finas son el pintado, el método de rodillos 'rolling', la evaporación, el decalado, el esprayado, o el sputtering, entre otros.

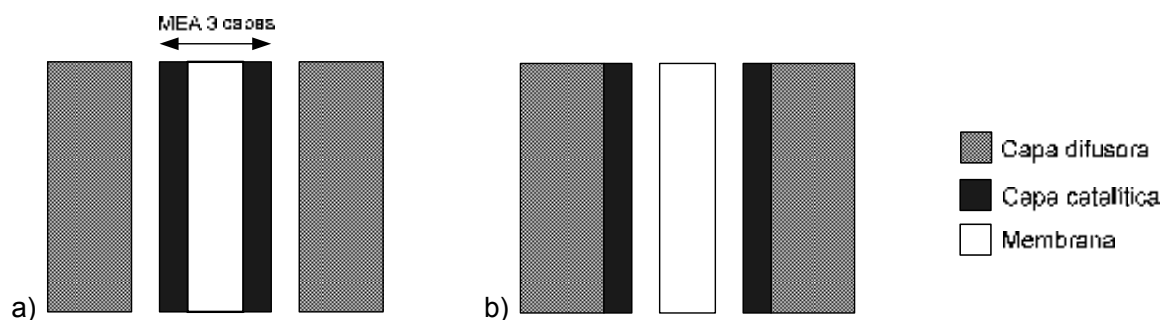
El decalado o método basado en la calcomanía [23; 28] consiste en colocar la tinta catalítica sobre una cinta de PTFE, y posteriormente, transferirla a la membrana mediante un prensado en caliente. Una vez prensado, se retira la cinta de PTFE, y se re-hidrata la membrana mediante inmersión en un baño caliente de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , activándose la conductividad ( $\text{H}^+$ ) del polímero.

La deposición por evaporación es similar al proceso de impregnación por reducción, aunque con este método es posible conseguir capas catalíticas con bajas cantidades de platino ( $<0.1 \text{ mgPt/cm}^2$ ). A diferencia del método antes citado, en este caso tras la deposición del precursor de platino sobre la membrana se procede a sumergir toda ella en la solución reductora, y no solo un lado como en el otro método [27].

La deposición por pintado consiste en aplicar directamente la tinta catalítica sobre la membrana seca y en forma de  $\text{Na}^+$  mediante un pincel o sistema similar de pintado, tras lo que se seca nuevamente el conjunto a  $160\div 190^\circ\text{C}$ . Se trata de un proceso muy delicado, en el cual hay que evitar la formación de distorsiones y roturas durante el secado [23].

En la actualidad, se están desarrollando capas finas con cargas muy bajas de Pt ( $0.05 \text{ mgPt/cm}^2$ ) pero altamente efectivas mediante técnicas como la pulverización catódica (sputtering). Esta técnica consiste en la vaporización en vacío de los átomos del electrocatalizador mediante el bombardeo por iones altamente energéticos. Las partículas arrancadas se depositan sobre la membrana formando una fina y densa capa. De esta forma, se deposita el catalizador directamente en ausencia de solventes. O'Hayre *et al.* [29] fueron los primeros en aplicar esta técnica para realizar la deposición directamente sobre la membrana obteniendo resultados comparables a los obtenidos con MEAs convencionales de  $0.4 \text{ mgPt/cm}^2$  pero aplicando capas de  $5\div 10 \text{ nm}$  de espesor con cargas catalíticas de un orden de magnitud menor.

El esprayado consiste en la aplicación directa de la tinta catalítica mediante un equipo manual de aerografiado o automáticamente mediante un cabezal robotizado programable al que se le acopla una boquilla atomizadora. Para poder llevar a cabo esta técnica es importante disponer de un sistema de sujeción efectivo para la membrana y una fuente de calor próxima para la evaporación simultánea de los solventes [24; 25; 30]. Por sus buenos resultados y fácil aplicabilidad a gran escala, ha sido éste el método que se ha decidido desarrollar para la elaboración de las MEAs durante la tesis.



**Figura 5.5 Configuraciones del sistema membrana-electrodo: a) Deposición del catalizador sobre membrana, b) Deposición del catalizador sobre capa difusora**

Tras seleccionar este proceso como sistema de deposición, se han estudiado las posibilidades de formar las capas catalíticas directamente sobre la membrana o hacerlo sobre las capas difusoras, como se esquematiza en la Figura 5.5. A pesar de que el resultado final puede parecer igual en ambos casos, se ha demostrado que existen diferencias operacionales entre ambas configuraciones, siendo más eficiente la deposición directa sobre la membrana. Según Kocha [31], el pintado de la capa difusora es crítico, ya que conlleva el riesgo de que los poros de dichas capas queden obstruidos por la tinta catalítica. De ser así, la difusión de los reactantes quedaría limitada. Además, el catalizador que quedase en el interior de los poros no sería activo en el proceso catalítico. Por estos motivos, y porque al depositar en membrana se minimizan las resistencias de contacto entre la capa catalítica y el polímero mejorando la interacción del límite de las tres fases [32], durante el desarrollo de las MEAs creadas en esta tesis se ha llevado a



cabo el desarrollo de la primera configuración. Sin embargo, este proceso resulta mucho más complejo y laborioso debido al difícil manejo que presentan las membranas por sus características físicas y su comportamiento.

El proceso de deposición por aerografiado se ha desarrollado de dos maneras distintas. En una primera etapa se ha empleado un proceso manual utilizando un aerógrafo comercial. Posteriormente, con el objeto de optimizar el proceso y mejorar los resultados de aplicación, se ha adquirido un robot automatizado con cabezal atomizador. En ambos casos, el proceso de deposición se asiste con la colocación de una fuente térmica cercana (una lámpara de infrarrojos) para lograr un equilibrio entre la tinta que se atomiza y la tasa de evaporación del disolvente, con objeto de minimizar las deformaciones de la membrana por efectos de la absorción de líquido.

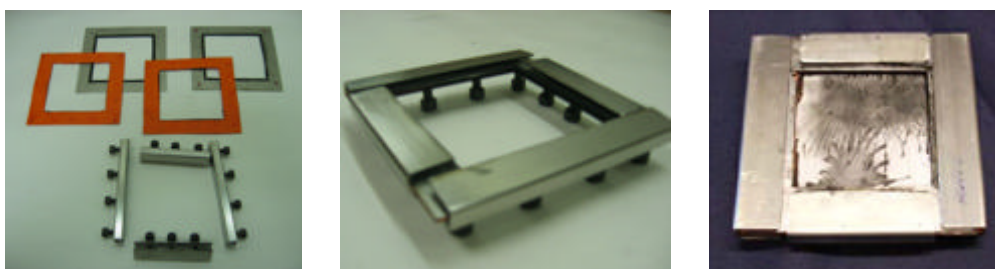
- Soporte de sujeción

La mayor dificultad a la hora de depositar la tinta se encuentra en la sujeción de la membrana para garantizar el correcto estiramiento de la misma durante el proceso de deposición. La membrana, al tratarse de un polímero delicado, muy costoso y que se daña con facilidad, no puede sujetarse de forma que sufra esfuerzos de torsión o tensión. Por otro lado, presenta una manejabilidad muy limitada, ya que según el grado de humedad que contiene varía su tamaño. Su tendencia a enrollarse conforme se seca dificulta gravemente su manejo para la deposición, así como el hecho de que al entrar en contacto con una disolución se expanda creando arrugas no uniformes en la superficie.

Por eso, una parte importante en el proceso de deposición ha sido el diseño y desarrollo de un soporte de sujeción que permita manejar la membrana de una manera eficiente y salvaguardando su integridad. El soporte se ha diseñado con los siguientes requerimientos:

- facilidad en el manejo y en la colocación de la membrana,
- posibilidad de utilizarlo en deposiciones manuales y/o ser integrado en un sistema robotizado,
- total accesibilidad a la superficie a depositar para facilitar el movimiento del aerógrafo,
- facilidad y bajo coste de fabricación para poder disponer de soportes de varios tamaños,
- protección de la membrana, tanto de la zona a depositar como del resto de la pieza,
- permitir el pintado de ambas caras fácilmente,
- posibilidad de desmontar la membrana tras la deposición de cada cara para su pesaje,
- atenuar los movimientos propios de la membrana al humedecerse, expansiones y compresiones del polímero durante el aerografiado de la tinta catalítica,
- otras características importantes como su durabilidad, fácil limpieza, etc.

Teniendo en cuenta todos estos requisitos, se ha optado por crear un soporte de deposición como el que se observa en la Figura 5.6. Consta de dos partes metálicas diferenciadas, dos marcos entre los cuales se coloca la membrana y cuatro perfiles angulares entre los cuales se colocan los dos marcos con la membrana. Los marcos son dos piezas plano-paralelas, fabricadas en acero inoxidable, de 20 mm de anchura con una abertura en la parte central del tamaño del área activa que se desea pintar. Para evitar que la membrana entre en contacto directamente con la parte metálica, se han fabricado también dos marcos de cartulina de iguales dimensiones que los metálicos, ya que es un material adaptable y suave, pero a su vez ligeramente rígido. Estas piezas permiten colocar y encuadrar la membrana gracias a unas marcas internas. La sujeción de la membrana y los marcos se facilita colocando en cada uno de los lados sendos perfiles en “U” también de acero inoxidable. Para sujetar la membrana firmemente cada uno de los perfiles tienen tornillos roscados que permiten realizar el apriete adecuado con el uso de llaves hexagonales. Para la sujeción de las MEAs de estos dos prototipos, a los perfiles más largos se les han colocado 4 tornillos, mientras que a los cortos se les han roscado tres. La rigidez del metal favorece la distribución de la fuerza de apriete realizada por los tornillos y evita que los esfuerzos puntuales de éstos dañen los materiales blandos. Con este soporte se consigue minimizar la deformación de la membrana por la humedad durante el pintado, ya que al secarse vuelva a recuperar su posición inicial.



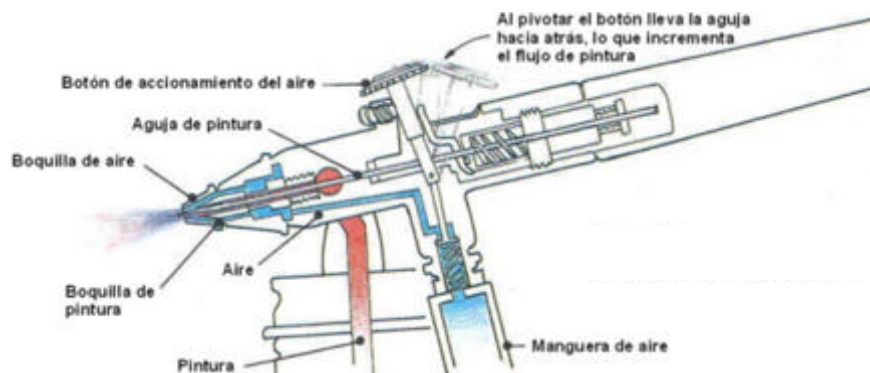
**Figura 5.6 Soporte de sujeción para la membrana durante del proceso de deposición**

El efecto de tersado de la membrana sobre el sistema de deposición se favorece colocando la membrana ligeramente humedecida en el soporte, de forma que al ir secándose disminuya su tamaño y se estire de forma natural.

- Deposición manual

Inicialmente se ha comenzado depositando la tinta mediante un aerógrafo manual de doble acción. La aerografía es una técnica capaz de aplicar una pintura o tinta en un área muy pequeña, incluso inferior a 1 mm. El aerógrafo sopla directamente un flujo de aire continuo con una cantidad de tinta controlada. El flujo de aire crea una succión que impulsa la salida de la tinta del depósito que la contiene y es arrastrada por la corriente gaseosa. En la boquilla la mezcla es atomizada, es decir, la corriente líquida se rompe formando una nube de pequeñas gotas.

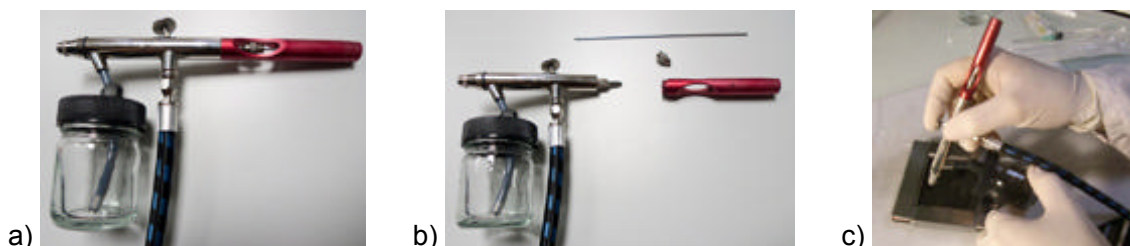
Los dos tipos principales de aerógrafos son los de acción simple y los de doble. En los aerógrafos de acción simple, el botón controla sólo un flujo constante de aire, mientras que el flujo de tinta es controlado independientemente por una boquilla roscada también en cantidad fija. En cambio, los aerógrafos de doble acción tienen un botón que controla a la vez el flujo de aire (apretándolo hacia abajo) y el flujo de pintura (llevando el botón hacia atrás y adelante). El aerógrafo de doble acción coloca la salida del flujo de pintura prácticamente paralela al flujo de aire. El aire es canalizado hacia la parte delantera del aerógrafo, donde fluye pegado a la punta de la aguja longitudinal de la boquilla de pintura, tal y como se observa en la Figura 5.7.



**Figura 5.7 Descripción de las partes y el funcionamiento de un aerógrafo de doble acción**

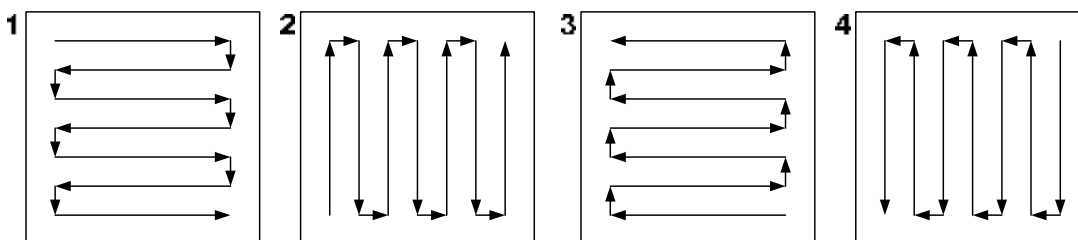
La determinación de los parámetros de deposición (tamaño de la boquilla, presión del aire y distancia de disparo) se ha realizado de forma empírica según cada caso concreto. Normalmente, para la deposición de las capas catalíticas se han utilizado boquillas con un diámetro de salida de 0.3 y 0.5 mm (preferentemente 0.3 mm) y una presión de aire en torno a 0.5÷1.5 bar. Se ha determinado que la posición óptima entre la boquilla del aerógrafo y la superficie de aplicación debía estar entre 10÷20 mm. Si la distancia es muy corta se tienden a formar charcos de tinta sobre el área de deposición; si la separación es grande, la dispersión es considerable y las pérdidas de catalizador pueden ser importantes, sobre todo en los trazos cercanos a los bordes del área activa. Durante el proceso de preparación de las tintas, debe garantizarse que éstas sean fluidas y homogéneas para evitar la obstrucción de la boquilla del aerógrafo por aglomerado de partículas sólidas del electrocatalizador.

En la Figura 5.8 se muestra una imagen real del aerógrafo utilizado (modelo VEGA 2000), sus componentes y un ejemplo del uso del mismo durante uno de los procesos de deposición.



**Figura 5.8 a) Aerógrafo Vega 2000, b) Componentes, c) Utilización**

El método de aplicación de la tinta está constituido por un bucle de repetición formado por los movimientos del 1 al 4 esquematizados en la Figura 5.9. De esta forma se intenta establecer un protocolo de aplicación para proporcionar la mayor homogeneidad posible a lo largo de toda la membrana y poder mantener una repetitividad entre las diferentes muestras.



**Figura 5.9 Bucle de repetición con la secuencia de los movimientos realizados con el aerógrafo para la formación de una capa catalítica**

La velocidad de aplicación también es un factor importante. Ni excesivamente rápida ni excesivamente lenta, pero constante. Lo mismo ocurre con el caudal de tinta atomizada. Se debe atomizar de forma suave y con poco caudal, evitando que la membrana recoja una humedad excesiva de forma brusca. Esto provoca la deformación de la misma y es el origen de deposiciones irregulares. Del mismo modo, se debe evitar la concentración excesiva de tinta en las zonas centrales. Hay que procurar distribuir lo más uniformemente posible la tinta, prestando especial atención a las zonas laterales donde la deposición tiene mayor dificultad, ya que en esas zonas existe el peligro de pérdida de tinta debido a deposiciones fuera del área de pintado.

Para evaluar el rendimiento del proceso se ha realizado un análisis por pesada de la cantidad de tinta depositada. Las membranas secas se pesan antes de comenzar la deposición. Luego, se deposita la tinta y, tras un proceso de secado en las mismas condiciones del estado inicial, se pesaban nuevamente. Realizando este procedimiento a varias muestras se observa como la eficiencia de la deposición ha aumentado conforme se ha adquirido experiencia, tendiendo a un valor estable en torno al 60-70%. Por tanto, para asegurar la correcta carga catalítica de los electrodos, se formulan las tintas teniendo en cuenta esta eficacia de deposición.

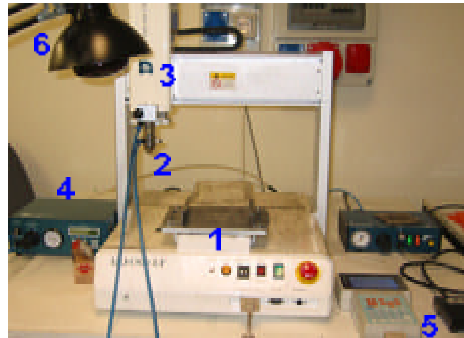
A pesar de los esfuerzos realizados para mantener un escrupuloso rigor en las pautas y movimientos, cumplir los requisitos de uniformidad, rapidez y eficacia en la deposición, no es fácil de conseguir con un pintado manual. Es por esta razón, que se ha decidido optimizar este proceso, adoptando un método automatizado, en el cual puedan controlarse las condiciones de caudal, presión y velocidad de movimiento.

- Deposición automatizada

Para el proceso optimizado se ha utilizado un sistema de atomización automático. El robot para atomización es de la firma *I&J Fisnar Inc.*, modelo *J4000-LF* y puede verse en la Figura 5.10.

Este sistema tiene los siguientes componentes:

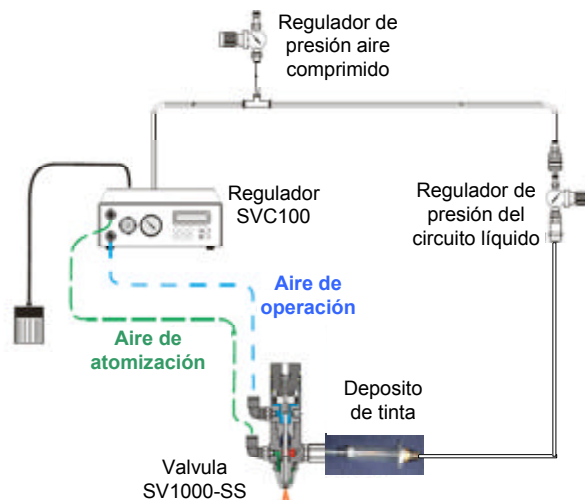
- un brazo mecánico que controla el movimiento en el eje Y de la boquilla de atomización,
- una plataforma de sujeción que controla el movimiento en el eje X,
- una boquilla de atomización, modelo *SV1000-SS*,
- un regulador de caudal y tiempo de apertura de la válvula, modelo *SVC 100*.



1. Plataforma de sujeción
2. Boquilla atomizadora
3. Brazo mecánico
4. Regulador de presión y atomización
5. Cuadro de control y programación
6. Lámpara de infrarrojo

**Figura 5.10 Equipo automatizado para atomización I&J Fisnar Inc J4000-LF**

El principio de funcionamiento que emplea el cabezal atomizador del robot es similar al del aerógrafo. La válvula *SV1000-SS* está diseñada para trabajar con aire comprimido como coflujo para la atomización de líquidos de media y baja viscosidad. Su control se realiza mediante el regulador *SVC100* que permite fijar la presión de trabajo.



**Figura 5.11 Esquema del circuito de atomización. Descripción de la entrada de los fluidos**

Como puede verse en la Figura 5.11, existen dos canales de entrada de aire, uno para atomización y otro de operación, ambos provenientes del regulador *SVC100*. La presión del aire de operación (línea azul) acciona el pistón abriendo o cerrando la válvula que da paso al líquido. El aire de atomización (línea verde) fluye por un circuito individual en el cabezal, y es el encargado de atomizar la tinta. La dosificación del aerosol puede ajustarse girando un botón graduado, situado en la parte superior de la válvula. La cantidad de material depositado y su homogeneidad se controlan mediante la presión de inyección del líquido, el tiempo de apertura

de la válvula y la distancia de aplicación a la superficie a tratar. La tinta se deposita en una jeringuilla y es suministrada mediante la actuación de un émbolo accionado por un sistema de aire comprimido al cual se le coloca un regulador de presión.

La determinación de los parámetros de deposición se ha realizado experimentalmente teniendo en cuenta las condiciones de operación de cada uno de los componentes. Se ha mantenido el protocolo de pintado establecido mediante la deposición manual que se ha mostrado en la Figura 5.9. Sin embargo, en este caso, al trabajar con un equipo automatizado y programable, es posible establecer pautas sobre la velocidad de movimiento del cabezal, la anchura entre deposiciones y los tiempos de parada entre cada secuencia. En general, las velocidades del cabezal se encuentran entre 100 y 400 mm/s, la anchura de las deposiciones entre 1÷3 mm y el tiempo de parada entre una secuencia y otra es de 15 s. Este tiempo entre secuencias se aplica para permitir que el foco de calor aplicado sobre la membrana pueda evaporar adecuadamente los excesos de líquido de la tinta que existan sobre la membrana. El número de ciclos de repetición de las 4 secuencias mostradas en la Figura 5.9 oscilan entre 2 y 6 según las velocidades, cargas catalíticas y el tamaño del área activa.

Otro parámetro importante es la distancia entre las líneas de deposición exteriores y el borde del área de pintado. El producto atomizado por la boquilla tiene una disposición de cono sólido con un ángulo de 12°. Por tanto, el área cubierta durante una aplicación variará en función de la distancia vertical a la que se realice la atomización. Se han mantenido las distancias utilizadas en la deposición manual de 10÷20 mm, por lo que las áreas cubiertas se encuentran en torno a 2.1÷4.2 mm de diámetro. Así pues, se ha prestado especial atención a estas cifras para evitar la pérdida de catalizador durante la deposición al acercarse a los bordes de las MEAs.

$P_{\text{aire operación}}$	5.5	[bar]
$P_{\text{aire atomización}}$	1	[bar]
$P_{\text{tinta}}$	0.5	[bar]
$V_{\text{cabezal}}$	300	[mm/s]
$D_{\text{entre líneas depositadas}}$	2	[mm]
$D_{\text{boquilla-membrana}}$	20	[mm]
$D_{\text{al exterior}}$	4	[mm]
$N^{\circ}$ secuencias/ciclo	4	
$N^{\circ}$ ciclos	4	
$t_{\text{entre secuencias}}$	15	[s]

**Tabla 5.6 Parámetros de operación del sistema automatizado para la deposición de un electrodo de 80x80 mm con 0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>**

Las presiones de inyección de atomización y del líquido también varían ligeramente según las condiciones de cada tinta o de la cantidad. La presión del líquido está en torno a 0.3÷0.8 bar,

mientras que la inyección del aire de atomización está alrededor de 1 bar. El aire de operación para la apertura de la válvula se fija en 5÷5.5 bar, siguiendo las especificaciones del atomizador.

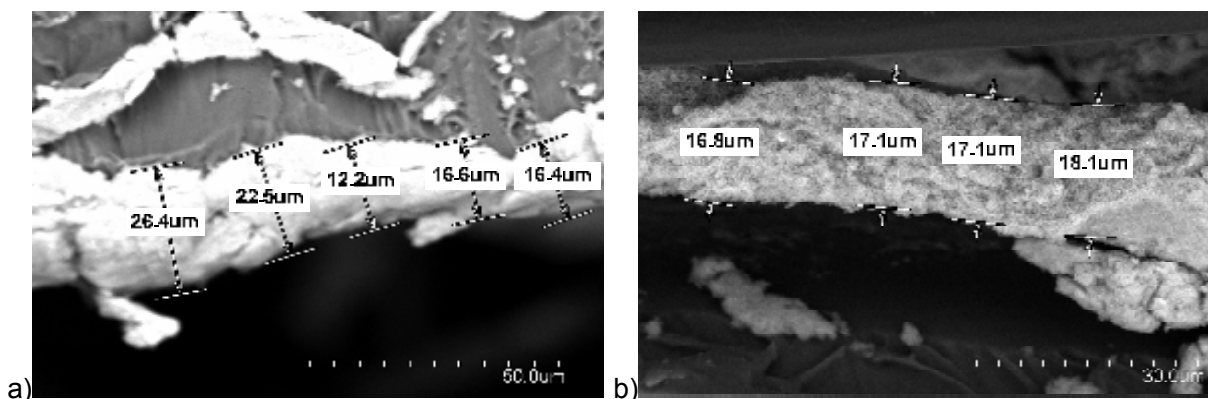
A modo de ejemplo, en la Tabla 5.6, se muestra un resumen de los parámetros concretos de deposición utilizados para el electrodo de una MEA de 80x80 mm de área activa y carga catalítica de 0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>.

### ***Eficiencia del proceso de deposición. Microscopía electrónica de barrido***

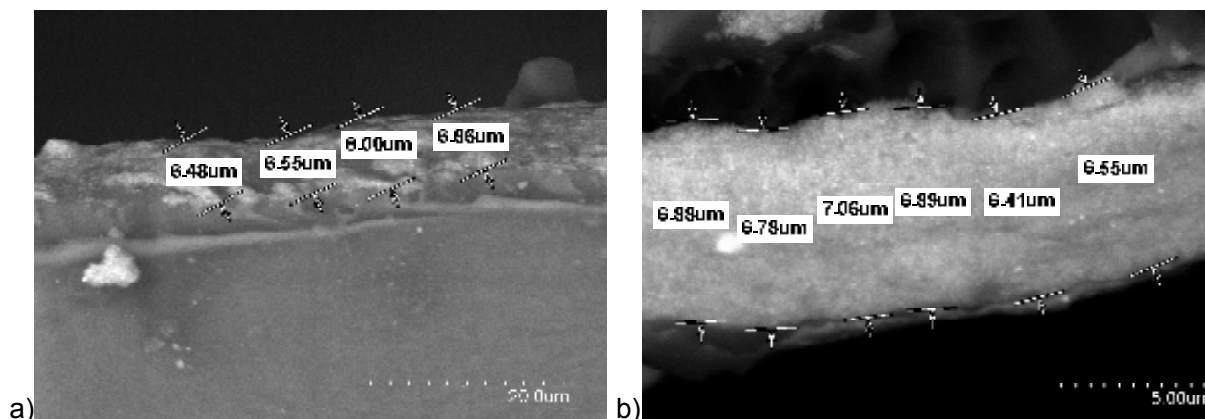
El objetivo de automatizar el proceso de deposición es el de controlar de forma más precisa los parámetros que influyen en la deposición para conseguir capas catalíticas más uniformes. Para comparar la efectividad del proceso, se han analizado MEAs de tres capas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se ha medido el espesor de las deposiciones.

Durante esta tesis, los estudios se han llevado a cabo con un equipo SEM-EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li). Este equipo dispone de un cañón electrónico compuesto por un filamento caliente de tungsteno. La resolución obtenida depende del tipo de detector utilizado y del potencial de aceleración aplicado. Para potenciales de aplicación máximos de 30 kV, se consiguen imágenes de 3 nm y 4 nm, respectivamente, en el caso de electrones secundarios y electrones retrodispersados. El microscopio posee un rango de amplificación entre 5000 y 300000 aumentos.

Un ejemplo de estos análisis para cada método de deposición empleado se puede observar en las Figuras 5.12 y 5.13. Cada una ellas muestra una imagen (a) correspondiente a los comienzos del uso de la técnica y otra (b) tomada cuando se había perfeccionado el método y sus parámetros. Se ve como esta etapa ha sido de suma importancia, sobre todo en la deposición manual. La experiencia adquirida durante las numerosas horas de trabajo ha permitido un gran aumento del rendimiento del proceso. Por otro lado, en el caso de la disposición automatizada la diferencia entre la imagen a y b no es tan grande, ya que el control de las variables de operación estaba impuesto por el equipo automatizado.



**Figura 5.12 Análisis del espesor de la capa catalítica mediante microscopía SEM. Deposición manual: a) Al inicio de la implantación del proceso y b) Después de adquirir experiencia**



**Figura 5.13 Análisis SEM del espesor de la capa catalítica. Deposición con robot automatizado: a) Al inicio de la implantación del proceso y b) Después de adquirir experiencia**

### **Prensado en caliente. Formación de las MEAs de 5-capas**

El proceso de formación de los sistemas membrana-electrodo finaliza con la unión de las capas difusoras a las MEAs de tres capas. La forma habitual de realizar el ensamblaje es a través del prensado en caliente de todos los elementos. Con este proceso se pretende disminuir la resistencia de contacto entre la interfase de la GDL y la capa catalítica.

En el caso de deposición directa sobre la membrana, la formación de los puntos triples entre la capa catalítica y la membrana teóricamente se ha realizado durante el proceso de deposición, y el proceso de prensado no tiene la trascendencia que posee cuando la deposición se realiza sobre la GDL. En este aspecto existen dos tendencias opuestas. Por un lado, la de autores que siguen manteniendo el proceso de prensado en caliente como técnica de ensamblaje global entre la MEA de 3-capas y las capas difusoras [33] para mejorar el contacto entre todos los materiales; y por otro, la de aquellos, como Terukova *et al.* [25] que consideran que no es necesario o, incluso, que es perjudicial, ya que podrían romperse o abrirse microfracturas en la capa catalítica. En principio, en esta tesis se ha considerado más apropiado mantener el proceso de prensado para la formación de las MEAs de 5-capas.

Para ello, es necesario imponer correctamente los parámetros de operación: presión, temperatura y tiempo. Se han realizado y publicado varios estudios para determinar las mejores condiciones de prensado. Sin embargo, no se han podido establecer unos valores óptimos unánimemente aceptados. En la Tabla 5.7 se resumen algunas de las pautas propuestas por varios autores para este proceso. Bajo esta situación de falta de consenso entre los resultados publicados en la literatura consultada, se ha decidido realizar un estudio propio.

La prensa utilizada para este proceso es una prensa hidráulica de columnas, con movimiento de cierre vertical, destinada al moldeo por compresión de piezas de pequeñas dimensiones (platos de compresión de 120x120 mm). Se trata de un equipo de la empresa *Gibitre Instruments* con control de presión hasta 400 bar y de temperaturas comprendidas entre 20 y 250°C.



T [°C]	P [bar]	t [s]	Capa catalítica depositada sobre	Referencias
155	70	300	GDL	[34]
140	200	90	GDL	[35]
115	50	180	GDL	[36]
125	100	90	GDL	[37]
120	$4 \cdot 10^{-3}$	180	GDL	[18]
70	120	90	GDL	[38]
140	10	90	Membrana	[39]
130	2	9000	Membrana	[40]
140	195	90	Membrana	[24]

**Tabla 5.7 Parámetros de prensado extraídos de la bibliografía**

Se fabricaron 27 MEAs utilizando los mismos materiales y cargas catalíticas pero prensadas en diferentes condiciones de temperatura, presión y tiempo, como se muestra en la Tabla 5.8.

T [°C]	P [bar]	T [min]
80	60	1
100	80	3
120	120	5

**Tabla 5.8 Matriz combinatoria con las condiciones de ensayo propuestas**

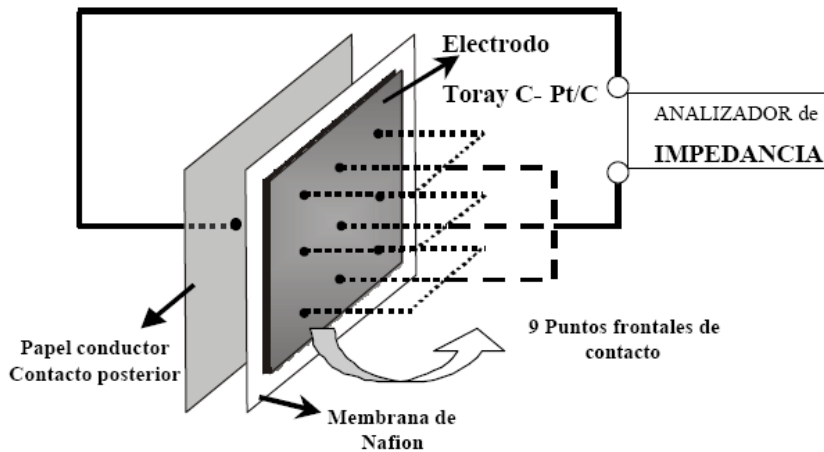
Para establecer cuáles son las mejores condiciones de trabajo, una vez prensadas, cada MEA se caracterizó mediante auscultación directa midiendo la resistencia total de cada sistema mediante espectroscopía de impedancia compleja (EIC).

- Técnica de medida. Método de auscultación

Para realizar este estudio, se utiliza la técnica de medida conocida como 'auscultación' desarrollada por Chinarro [41]. El nombre de la misma viene motivado por la similitud con el procedimiento clínico empleado para hacer una exploración física de la zona torácica o abdominal mediante estetoscopio.

El método de auscultación está basado en la medición de la resistencia eléctrica que tiene la unión de la capa electrocatalítica con la tela difusora en diferentes puntos de la MEA, obteniendo una serie de resistencias eléctricas que deben ser lo más bajas posible y, a su vez, de valor muy semejante en todos los puntos examinados. Para realizar las medidas de resistencia se utiliza la espectroscopía electroquímica de impedancia compleja, utilizando un potencióstato-galvanostato modular de alta corriente *Autolab/PGSTAT302N*. Se trata de un equipo con un rango de potencial entre  $\pm 10V$ , con una resolución de  $0.3 \mu V$  y una precisión del 2%. El rango de trabajo

en corriente está comprendido entre 10 nA y 1 A pudiendo llegar a corrientes máximas de 2 A con una resolución del 0.0003% y una precisión de 0.2%. El espectroscopio realiza un barrido de intensidades con una determinada amplitud a diferentes frecuencias. La MEA actúa como una impedancia a esas señales. Por lo tanto, cada señal posee una determinada frecuencia y genera una respuesta desfasada respecto de la señal aplicada. Conectando los contactos eléctricos al equipo de medida se obtienen medidas puntuales de la impedancia en diferentes puntos del electrodo, como puede verse en la Figura 5.14.



**Figura 5.14 Esquema del sistema de auscultación desarrollado por Chinarro [41]**

Para la caracterización de las MEAs de esta tesis, se ha medido la impedancia de las mismas aplicando una tensión de 0.1 V en corriente alterna y se ha realizado un barrido únicamente para altas frecuencias, ya que el objetivo era la determinación de las resistencias óhmicas que existen en el sistema membrana-electrodo. Las mediciones de las resistencias se realizaron en una atmósfera controlada para establecer las mismas condiciones de temperatura y humedad en todos los ensayos.

Los ensayos se realizan sobre MEAs de 30x30 mm, utilizando como capa difusora una tela sin capa microporosa de E-TEK. Por ello, el sistema de auscultación está formado por dos placas de metacrilato de 40x40 mm, como puede verse en la Figura 5.15. En una de las placas de metacrilato se han insertado 9 contactos cilíndricos de acero inoxidable uniformemente distribuidos cada centímetro cuadrado del área de medida, en los cuales, posteriormente, se conectan las conexiones eléctricas. La otra placa de metacrilato alberga un único agujero pasante, en el cual se coloca el contacto de chapa. Esta última es una lámina de acero inoxidable con el contacto soldado.

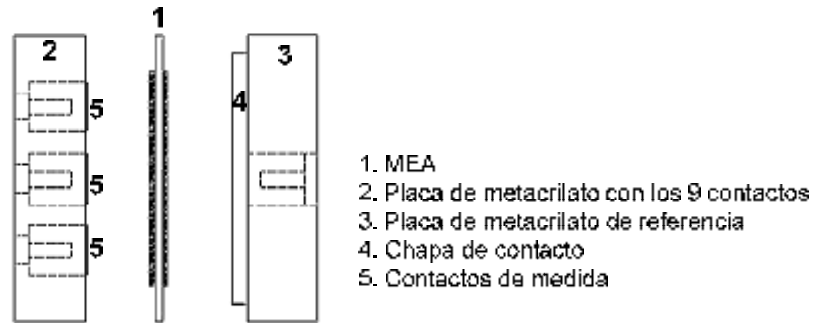


Figura 5.15 Esquema de diseño del sistema de auscultación

Las medidas se realizan en el interior de una cámara de ambiente controlado manteniendo las mismas condiciones de medida para todo el estudio. Finalmente, para facilitar la adquisición de datos, se ha diseñado un sistema que permite la selección de cada punto de medida de forma automática. Este sistema también eleva la fiabilidad de las medidas ya que no hay necesidad de acceder al interior de la cámara cada vez que se necesita cambiar de un punto de medida a otro.

Los resultados finales para las medidas de la  $R_{MEA}$  son los que se muestran en las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18. Para cada ensayo (P, T, t) se puede observar la dispersión de las medidas entre los nueve puntos de contacto en la MEA, y en la parte superior de la gráfica se muestra el valor medio del conjunto de medidas en cada ensayo. Conforme desciende la presión impuesta para el prensado se produce un aumento en la dispersión de los valores obtenidos en cada punto de la matriz, así como un aumento también en el valor medio de la resistencia interna de la MEA.

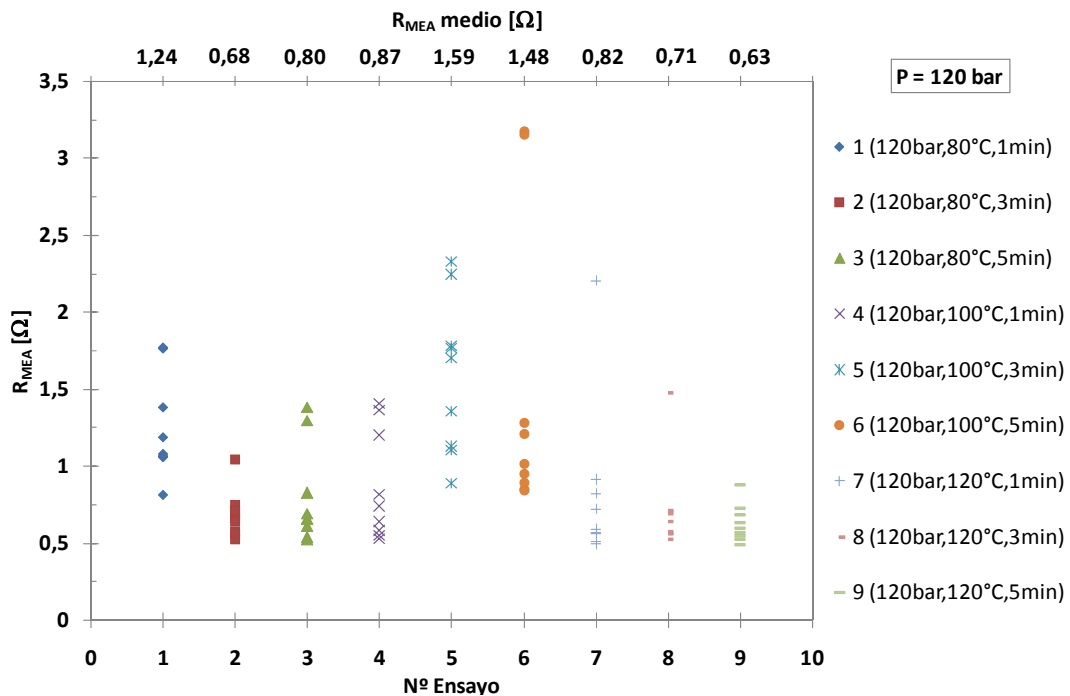


Figura 5.16 Medidas de  $R_{MEA}$  para los ensayos prensados a 120 bar

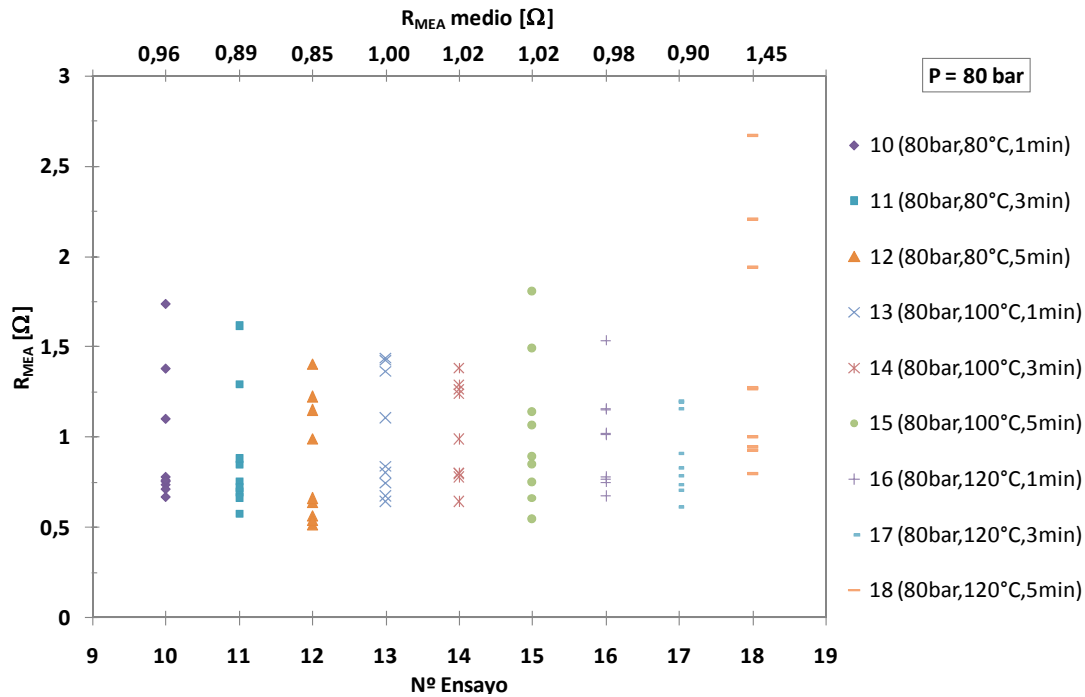


Figura 5.17 Medidas de  $R_{MEA}$  para los ensayos prensados a 80 bar

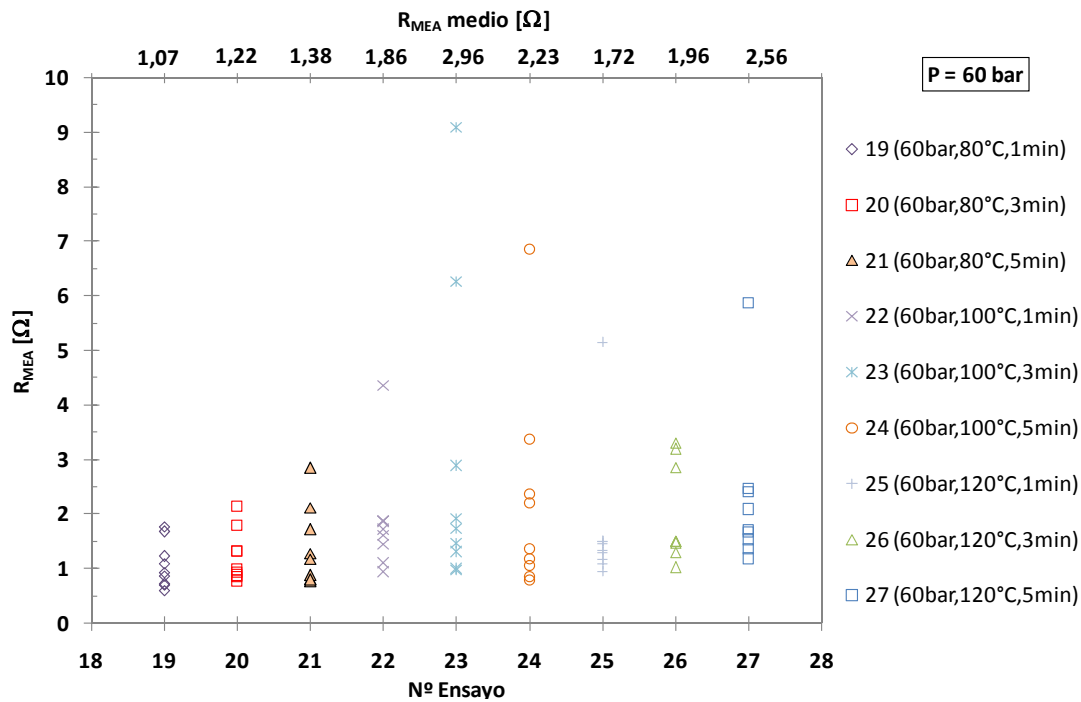


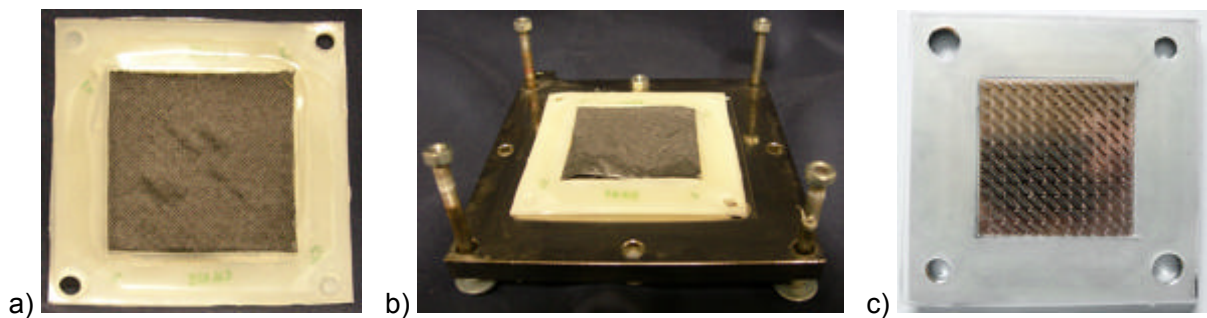
Figura 5.18 Medidas de  $R_{MEA}$  para los ensayos prensados a 60 bar

Las mejores condiciones de prensado se han obtenido para la presión de 120 bar, donde se observa cómo los ensayos 2, 8 y 9 presentan valores medios entre 0.63 y 0.71  $\Omega$  y desviaciones inferiores a 0.5  $\Omega$  (exceptuando una medida que se sale del rango probablemente por un mal contacto del electrodo). Finalmente, se opta por establecer como condiciones de operación las correspondientes al ensayo 2 (120 bar, 80°C, 3 min), ya que la temperatura está por debajo de la de transición vítrea del polímero.

### 5.2.5. Sistema de sellado

El sistema de sellado utilizado en estos dos prototipos se basa en planchas de silicona cuadradas con una abertura central correspondiente al área activa, similar a las empleadas en las monoceldas del capítulo anterior. En la Figura 5.19 se muestra el binomio sellos-MEA utilizados y su colocación sobre una placa bipolar. Se ha colocado una junta en la zona correspondiente a la zona catódica y otra en la anódica, quedando la parte de membrana exterior al área activa entre ambas planchas, y la capa difusora ligeramente presionada en su extremo por cada una de las respectivas juntas.

El grosor de la plancha de silicona depende en cada caso de la configuración en la placa bipolar o terminal de la geometría de flujo. En general, durante la tesis se ha trabajado con planchas de 0.3 mm y 0.9 mm de espesor.



**Figura 5.19 Sistema de sellado mediante planchas de silicona blanda: a) Configuración del grupo MEA-sello, b) Colocación del grupo sello-MEA sobre una placa del prototipo 1 (con cajetín rebajado) y c) Enmarcación del sello respecto de una placa bipolar del prototipo 2 (sin cajetín)**

El material utilizado es una silicona comercial suministrada por la empresa *Epidor*. Se trata de una silicona atóxica, no porosa, antiadherente a la mayoría de los materiales, hidrófuga e impermeable. Posee una alta resistencia térmica entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $220^{\circ}\text{C}$ , así como gran resistencia química a la mayoría de las sustancias, exceptuando los aceites y algunos disolventes. Además, es aislante eléctrico, propiedad fundamental para su uso en estos dispositivos. En la Tabla 5.9 pueden verse otras especificaciones técnicas referentes a este material.

	Norma	Valor	Unidades
Dureza	DIN 53505	60±5	[Shore A]
Resistencia a la tracción	DIN 53504	8	[N/mm <sup>2</sup> ]
Alargamiento a la rotura	DIN 53504	400	[%]
Resistencia al desgarro	ASTM D624B	19	[kN/m]
Compresión Set 24h/175°C	DIN 53517	25	[%]

**Tabla 5.9 Especificaciones técnicas de las juntas planas de silicona comercial**

Debido a las características flexibles de la silicona, al ser comprimida, es capaz de absorber las irregularidades de las superficies. En ambos prototipos, las mismas planchas de sellado de los electrodos son las responsables del sellado de los conductos distribuidores a cada celda, por lo que la extensión de las planchas debe ser suficiente para cubrirlos. Para permitir el paso del fluido a lo largo del colector, los sellos han sido perforados con agujeros ligeramente más grandes que el tamaño del conducto. De esta forma se evita que parte de la silicona pueda obstruir parcialmente la circulación del gas entre placas bipolares.

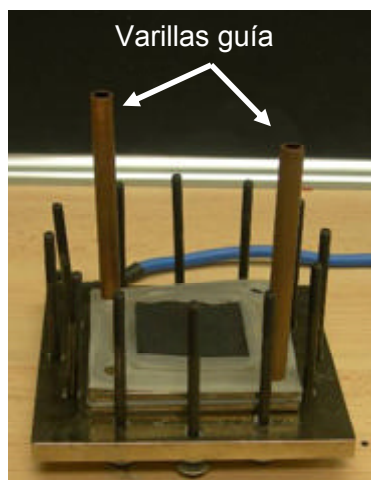
La principal diferencia entre ambos prototipos se encuentra en el tamaño y ubicación de los sellos respecto a las placas. En el prototipo 1, el tamaño de los sellos está plenamente condicionado por la geometría del alojamiento rebajado alrededor del área activa, como puede verse en la Figura 5.19b. Por tanto, en este caso los sellos son cuadrados de 82x82 mm con una apertura central 50x50 mm. La colocación y centrado de las juntas en su ubicación adquiere gran importancia, ya que cualquier desplazamiento de la junta sobre el borde del cajetín puede ocasionar la creación de puntos de fuga. Por otro lado, esta configuración obliga a cubrir la parte exterior de la placa bipolar con un film aislante para evitar posibles contactos eléctricos entre placas durante la compresión de la pila debidos a los efectos de combado de las zonas más externas. Por el contrario, en el prototipo 2, donde se ha eliminado la peculiaridad del alojamiento, el sistema de sellado se extiende hasta el exterior de la placa bipolar (Figura 5.19c), lo que garantiza el aislamiento eléctrico directamente. Además, al no existir zonas de distinto nivel que limitasen a las juntas, se facilita la colocación de los sellos.

#### **5.2.6. Proceso de montaje de los prototipos de cátodo cerrado**

El montaje es un proceso crítico para el buen funcionamiento posterior de las pilas, evitando la aparición de fugas y el contacto eléctrico entre placas. El proceso comienza colocando una de las placas terminales con la cara de distribución de gases hacia arriba. Para facilitar los pasos posteriores, es necesario que los tornillos se hayan pasado anteriormente por cada uno de los agujeros. A continuación, se colocan varillas en los agujeros correspondientes a los cuatro colectores de gases, las cuales sirven de guía para el correcto posicionamiento de todos los elementos. Estas guías varían de un prototipo a otro en función del tamaño del colector. En el caso de que la carga de catalizador sea diferente en cada electrodo, es importante identificar previamente las caras ánodo y cátodo de cada MEA.

Una vez colocadas las varillas guía, se posiciona la primera MEA correctamente y, sobre ella se coloca la primera placa bipolar. En el caso del prototipo 1 hay que colocar también el marco de material aislante para evitar el contacto eléctrico entre placas. Este proceso se repite tantas veces como celdas tenga la pila, como se muestra en la Figura 5.20. Antes de colocar la placa terminal superior, se retiran las varillas que han servido para alinear los elementos durante el

montaje. La placa terminal superior se coloca haciendo pasar todos los tornillos por los respectivos agujeros. Como las placas terminales de estos prototipos son de aluminio, para evitar el contacto eléctrico a través de los tornillos, se colocaron arandelas enfundadas plásticas en cada uno de los orificios de las dos placas terminales a través de las cuales pasan los tornillos.



**Figura 5.20 Ejemplo de montaje del prototipo 2. Se han colocado únicamente dos de las cuatro varillas para que se pueda observar mejor la imagen**

Una vez colocadas todas las tuercas en los tornillos de cierre, se procede a realizar el protocolo de apriete. Para garantizar la misma fuerza de apriete en cada tornillo, se emplea una llave dinamométrica con un rango de 0÷10 N-m. El proceso implica el apriete en estrella y mediante un ciclo gradual de par de apriete con aumentos de 0.2 N-m o 0.5 N-m hasta que se completa el cerrado. De esta forma se consigue evitar que se formen tensiones residuales y una mayor uniformidad en la compresión. El par de apriete final depende del número de celdas que componen la pila, del tamaño de las tuercas que ejercen la presión sobre las placas, el tamaño de las placas terminales y/o de los nervios de transmisión, etc. En general, se han utilizado valores del par de apriete comprendidos entre 2 N-m y 5 N-m.

Una vez montada la pila es necesario comprobar su estanqueidad. Primero se roscan los conectores de gases en cada uno de los orificios. En este caso se emplean racores de compresión de enchufe rápido *Legrís* con rosca G1/4" y tubos de 6 mm de diámetro exterior. Una vez conectados los tubos al banco de ensayos, se hace circular nitrógeno a una presión de 3 bar por uno de los canales, manteniendo cerrado el canal de salida correspondiente. De esta forma se puede verificar tanto si hay fugas al exterior como si hay cruce de gases entre caras. Una vez comprobada la estanqueidad de un circuito, el proceso se repite de igual forma para el otro. Concluido el proceso, se está en condiciones de realizar los experimentos. Una imagen real del resultado final del montaje de cada uno de los prototipos se muestra en la Figura 5.21.

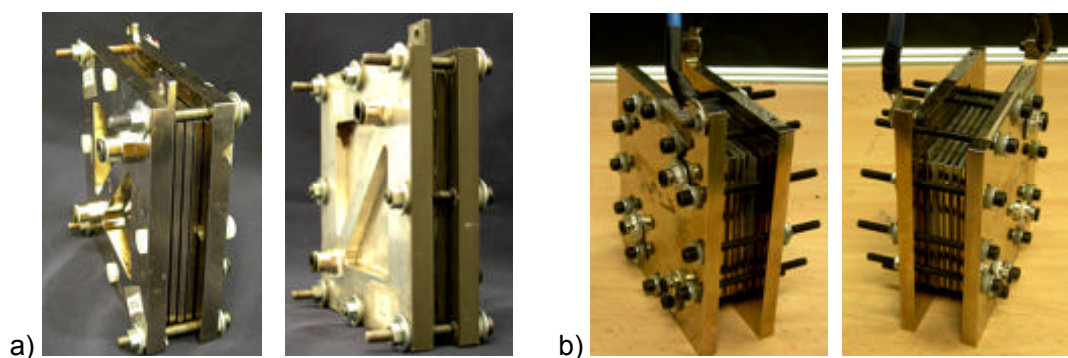


Figura 5.21 Imágenes reales de los dos prototipos fabricados. a) Prototipo 1, b) Prototipo 2

### 5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para el estudio de los recubrimientos de Ni químico y WC se ha utilizado la instalación descrita en el apartado 3.1 (instalación inicial). Mientras que para el estudio realizado sobre el comportamiento de los recubrimientos de nitruros, la instalación utilizada fue la descrita en el apartado 3.2 (banco de ensayos).

Antes de comenzar los ensayos se ha realizado un proceso de preacondicionamiento de ambos prototipos. Con este proceso se garantizaba la correcta humidificación de la membrana polimérica para optimizar la conducción protónica. En el caso de las pilas destinadas al estudio de los recubrimientos de Ni químico y WC, el procedimiento llevado a cabo es el mostrado en la Tabla 5.10. Este proceso está basado en una etapa sin apenas reacción química donde se introduce gas húmedo, y posteriormente, se establece un régimen de trabajo donde la humectación continúa y se completa mediante el agua generada por la propia pila, ayudada por una humectación temporal del ánodo en caso necesario. La puesta en marcha para las pilas con recubrimiento de nitruros ha sido diferente. En este caso, se aplica un proceso más simple de preacondicionamiento. Consiste en una única fase de 60 min de duración introduciendo gases saturados en un régimen de trabajo a 0.9 V.

Régimen [V/celda]	Tiempo [min]	Humidificación 100%
OCV-0.05	15	Cátodo y ánodo
0.6	75	Ánodo / ninguna
0.85	20	Ánodo / ninguna
0.6	30	Ánodo / ninguna

Tabla 5.10 Proceso de puesta en marcha realizado para las pilas con Ni químico y WC

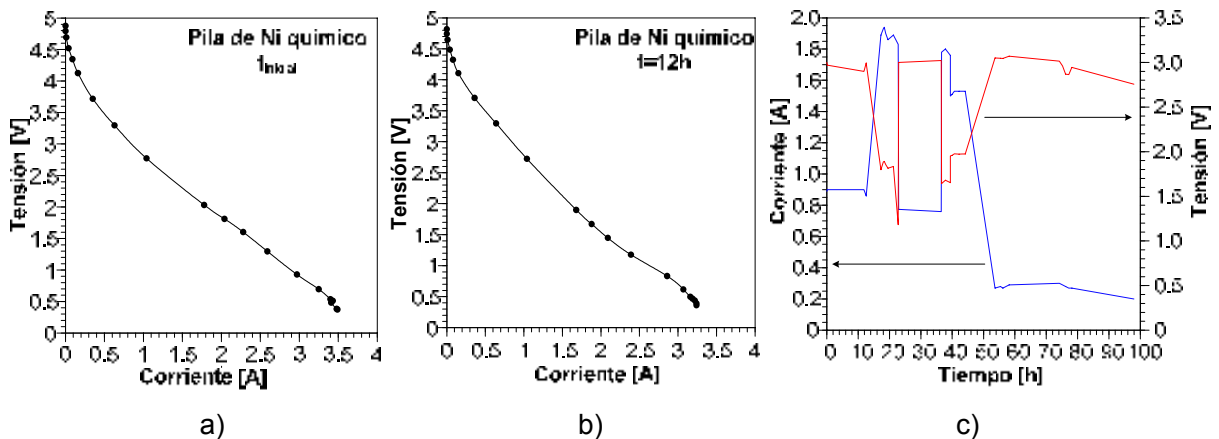
Durante los ensayos se han introducido los flujos necesarios para establecer una estequiometría de 1.5 en ánodo y 2 en cátodo. Durante el ensayo del recubrimiento de Ni y del WC se ha mantenido la humidificación de la pila con el objeto de crear un ambiente más agresivo y acelerar



el proceso de degradación de los materiales. Sin embargo, cuando se ha deseado que aumentase la potencia se han aplicado ciclos de trabajo donde se incluye la circulación de gases secos y húmedos de forma alterna según las necesidades. Los ciclos de trabajo para las pruebas ya se han explicado en el apartado 5.2.3.

### 5.3.1. Prototipo recubierto con níquel químico

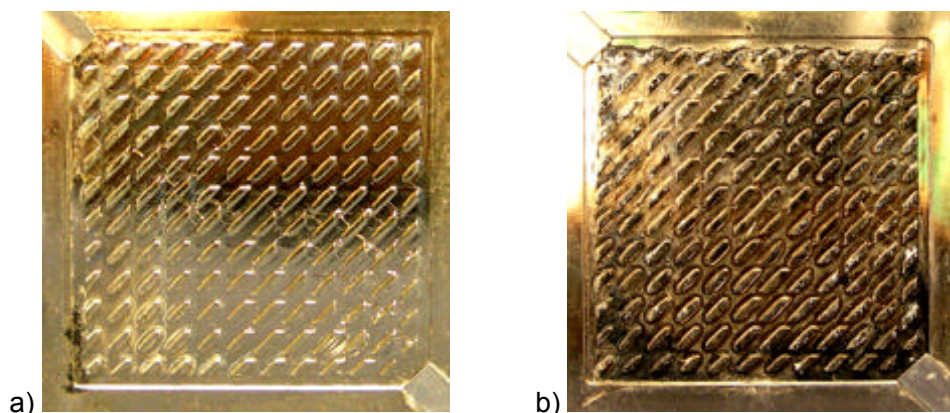
Durante los ensayos relativos a los recubrimientos de Ni químico y WC la instalación no ha permitido un control de la temperatura de la pila, por lo que no ha sido posible fijar este parámetro con exactitud. Sin embargo, para el ensayo de los nitruros se ha operado a 70°C durante los periodos diurnos y 23°C durante los nocturnos. En la Figura 5.22a-b puede verse las curvas de polarización relativas al comienzo de la prueba de durabilidad y otra realizada transcurridas 12 h de continuo funcionamiento para las pilas de Ni químico y WC. La evolución temporal de esta pila se representa en la Figura 5.22c.



**Figura 5.22 Recubrimiento de Ni químico: a) Curva de polarización al comienzo del test de durabilidad, b) Curva después de 12 h de funcionamiento y c) Evolución eléctrica temporal**

Se observa que durante las noches la tensión se incrementa para evitar accidentes. La instalación no permite fijar una tensión constante, sino que lo que se aplica es la carga mediante la caja de resistencias procurando obtener como respuesta la tensión deseada. Por esta razón, se observan variaciones tanto de los valores de intensidad como en los de la tensión en las gráficas. Un aspecto a destacar es que durante el ensayo se han detectado inversiones de potencial en algunas celdas, alcanzando valores de -0.7 V después de 35 h de funcionamiento. Este hecho ha provocado un severo deterioro en el rendimiento global de la pila, tal y como se muestra en la Figura 5.22, observándose al mismo tiempo un aumento de temperatura en las celdas invertidas. Este efecto ha causado daños en estas celdas y su comportamiento posterior ha sido muy inestable.

Una vez finalizadas las 100 h de la prueba, se ha analizado visualmente el recubrimiento de las placas, las cuales estaban bastante humedecidas, encontrándose un depósito negro sobre su superficie. Un ejemplo de esta anomalía puede verse en la Figura 5.23.

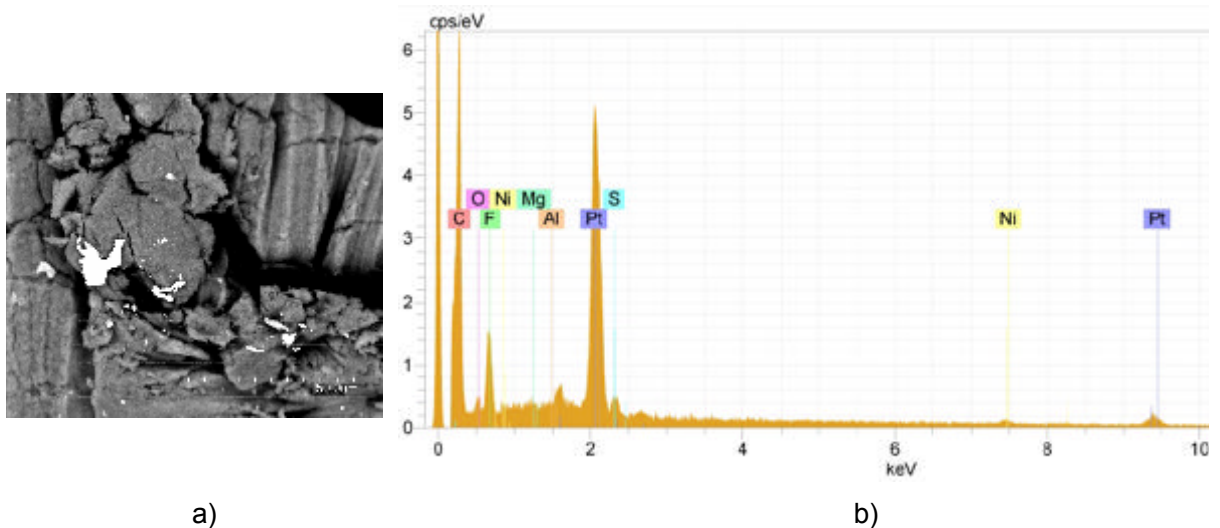


**Figura 5.23 Depósitos negros en las placas de Ni después de 100 h de ensayo: a) Ánodo y b) Cátodo**

Prácticamente en la totalidad de las placas de la pila se detecta una mayor área ennegrecida en las zonas catódicas que en las anódicas. Probablemente, esto puede ser debido a que el cátodo es la zona con mayor cantidad de agua y donde se produce la generación de calor debido a la propia reacción electroquímica. Aparentemente, el depósito ha podido formarse por migración de partículas de carbón disociadas en la capa catalítica. Una explicación a este fenómeno puede encontrarse en la formulación de la tinta catalítica, ya que se ha añadido disolución de Nafion comercial en lugar de la disolución correspondiente al polímero de la membrana (GEFC<sup>®</sup>-10N). Este hecho puede haber contribuido a incrementar la resistencia de contacto entre la MEA y las placas bipolares limitando la conductividad electrónica y reduciendo el rendimiento global.

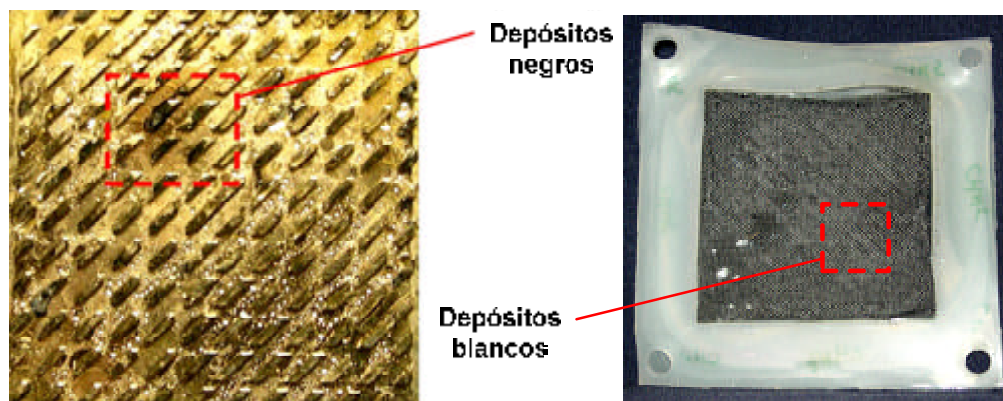
Para detectar la presencia de iones metálicos disueltos y que hayan migrado hacia el sistema membrana-electrodo, se han analizado diversas partes de la MEA mediante microscopía SEM-EDX. Una vez retirada la capa difusora, la MEA de 3-capas es dividida en 25 partes de 1 cm<sup>2</sup> cada una y se analizan diferentes muestras, obteniendo la composición química existente. Un ejemplo de este análisis, que incluye una imagen SEM donde se aprecia un elemento brillante y el espectro correspondiente de composición química, puede verse en la Figura 5.24.

Esta muestra revela la existencia de platino, así como carbono, oxígeno y flúor procedentes de la membrana polimérica y de la propia tinta catalítica. Sin embargo, también se han hallado trazas de níquel, magnesio y aluminio procedentes, no solo del recubrimiento sino, también, de la propia matriz de las placas bipolares confirmándose la degradación del recubrimiento.

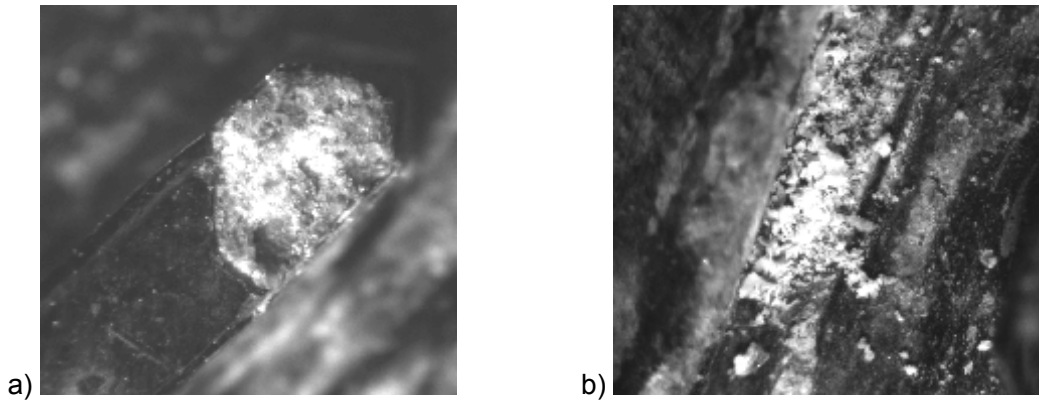


**Figura 5.24** Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de Ni químico: a) Imagen SEM y b) Espectro EDX

A la vista de estos resultados, se realiza una visualización detallada con un microscopio de 2-4 aumentos de las placas bipolares, especialmente de las más ennegrecidas (Figura 5.25) que ratifica las conclusiones obtenidas mediante SEM. Especialmente se observa un serio daño en las esquinas de los obstáculos que forman los canales de flujo, como se muestra en la Figura 5.26a. En estas zonas se ve cómo la matriz de aluminio ha quedado expuesta al ambiente y la degradación ha ido erosionando el material. Además, se observan zonas de depósitos blanquecinos, debido a la formación y deposición de óxido de aluminio (ver Figura 5.26b). Al realizar un examen más detallado de las capas difusoras, se ha observado que esta misma sustancia se encuentra dispersa a lo largo de la tela. Al formar la alúmina, un depósito no conductor, puede ser ésta otra explicación al bajo rendimiento obtenido por la pila, o incluso explicar el origen del fenómeno de inversión de potencial, ya que la conductividad eléctrica se ve sensiblemente reducida.



**Figura 5.25** Imagen detallada de los depósitos negros y áreas dañadas encontradas en el recubrimiento de Ni químico y de los depósitos blancos encontrados en las MEAs

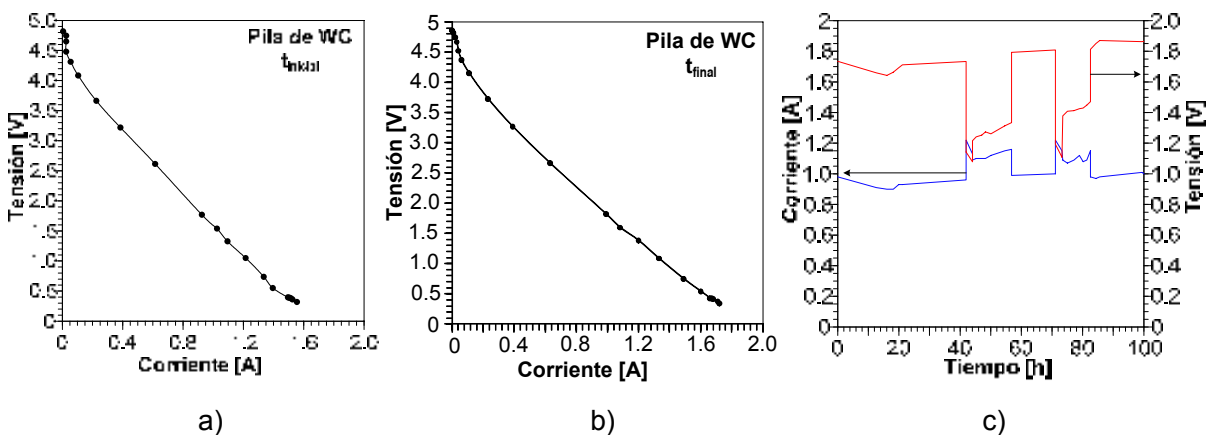


**Figura 5.26** Imagen aumentada con microscopio óptico del deterioro sufrido por una placa bipolar con recubrimiento de Ni químico: a) Erosión de un pivote del área de flujo y b) Acumulación de alúmina sobre la superficie de los canales de la placa

Para cuantificar de forma más precisa la cantidad de Ni y Al migrada desde la superficie de las placas hasta las capas catalíticas, se procede a realizar un análisis de espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, según las siglas en inglés) de una MEA de 3-capas. Las cenizas resultantes del proceso de calcinación de la muestra han sido tratadas con tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) y ácido clorhídrico (HCl). De esta forma se determina que en la composición de la muestra hay un contenido del 17.07% de Ni y un 0.14% de Al.

Por tanto, puede concluirse que este recubrimiento no es apto para este tipo de aplicación, ya que existe una tática degradación del mismo. Este fenómeno es uno de los principales motivos del bajo rendimiento de operación de la pila.

### 5.3.2. Prototipo recubierto con carburo de tungsteno

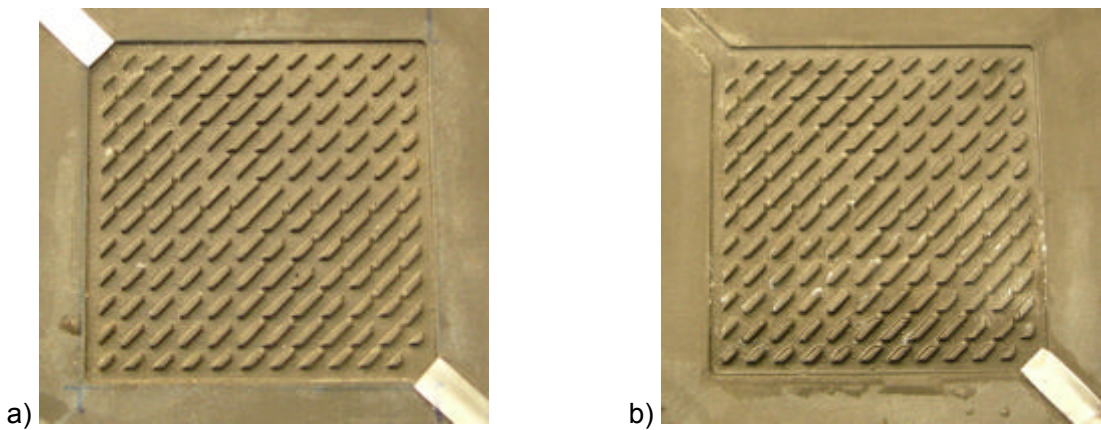


**Figura 5.27** Pila con recubrimiento de WC: a) Curvas de polarización al comienzo del ensayo, b) Al final del test y c) Evolución eléctrica temporal

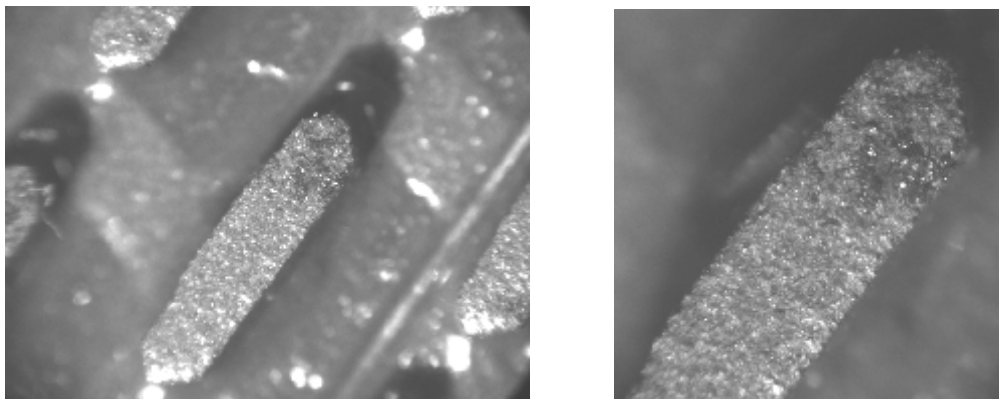
En este ensayo se ha obtenido un comportamiento muy similar al caso anterior en lo referente a producción eléctrica, como puede verse en la Figura 5.27. La curva de polarización y la evolución temporal del sistema muestran bajos valores de intensidad de corriente producida desde el inicio de la prueba, aunque tras las 100 h de funcionamiento se observa una mejora en los valores I-V.

Por otro lado, se puede ver cómo la evolución temporal muestra rangos más estables de medida manteniéndose los valores fijados de forma más regular.

A diferencia de la pila con recubrimiento de Ni, no se han detectado alteraciones superficiales en las placas bipolares una vez finalizada la prueba de durabilidad. Como puede verse en la Figura 5.28, las placas se encuentran humedecidas pero no presentan zonas dañadas. Tras realizar un análisis visual y con el microscopio óptico (Figura 5.29) tampoco se encontraron zonas especialmente ennegrecidas ni depósitos blancos sobre las placas bipolares ni en las capas difusoras. Por tanto, puede inferirse que este recubrimiento tiene una mejor resistencia a las condiciones de trabajo de las pilas PEM.

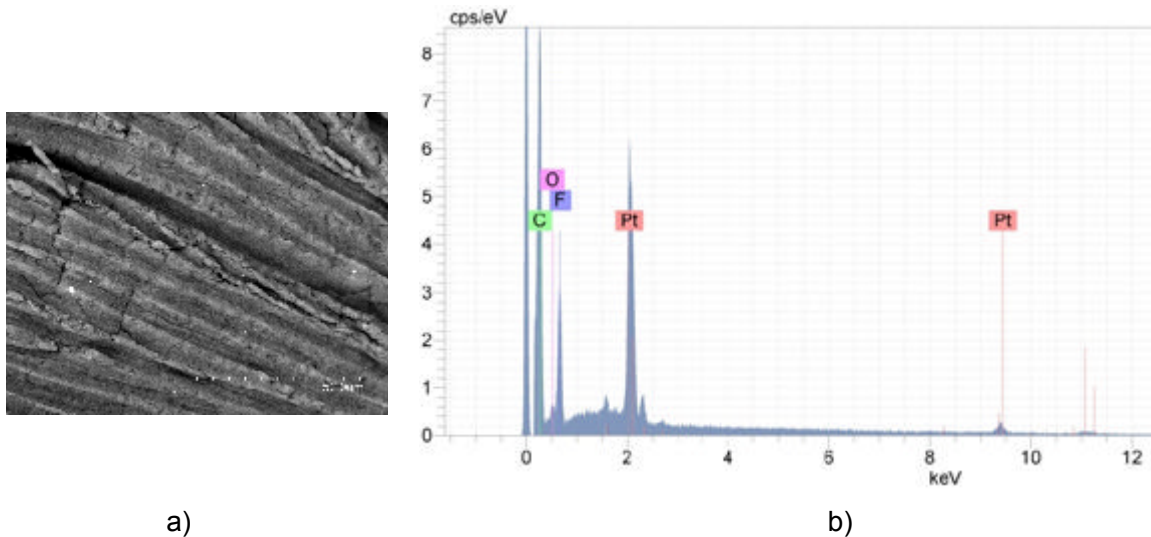


**Figura 5.28** Imagen de las placas de WC después de 100 h de ensayo: a) Ánodo y b) Cátodo



**Figura 5.29** Imagen obtenida con microscopio óptico de la superficie de los canales de flujo de las placas con recubrimiento de WC

El análisis SEM-EDX ha confirmado estas hipótesis. Como se puede ver en el ejemplo representativo de las muestras analizadas de la Figura 5.30, no aparecen trazas apreciables ni de W, Cr o Co procedentes del recubrimiento ni de Al procedente de las placas. De hecho, el único metal detectado en este caso es el Pt de la propia capa catalítica.

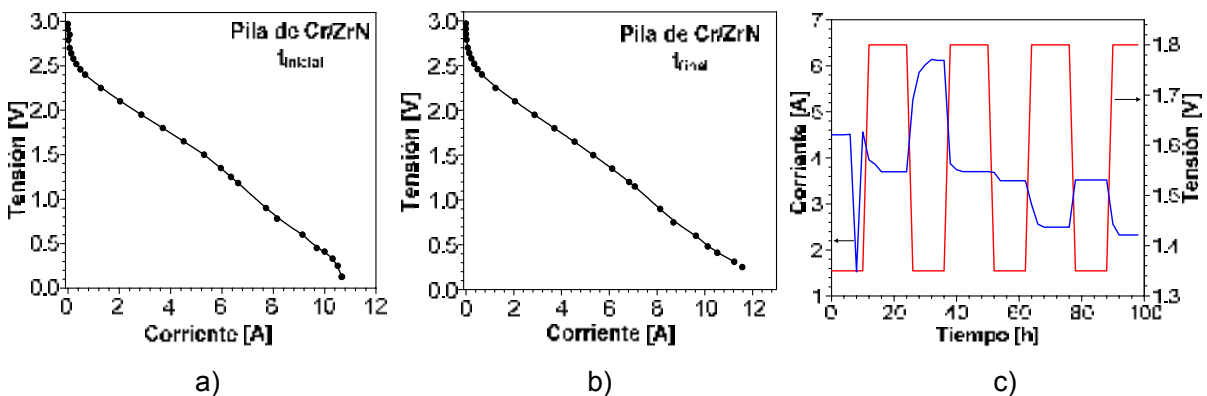


**Figura 5.30** Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de WC: a) Imagen SEM y b) Espectro EDX

Por tanto, no puede decirse que el bajo rendimiento del sistema se deba a un deterioro en las placas bipolares. Probablemente, este fenómeno pueda atribuirse a alguna anomalía acaecida durante la formación de las MEAs o, incluso, puede deberse al hecho de que el WC tratado con la resina epoxi para reducir la porosidad tiene menor conductividad eléctrica que el propio Ni, produciéndose mayores resistencias de contacto que provocasen la caída del potencial.

### 5.3.3. Prototipo recubierto con Cr/ZrN

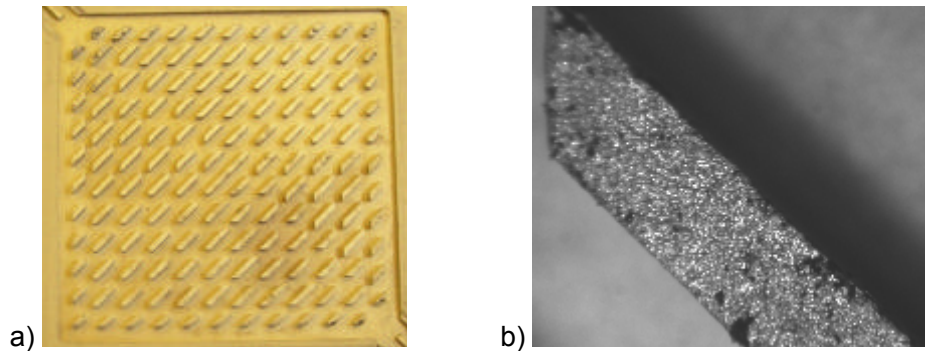
Los resultados electroquímicos obtenidos para estos recubrimientos han sido mejores que los logrados en los ensayos anteriores. En la Figura 5.31a-b se muestra la curva de polarización inicial y final para esta pila, y se observa la existencia de una mejora en el funcionamiento al final del ensayo para bajos valores de tensión. Para un régimen de funcionamiento estándar de 0.5 V/celda la pila ha generado una densidad de corriente de 210 mA/cm<sup>2</sup>, llegando a un máximo de 470 mA/cm<sup>2</sup> conforme se ha disminuido la tensión de celda.



**Figura 5.31** Pila con recubrimiento de Cr/ZrN: a) Curvas de polarización al inicio del test de durabilidad y b) Al final del ensayo y c) Evolución eléctrica temporal

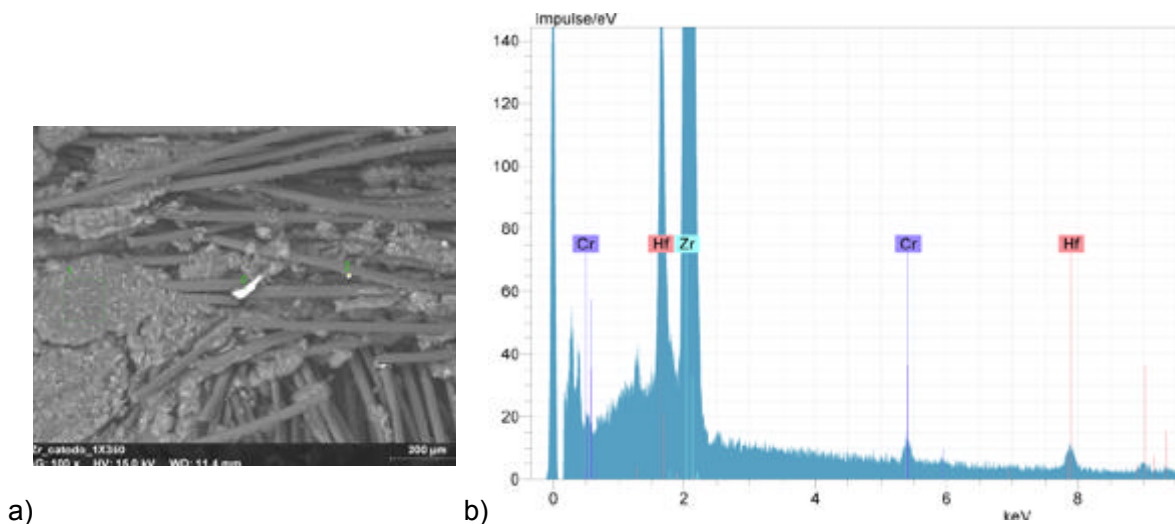
Por otro lado, en este ensayo la instalación ya permite aplicar ciclos de tensión constante, lo cual puede verse claramente en la Figura 5.31c, siendo la corriente la que evoluciona libremente según el comportamiento de la pila. Aunque inicialmente la corriente tuvo una fase inestable con una gran caída sobre las 8 h de funcionamiento, probablemente por problemas de humectación, la pila ha solucionado la situación por sí misma. Conforme aumenta el tiempo de funcionamiento, la pila muestra un comportamiento más estable, probablemente por un progresivo incremento de la generación de agua en el interior de las celdas.

Una vez finalizadas las 100 h de funcionamiento, no se han observado alteraciones en el recubrimiento, ni de forma visual directa ni con el microscopio óptico, como puede comprobarse en la Figura 5.32. Únicamente alguna zona ligeramente más oscura pero que una vez analizada más profundamente con el microscopio no ha llegado a presentar degradación.



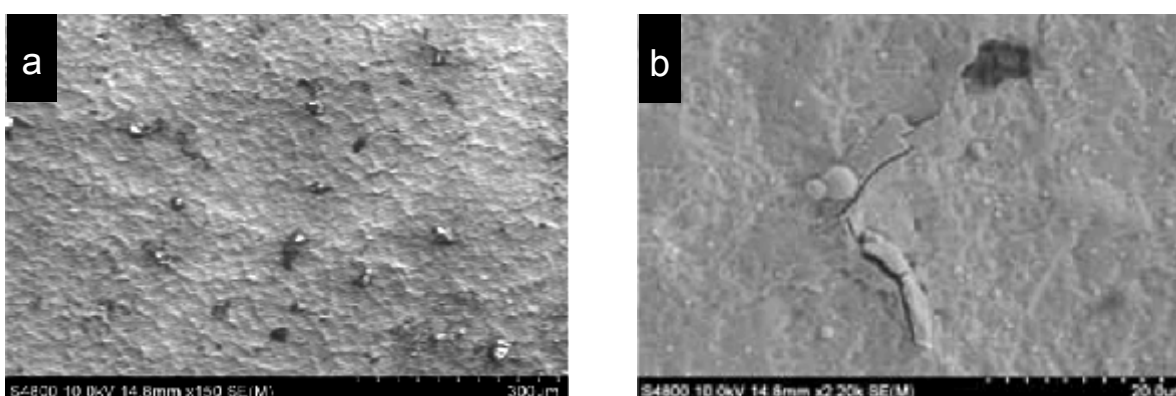
**Figura 5.32 a) Imagen de las placas de Cr/ZrN después de 100 h de ensayo y b) Detalle de un obstáculo de la zona activa mediante microscopía óptica**

Sin embargo, al analizar las MEAs mediante microscopía SEM-EDX, se detecta la migración de cationes procedentes del recubrimiento (Zr, Cr o Hf). Incluso, en algunos casos, han aparecido también trazas de Al, predominantemente en la zona catódica. Uno de los espectros obtenidos con migración de iones se muestra de ejemplo en la Figura 5.33.



**Figura 5.33 Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de Cr/ZrN: a) Imagen SEM y b) Espectro EDX**

La ausencia de irregularidades ópticamente visibles, pero a la vez la existencia de iones procedentes de las placas en las MEAs, ha motivado la realización de un análisis más detallado de la superficie de las placas bipolares utilizando la misma técnica SEM. Para ello, se analiza una placa recubierta que no ha sido utilizada y una de las placas que han formado parte de la pila del ensayo. En la Figura 5.34 se muestran las imágenes correspondientes a ambos casos. Mediante este análisis se observa que en general el recubrimiento no tiene excesiva degradación, pero sí se encontraron algunas zonas con microroturas. Estas fracturas pueden deberse a pequeñas imperfecciones producidas durante la etapa de mecanización del aluminio que han impedido la buena fijación del recubrimiento cerámico, ya que sí que se habían detectado muescas visibles en las placas de aluminio sin recubrir.



**Figura 5.34** Imágenes SEM del recubrimiento de Cr/ZrN: a) Antes del test y b) Después del test

Teniendo en cuenta estas premisas se puede concluir que se trata de un recubrimiento apto para su uso en placas bipolares de aluminio para pilas PEM, especialmente para las zonas anódicas y con alguna reserva para las catódicas.

#### 5.3.4. Prototipo recubierto con CrN

La Figura 5.35 muestra el comportamiento eléctrico obtenido en este caso. Se observa como los resultados de producción energética para el CrN son del mismo orden que los obtenidos para el otro recubrimiento cerámico y, por lo tanto, sustancialmente superiores a los otros dos ensayos (Ni químico y WC). Sin embargo, comparando entre ambos nitruros, se ve como los resultados obtenidos en la pila con placas recubiertas con Cr/ZrN son ligeramente mejores. A 0.5 V/celda la pila con recubrimiento multicapa genera  $210 \text{ mA/cm}^2$  mientras que la pila de CrN genera  $165 \text{ mA/cm}^2$ , con valores máximos de  $470 \text{ mA/cm}^2$  y  $300 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente, para el mínimo valor de tensión ensayado. Esta diferencia puede deberse a que al ser un recubrimiento más grueso, presente mayor resistencia de contacto que la pila de Cr/ZrN. Por otro lado, la evolución temporal de la corriente eléctrica durante los ciclos de tensión presenta un gráfico más regular que el resto de recubrimientos.



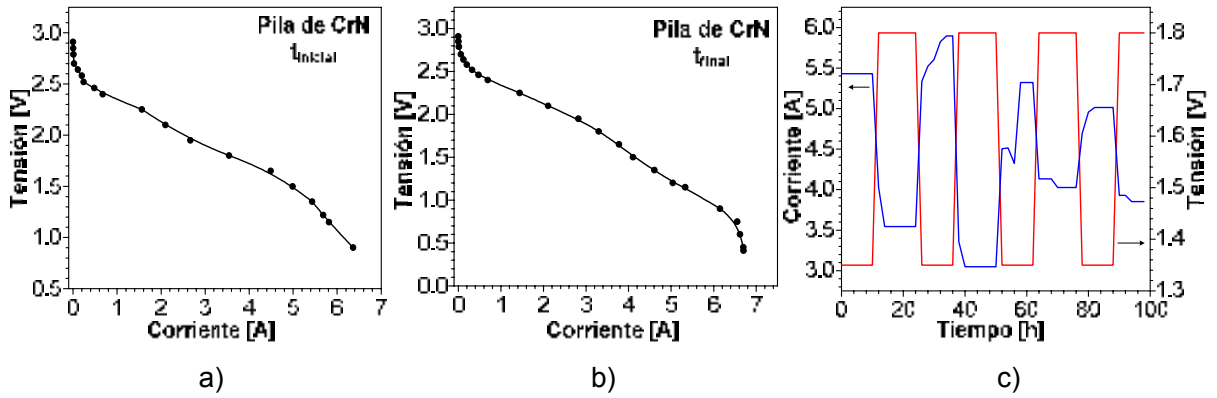


Figura 5.35 Pila con recubrimiento de CrN: a) Curvas de polarización al inicio del test de durabilidad y b) Al final del ensayo y c) Evolución eléctrica temporal

Al igual que se hizo con los otros recubrimientos, una vez finalizada la prueba de durabilidad se ha procedido al análisis visual y óptico de los diferentes elementos.

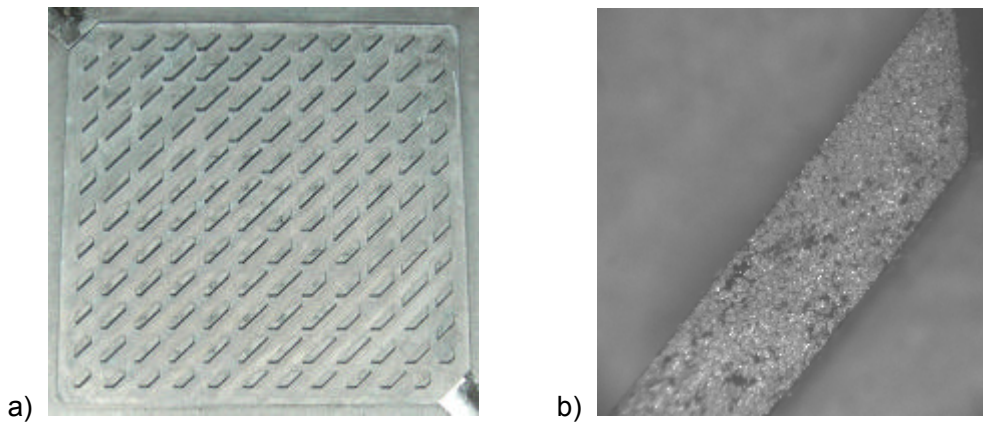


Figura 5.36 a) Imagen de las placas de CrN después de 100 h de ensayo y b) Detalle de un pivote de la zona activa mediante microscopía óptica

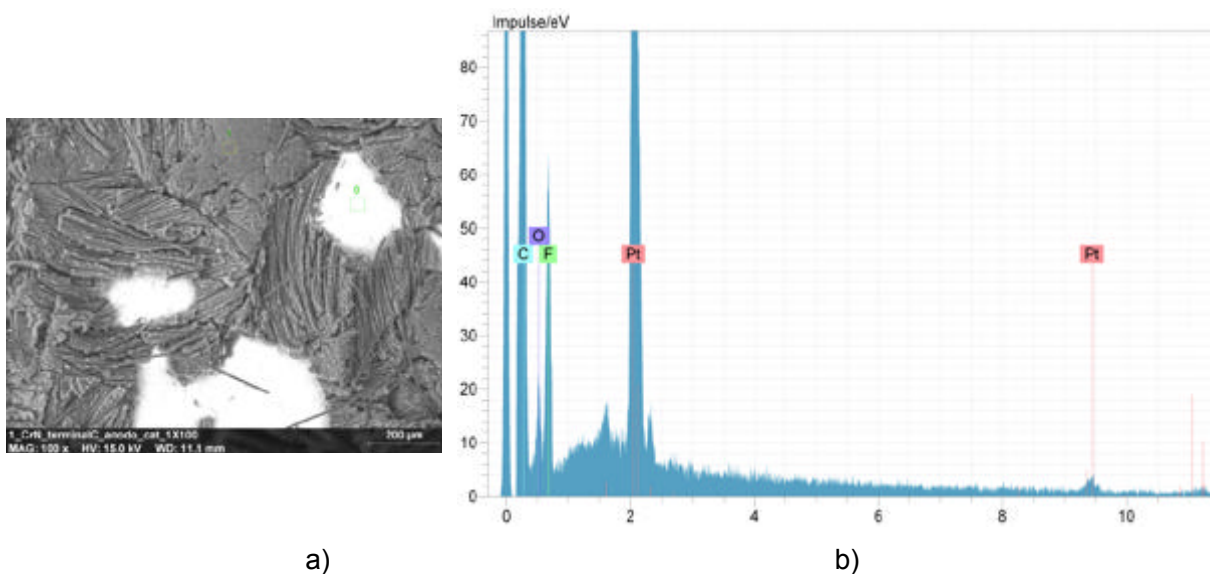
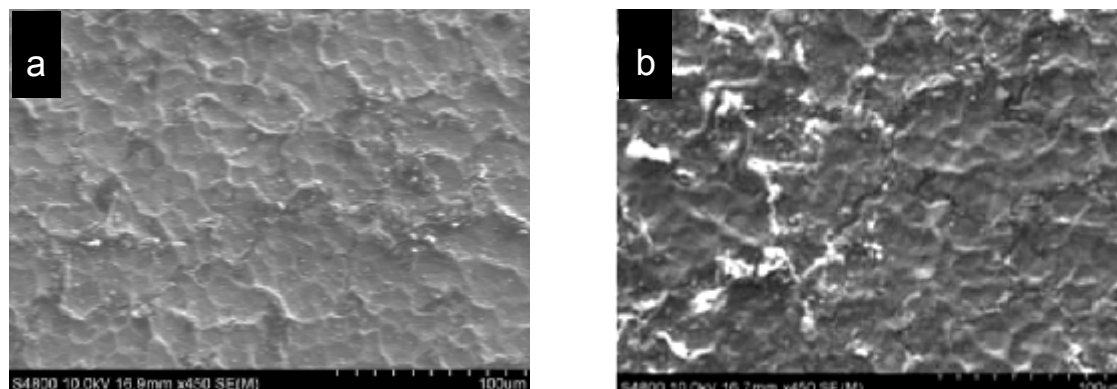


Figura 5.37 Ejemplo representativo del análisis SEM-EDX realizado a las MEAs de la pila con recubrimiento de CrN



**Figura 5.38** Imágenes SEM del recubrimiento de CrN: a) Antes del test y b) Después del test

En general, los resultados obtenidos de degradación de las placas y el análisis de migración de iones a través de los análisis SEM-EDX de las MEAs han dado resultados muy esperanzadores, a pesar de que sí se observan ligeras irregularidades en la superficie del recubrimiento con la posibilidad de que existan microroturas. En las Figuras 5.36, 5.37 y 5.38 se muestran ejemplos que constatan estas conclusiones.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos, puede concluirse que este recubrimiento también es apto para su uso en placas bipolares, sobre todo si se tiene el cuidado necesario durante la etapa de deposición.

## 5.4. CONCLUSIONES

El desarrollo de este estudio ha permitido establecer los procedimientos generales para el diseño y fabricación de pequeñas pilas. En ellos se incluye el de la geometría de flujo, el de los conductos distribuidores del flujo de gases a las celdas, así como los sistemas de sellado y cierre. Además, se han implantado y optimizado los procesos de formación de MEAs. Especialmente se ha realizado una mejora importante en el proceso de deposición al implementar el sistema automatizado de atomización. Otro resultado importante, es la determinación de las condiciones óptimas de prensado para obtener sistemas membrana-electrodo, disminuyendo la resistencia de contacto entre los elementos que conforman las MEAs de 5-capas.

De los cuatro recubrimientos analizados en este estudio, únicamente dos de ellos no han sufrido ningún tipo de degradación durante las 100 h de funcionamiento continuo. Se trata del recubrimiento de WC y de CrN. Sin embargo, la respuesta operacional de ambos ha sido muy distinta, lográndose mejores resultados electroquímicos con el de nitruro de cromo. Por otro lado, se ha observado que el nitruro de cromo-zirconio puede ser una alternativa viable pero únicamente para los ánodos, ya que en el caso del cátodo sí que ha mostrado pequeñas alteraciones en la superficie del recubrimiento. Por último el recubrimiento de Ni químico ha sido

el que peor respuesta ha tenido, tanto a nivel de degradación como de comportamiento eléctrico, aunque también las condiciones en las que se han ensayado han sido más agresivas que las de los nitruros.

## 5.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, A. Pozio, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3592-3598.
- [2] K. Feng, Y. Shen, J. Mai, D. Liu, X. Cai, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 145-152.
- [3] K. Feng, Y. Shen, D. Liu, P.K. Chu, X. Cai, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 690-700.
- [4] S.A.A. El-Enin, O.E. Abdel-Salam, H. El-Abd, A.M. Amin, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 131-136.
- [5] J.-Y. Lin, C.-Y. Lin, S.-K. Liu, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang, *Surface and Coatings Technology* In Press, Corrected Proof.
- [6] J. Jayaraj, Y.C. Kim, K.B. Kim, H.K. Seok, E. Fleury, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 282-289.
- [7] Y. Hung, K.M. El-Khatib, H. Tawfik, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 509-513.
- [8] H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 755-767.
- [9] J. Hu, Y.B. Li, H.L. Wang, W.C. Ren, *Materials Letters* 62 (2008) 1715-1717.
- [10] Q.G. Zhou, X.D. Bai, X.W. Chen, D.Q. Peng, Y.H. Ling, D.R. Wang, *Applied Surface Science* 211 (2003) 293-299.
- [11] S.-H. Wang, C.-C. Chang, J.S. Chen, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 22 (2004) 2145-2151.
- [12] J.H. Huang, C.Y. Hsu, S.S. Chen, G.P. Yu, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) 14-21.
- [13] M.M. Larijani, M. Elmi, M. Yari, M. Ghoranneviss, P. Balashabadi, A. Shokouhy, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 2591-2594.
- [14] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Marín, Placa bipolar para distribución homogénea del flujo en pilas de combustible. in: CSIC, (Ed.), España, 2008.
- [15] W.J. Weber, *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*, Barcelona, 2003.
- [16] A. Mubarak, E. Hamzah, M.R.M. Toff, *Journal of Mekanikal* 20 (2005) 42-51.
- [17] D.M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew Publishing/Noyes, 1998.
- [18] C.S. Kong, D.-Y. Kim, H.-K. Lee, Y.-G. Shul, T.-H. Lee, *Journal of Power Sources* 108 (2002) 185-191.
- [19] J.M. Song, S.Y. Cha, W.M. Lee, *Journal of Power Sources* 94 (2001) 78-84.
- [20] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 11-17.
- [21] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 61-76.
- [22] M.S. Wilson, Membrane catalyst for fuel cells, U. S. Patent 5234777, The Regents of the University of California, United States, 1993, pp. 13.
- [23] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992) L28-L30.
- [24] L. Sun, R. Ran, Z. Shao, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 2921-2925.

- [25] E.E. Terukova, V.A. Moshnikov, Fuel cells membrane-electrode assemblies fabrication methods, XI International Conference (ICHMS'2009), Yalta – Crimea – UKRAINE, 2009, pp. 1014-1015.
- [26] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, Journal of Power Sources 127 (2004) 162-171.
- [27] P.S. Fedkiw, W.-H. Her, Journal of The Electrochemical Society 136 (1989) 899-900.
- [28] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Journal of Applied Electrochemistry 22 (1992) 1-7.
- [29] R. O'Hayre, S.-J. Lee, S.-W. Cha, F.B. Prinz, Journal of Power Sources 109 (2002) 483-493.
- [30] A. Wolz, S. Zils, M. Michel, C. Roth, Journal of Power Sources 195 8162-8167.
- [31] S.S. Kocha, Principles of MEA preparation. in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, (Eds.), Handbook of Fuel Cell: Fundamental Technology and Applications, Wiley, 2005, pp. 538-565.
- [32] S. Thanasilp, M. Hunsom, Fuel 89 (2010) 3847-3852.
- [33] V. Mehta, J.S. Cooper, Journal of Power Sources 114 (2003) 32-53.
- [34] S. Gamburzev, A.J. Appleby, Journal of Power Sources 107 (2002) 5-12.
- [35] J. Shim, H.Y. Ha, S.-A. Hong, I.-H. Oh, Journal of Power Sources 109 (2002) 412-417.
- [36] J. Huslage, T. Rager, B. Schnyder, A. Tsukada, Electrochimica Acta 48 (2002) 247-254.
- [37] H. Tang, S. Wang, S.P. Jiang, M. Pan, Journal of Power Sources 170 (2007) 140-144.
- [38] S.E. Iyuke, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, W.R.W. Daud, C. Rachid, Journal of Power Sources 114 (2003) 195-202.
- [39] M. Hu, S. Sui, X. Zhu, Q. Yu, G. Cao, X. Hong, H. Tu, International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1010-1018.
- [40] T. Frey, M. Linardi, Electrochimica Acta 50 (2004) 99-105.
- [41] E.C. Martín, Síntesis y caracterización de materiales cerámicos y/o metálicos y desarrollo de ensamblajes de electrodo-membrana para aplicaciones electroquímicas y electrocatalíticas, Facultad de Ciencias. Dpto de Química Inorgánica, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2003.

## ESTUDIO DE PILAS PEM CON ARQUITECTURA DE CÁTODO ABIERTO

---

Este capítulo se dedica al estudio de prototipos de pilas de cátodo abierto. La experiencia adquirida durante el desarrollo de esta tesis ha permitido evolucionar desde el diseño y evaluación de monoceldas, a la fabricación de pilas dedicadas a la investigación (pocas celdas y áreas de electrodos pequeñas), hasta culminar finalmente con la fabricación de una pila con una potencia eléctrica nominal de 2 kW. Este prototipo ha sido diseñado para ser integrado en un vehículo multipropósito articulado de tracción a las cuatro ruedas.

En este capítulo, además del diseño del prototipo de pila de 2 kW de cátodo abierto, se realiza un estudio experimental del factor de fricción, con el fin de realizar una predicción precisa de las pérdidas locales y las debidas a la propia fricción del flujo de aire en los canales. La literatura proporciona varias correlaciones para estimar estos factores, pero la mayoría de ellas no son aplicables a sistemas como las pilas de combustible de cátodo abierto, y proporcionan valores erróneos de pérdida de carga. Como consecuencia, el sistema de ventilación estaría mal diseñado, poniendo en peligro el rendimiento de la pila. Con este fin se diseñó y fabricó un cuarto prototipo, también de cátodo abierto, con el que se han realizado diversos estudios variando el número de placas, así como el diseño de canales, manteniendo siempre la misma área de flujo de aire.

### 6.1. INTRODUCCIÓN

Mejorar el rendimiento de una pila de combustible de tipo PEM requiere de un cuidadoso análisis y control de la gestión térmica. La naturaleza polimérica de la membrana electrolítica limita la temperatura de operación en las pilas PEM de baja temperatura a 80°C. Sin embargo, el calor generado durante su funcionamiento aumenta a medida que se incrementa la demanda de potencia y, por tanto, la generación de corriente eléctrica.

Las pilas de combustible de cátodo abierto representan una de las configuraciones más utilizadas actualmente. En este tipo de arquitectura, el cátodo de cada celda está en contacto directo con el ambiente por los canales de flujo, de forma que el aire del medio entra directamente en la pila. Por ello, en las pilas con esta arquitectura, el flujo de aire suministrado a la pila se utiliza no sólo para garantizar la concentración de oxígeno necesario para la reacción electroquímica, sino también para extraer el exceso de calor generado y mantener la temperatura en el rango de operación requerido. Estos dos objetivos determinan el caudal de aire que debe suministrarse para garantizar un funcionamiento estable y duradero.

Al igual que ocurre en las pilas de cátodo cerrado sin refrigeración activa, en las que el control de la temperatura se realiza por convección natural, existen también las llamadas pilas de cátodo abierto con refrigeración por convección natural, también conocidas como “air breathing fuel cells”. Estas pilas no cuentan con un sistema que fuerce la circulación del aire, por lo que su uso está limitado a potencias bajas (<100 W). Al incrementar la potencia, ya no es posible utilizar la convección natural para evacuar el calor en exceso. Para potencias intermedias (entre 100÷2000 W) la convección forzada se convierte en una necesidad. Sin embargo, la gestión del calor mediante este método adquiere gran complejidad, ya que el flujo de aire puede provocar efectos adversos en el funcionamiento de la pila si no está bien definido. Un flujo en defecto puede provocar un incremento excesivo de la temperatura, mientras que en exceso puede provocar la desecación de las MEAs, disminuyendo la conducción protónica.

En la práctica, el aire total que puede circular a través de los canales está íntimamente relacionado con la caída de presión que éstos impongan al flujo. Por ello, es muy importante realizar un correcto diseño de la geometría del canal, especialmente en el lado del cátodo. De esta forma se puede minimizar la caída de presión total, la cual define la energía consumida por el sistema de ventilación, teniendo un importante efecto en la eficiencia global del sistema. La falta de datos teóricos y modelos empíricos para estimar de forma correcta el factor de fricción y la pérdida de carga, pueden ocasionar un diseño erróneo y, por tanto, que el sistema funcione ineficientemente.

### ***Ventiladores axiales. Curvas de diseño***

La forma más común de suministro de aire en este tipo de configuración de pilas PEM es mediante ventiladores compactos, generalmente de tipo axial, debido a sus bajos consumos y niveles de ruido, su pequeño tamaño y la posibilidad de funcionamiento a diferentes rangos de operación. Los ventiladores axiales proporcionan caudales elevados con valores de pérdida de carga medios comprendidos entre 70 Pa y 3000 Pa. Se suelen colocar perpendiculares al área abierta de los canales del cátodo y suelen operar en régimen de succión, por lo que se integran en un único equipo (pila-ventiladores), reduciendo el volumen final del sistema y el número de equipos auxiliares.

Un ventilador axial se caracteriza por su curva de diseño, la cual representa todos los estados caudal-presión a los que es capaz de trabajar en unas determinadas condiciones de giro, es decir, un ventilador es capaz de mover uno u otro caudal dependiendo de la pérdida de carga que tenga que vencer. Esta relación bilateral entre pérdida de carga y caudal condiciona la elección del ventilador para cada caso. Según la teoría de ventiladores [1], existe una relación entre la velocidad de giro del rotor, la inclinación de las aspas, el caudal y la presión, pudiendo conocerse *a priori*, las nuevas curvas de diseño del ventilador en función de las velocidades de giro. Estas relaciones, junto con la del nivel de potencia sonora ( $L_{wt}$ ), se expresan a través de las Ecs. 6.1, 6.2 y 6.3.

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1 \cdot \frac{RPM_2}{RPM_1} \quad \text{Ec. 6.1}$$

$$P_2 = P_1 \cdot \left( \frac{RPM_2}{RPM_1} \right)^2 \quad \text{Ec. 6.2}$$

$$L_{wt,2} = L_{wt,1} + 50 \cdot \log \left( \frac{RPM_2}{RPM_1} \right) \quad \text{Ec. 6.3}$$

Sin embargo, establecer la relación entre la velocidad de giro y el voltaje es más complicado, ya que un ventilador axial no está exento de rozamientos y procesos irreversibles que se traducen en una pérdida de rendimiento. A pesar de ello, puede caracterizarse cada ventilador *in situ* para establecer las relaciones experimentales necesarias.

En algunos casos es necesario combinar varios ventiladores, ya que no es posible alcanzar las condiciones de trabajo únicamente con uno. Existen dos tipos de acoplamientos de ventiladores:

- En serie:

Consiste en conectar los ventiladores uno a continuación del otro. Este montaje se utiliza cuando se necesita vencer una pérdida de carga mayor que la que puede vencer un único ventilador. En estos casos la nueva curva característica del conjunto se corresponde con la suma de las presiones de las curvas individuales para cada caudal dado. Esto se observa en la Figura 6.1a, donde el punto 2 corresponde a una presión que es dos veces la presión existente en el punto 1 (al tratarse de dos ventiladores iguales), proporcionando ambos puntos el mismo caudal.

- En paralelo:

En esta configuración, ambos ventiladores se colocan uno al lado del otro, de forma que aspiren y expulsen el aire en zonas contiguas. Se utiliza cuando se necesita disponer de un caudal mayor manteniendo unas pérdidas de carga determinadas. Como puede verse en la Figura 6.1b, la nueva curva característica del conjunto se corresponde con la suma de los caudales de las

curvas individuales para una presión dada. En el punto 2 el sistema es capaz de aportar el doble del caudal del punto 1 (de nuevo se trata de dos ventiladores iguales), estando ambos puntos a la misma presión. Esta es la configuración más habitual en pilas de combustible de cátodo abierto.

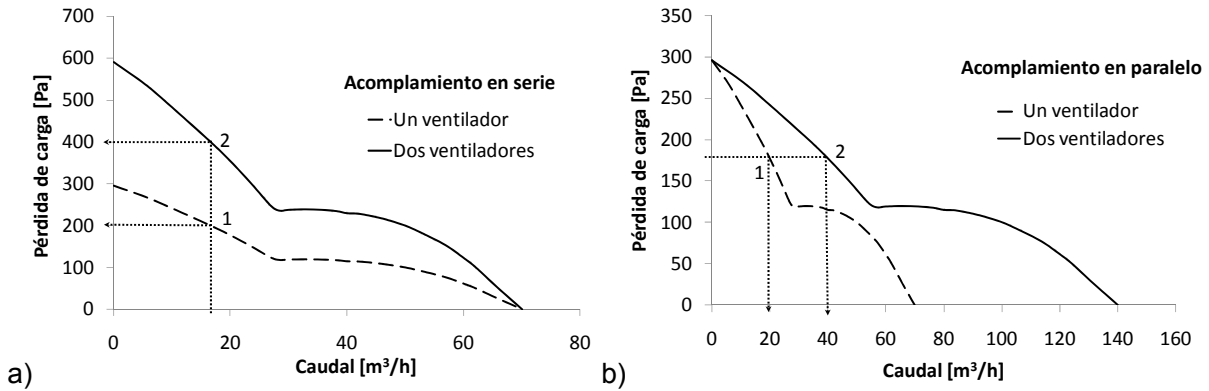


Figura 6.1 Acoplamiento de dos ventiladores: a) En serie y b) En paralelo

### Punto de operación del conjunto pila-ventilador

En el diseño del conjunto formado por la pila y el ventilador se hace necesario calcular *a priori* cuáles van a ser los puntos de operación a los que conviene que trabaje el sistema. El balance de calor de la pila de combustible determinará los flujos de aire que son necesarios en función de diversos parámetros, pero, principalmente, de la intensidad de corriente que circule en cada momento. Por otro lado, la geometría de los propios canales impondrá una pérdida de carga en función del caudal que los atraviese, que deberá ser vencida por el ventilador elegido. La elección del ventilador ha de realizarse de acuerdo con estos dos criterios. Conociendo la curva presión-caudal de la pila, e interceptándola con la curva de diseño del ventilador, es posible determinar el punto de operación del conjunto.

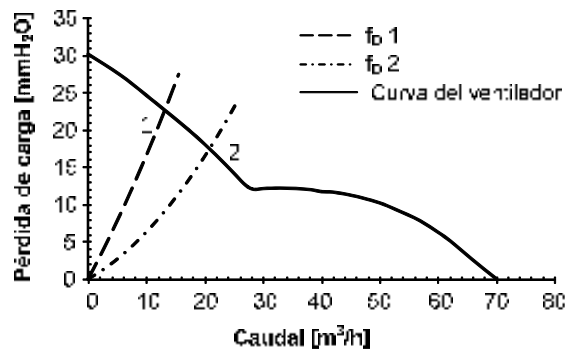


Figura 6.2 Puntos de operación de un sistema pila-ventilador dos correlaciones de  $f_D$  distintas

Por tanto, la estimación del punto de funcionamiento óptimo exige una correcta determinación de la pérdida carga en los canales para cada caudal requerido. En la Figura 6.2, se muestra una curva característica de un ventilador y dos curvas de operación de una pila (líneas de puntos),



cada una calculada con un factor de fricción diferente obtenido en la literatura para tubería rectangular. Como puede verse, la influencia del factor de fricción es determinante, obteniéndose puntos de funcionamiento (punto 1 y punto 2) completamente diferentes; en uno de ellos el sistema sería capaz de suministrar 21 m<sup>3</sup>/h de aire, mientras que en el otro sólo alcanzaría los 13 m<sup>3</sup>/h. Esto evidencia la necesidad de tener unas correlaciones fiables y específicas para calcular el factor de fricción.

**Pérdida de carga en el cátodo abierto de una pila**

Generalmente, la geometría del cátodo en este tipo de pilas se basa en la disposición de varios canales rectos y paralelos de sección rectangular que atraviesan la placa desde un extremo al otro. Las pérdidas totales de carga que se producen, Ec. 6.4, serán la suma de las pérdidas por fricción en el interior de los canales más las pérdidas singulares existentes a la entrada y salida de los mismos, expresada matemáticamente como,

$$\Delta P = \Delta P_{canales} + \Delta P_{singulares} \tag{Ec. 6.4}$$

De forma similar al procedimiento descrito para estimar las pérdidas de carga en el capítulo 4, las pérdidas por fricción en un conducto de sección rectangular con diámetro hidráulico  $D_h$  y longitud  $L_{canal}$  por el que circula un fluido incompresible en régimen estacionario pueden calcularse a través de la ecuación de Darcy-Weisbach como aparece en la Ec. 6.5,

$$\Delta P_{canales} = f_D \frac{L_{canal}}{D_H} \frac{\rho \cdot v^2}{2} \tag{Ec. 6.5}$$

siendo  $f_D$  el factor de fricción de Darcy. En el caso de canales rectos, el diámetro hidráulico puede expresarse mediante la Ec. 6.6, donde  $w_c$  y  $d_c$  son, respectivamente, el ancho y la profundidad de los canales.

$$D_{h,canal} = \frac{4 \cdot A_{canal}}{Perimetro} = \frac{4 \cdot (w_c d_c)}{2 \cdot (w_c + d_c)} \tag{Ec. 6.6}$$

Las pérdidas singulares de entrada y salida pueden calcularse a partir de la determinación de los coeficientes locales de pérdida de carga,  $K_L$ , como se muestra en la Ec. 6.7.

$$\Delta P_{singulares} = \sum K_L \frac{\rho \cdot v^2}{2} \tag{Ec. 6.7}$$

Dado que la geometría del canal determina explícitamente los valores de velocidad, longitud y diámetro hidráulico, la única variable que puede introducir un error en el valor real de la pérdida de carga es el factor de fricción de Darcy,  $f_D$ .

Para flujo en tuberías, se ha demostrado que el factor de fricción de Darcy (a partir de ahora denominado únicamente como factor de fricción) depende únicamente del número de Reynolds,  $f_D = f(Re)$ , en el caso de flujo laminar. En casos de flujo de transición o moderadamente turbulento, el factor de fricción depende también de la rugosidad relativa,  $f_D = f(Re, \varepsilon/D)$ , mientras que para flujos altamente turbulentos,  $f_D$  es independiente del valor del  $Re$ . La relación entre el factor de fricción y los parámetros de explotación se puede estimar mediante numerosos modelos teórico-experimentales, siendo el más conocido el ábaco construido por Moody *et al.* [2] a partir de fórmulas obtenidas por Prandtl, von Karman y Colebrook.

En el caso de flujo laminar y tuberías circulares, una de las expresiones más utilizadas en la literatura es la desarrollada por Hagen-Poiseuille a partir de las ecuaciones de Navier Stokes,

$$f_D = \frac{64}{Re} \quad \text{Ec. 6.8}$$

siendo esta expresión la que figura en el propio diagrama de Moody. En el caso de régimen turbulento o de transición, el número de correlaciones empíricas existentes aumenta notablemente. Una de las primeras ecuaciones propuestas para estos dos regímenes fue la desarrollada por Colebrook *et al.* [3], descrita en la Ec. 6.9, y que es aplicable para valores de  $Re$  entre 4000 y  $10^8$  y rugosidades entre 0 y 0.05.

$$\frac{1}{\sqrt{f_D}} = -2 \cdot \log \left( \frac{\varepsilon/D}{3.71} + \frac{2.52}{Re \sqrt{f_D}} \right) \quad \text{Ec. 6.9}$$

Sin embargo, a lo largo del desarrollo histórico de las investigaciones en esta materia, han surgido nuevas ecuaciones y correlaciones, tanto para tuberías rugosas, como para las lisas. En muchos casos, las ecuaciones para tuberías rugosas son aplicables también a las lisas si se considera la rugosidad nula. Una de las expresiones más empleadas para determinar el factor de fricción en tuberías lisas, donde la influencia de la rugosidad puede despreciarse, fue propuesta como consecuencia de los trabajos de Nikuradse [4], Prandtl [5], y von Karman [6], y es conocida como la ecuación NPK (Ec. 6.10). Su aplicabilidad se ha demostrado válida para números de Reynolds entre  $4 \cdot 10^3$  y  $3 \cdot 10^6$ .

$$\frac{1}{\sqrt{f_D}} = 4 \cdot \log(Re \sqrt{f_D}) - 0.4 \quad \text{Ec. 6.10}$$

Estos mismos autores sugieren como una aproximación la Ec. 6.11, la cual es válida para valores del número de Reynolds entre  $3 \cdot 10^4$  y  $10^6$ .

$$f_D = 0.184 \cdot Re^{-0.2} \quad \text{Ec. 6.11}$$

A partir de la Ec. 6.9, von Karman [6] dedujo la Ec. 6.12, la cual puede emplearse en el cálculo de  $f_D$  para tuberías lisas.

$$\frac{1}{\sqrt{f_D}} = -2 \cdot \log \left( \frac{2.52}{Re \sqrt{f_D}} \right) \quad \text{Ec. 6.12}$$

Desde entonces, numerosos autores como Wood *et al.* [7], Churchill *et al.* [8; 9], Jain *et al.* [10], Zigrang *et al.* [11], Haaland *et al.* [12], y Romero *et al.* [13], han desarrollado nuevas correlaciones, tanto teóricas como experimentales a partir de la Ec. 6.9, sobre todo para régimen de flujo turbulento o de transición en tuberías de sección circular. En todos estos modelos, las expresiones del factor de fricción dependen de la rugosidad de la tubería. En el caso de régimen turbulento, estas mismas correlaciones son aplicables a canales rectangulares mediante el uso del diámetro hidráulico, ya que las estimaciones de las pérdidas de carga difieren de los resultados obtenidos experimentalmente un  $\pm 8\%$  [14].

Sin embargo, en el caso de régimen laminar es más difícil encontrar correlaciones universales con una precisión similar a las obtenidas para régimen turbulento. Para este rango, así como en algún caso en régimen turbulento, existen también expresiones del factor de fricción propias para cada tipo de geometría de canal. Bhatti *et al.* [15] proponen una correlación del factor de fricción de Fanning que incluye una corrección geométrica debido a la sección rectangular ( $d_c/w_c$ ) del canal (Ec. 6.13),

$$f_F = \left( 1.0875 - 0.1125 \frac{d_c}{w_c} \right) \cdot f_c \quad \text{Ec. 6.13}$$

donde  $f_c$  es el factor de fricción en el conducto circular equivalente, el cual puede estimarse como  $f_c = 0.0054 + 2.3 \cdot 10^{-8} \cdot Re^{-1.5}$  para  $2300 < Re < 4000$ ,  $f_c = 0.00128 + 0.1141 \cdot Re^{-0.311}$  para  $4000 < Re < 10^7$  y  $f_c = 0.0791 \cdot Re^{-0.25}$  para  $4000 \leq Re \leq 10^5$ .

Generalmente, las expresiones para flujo laminar en conductos rectangulares o cuadrados cumplen la relación inversa entre el  $Re$  y el  $f_D$  mostrada en la Ec. 6.8, pero incluyen un factor geométrico  $f_D = K/Re$  que tiene en cuenta la relación entre la anchura y profundidad ( $w_c/d_c$ ) del canal. Kee *et al.* [16] propusieron una correlación empírica para el factor de Fanning, Ec. 6.14, a partir de los datos estudiados por Kays [17],

$$Re \cdot f_F = 13.84 + 10.38 \cdot \exp \left( \frac{-3.4}{w_c / d_c} \right) \quad \text{Ec. 6.14}$$

siendo la expresión Ec. 6.15 propuesta por Barbir [18], su homóloga para el factor de Darcy.

$$Re \cdot f_D = 55 + 41.5 \cdot \exp \left( \frac{-3.4}{w_c / d_c} \right) \quad \text{Ec. 6.15}$$

White [19] por su parte, aporta la expresión Ec. 6.16 para canales rectangulares en régimen laminar completamente desarrollado.

$$f_D \cdot Re = 96 \cdot \left[ 1 - 1.35 \cdot \left( \frac{d_c}{w_c} \right) + 1.95 \cdot \left( \frac{d_c}{w_c} \right)^2 - 1.7 \cdot \left( \frac{d_c}{w_c} \right)^3 + 0.96 \cdot \left( \frac{d_c}{w_c} \right)^4 - 0.25 \cdot \left( \frac{d_c}{w_c} \right)^5 \right] \quad \text{Ec. 6.16}$$

Otra corrección para régimen laminar y canales rectangulares es la aportada por Rosehnow y Kakaç [14] (Ec. 6.17), donde  $\phi$  es un valor tabulado para distintas relaciones de ancho/profundidad de los canales.

$$f_D = \frac{64}{\phi \cdot Re} \quad \text{Ec. 6.17}$$

## 6.2. DISEÑO DEL PROTOTIPO DE PILA DE CÁTODO ABIERTO DE 2 KW

Como se ha planteado al inicio del capítulo, el objetivo es fabricar un prototipo de pila PEM con una potencia eléctrica de 2 kW, para formar parte del sistema de potencia de un vehículo articulado de tracción a las cuatro ruedas (por eso, realmente se han fabricado dos unidades). En este caso, son los motores eléctricos, colocados en los ejes delantero y trasero, así como el bus de control de potencia los que definen los requerimientos de las pilas. Los motores seleccionados consumen una potencia nominal de 2 kW con un voltaje  $48 \pm 3$  V, pero, el bus de control opera a una tensión máxima de 30 V. Con estas condiciones, las principales características de cada pila son las mostradas en la Tabla 6.1, donde se ha considerado un voltaje por placa de 0.5 V y  $0.3 \text{ A/cm}^2$  de densidad de corriente. El área activa de la pila es una sección cuadrada de  $150 \times 150$  mm.

Parámetros	Valor	Unidades
Potencia nominal	2000	[W]
Voltaje nominal	30	[V]
Corriente nominal	67	[A]
Número de placas	60	[-]
Área activa	225	[cm <sup>2</sup> ]

Tabla 6.1 Parámetros nominales de diseño y dimensiones de la pila de 2 kW

### 6.2.1. Cálculo de los consumos de gases

Siguiendo la metodología ya descrita en el capítulo 4, se ha calculado que, con las condiciones impuestas anteriormente y un coeficiente estequiométrico de 1.5, el consumo de hidrógeno de la pila es de 46.5 NI/min. Con este valor se puede estimar la autonomía de funcionamiento del dispositivo alimentado por la pila. Por tanto, si el sistema dispone de una botella del tipo B50 de

Air Liquide que almacena  $8.8 \text{ Nm}^3$  de  $\text{H}_2$  a una presión de 200 bar, se garantiza una autonomía de más de 3 horas de trabajo continuo.

Por otra parte, se ha calculado también que, considerando una estequiometría de 2, esta pila consume  $31 \text{ NI/min}$  de oxígeno. Sin embargo, para el caso particular de este proyecto (pila de cátodo abierto), en lugar de emplear oxígeno se emplea aire. Siendo que la concentración de oxígeno en el aire es del 21% y que para estas pilas la estequiometría de la reacción química sugiere trabajar con un coeficiente de 3, el consumo total de aire sólo para reacción química es de  $13.3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Por tanto, el sistema de ventiladores que se seleccione debe entregar un flujo nominal de  $222 \text{ NI/min}$ , sólo para garantizar las reacciones electroquímicas. Sin embargo, como se verá en el capítulo 7, debido a que el sistema activo de refrigeración de estas pilas es el propio flujo de aire, este valor se ve incrementado en función del valor de potencia eléctrica demandada.

### 6.2.2. Diseño de la geometría de flujo de la cara ánodo y los colectores de hidrógeno

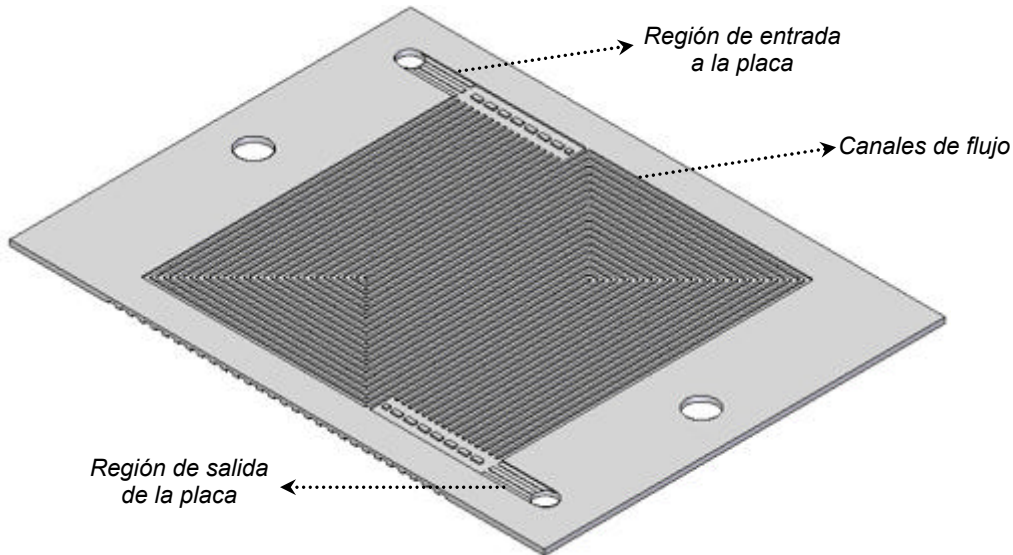
Como la geometría de flujo seleccionada para estas pilas en la cara ánodo ha sido la de serpentín-paralelo, para realizar el dimensionado correcto de estos dos elementos, se ha seguido una metodología similar a la descrita en el capítulo 4.

#### *Diseño de la geometría de flujo*

En este caso, el área activa calculada empleando las necesidades eléctricas ( $225 \text{ cm}^2$ ) se ha podido cubrir totalmente formando una geometría de flujo que incluye 3 bloques de 17 canales cada uno, con una profundidad de 0.7 mm, y un ancho de 2 mm. Un dibujo 3D de la misma puede verse en la Figura 6.3. Así, la longitud total de un canal es de 445 mm. Con este diseño, el 66.5% del total del área activa, es decir unos  $150 \text{ cm}^2$ , está en contacto directo con el hidrógeno (área "abierta"), mientras que el resto ( $75 \text{ cm}^2$ , que representa el 33.5% del total) está formado por los nervios que aportan el necesario contacto eléctrico entre las placas y las capas difusoras carbonosas. Éste es el lugar por donde se extraen los electrones desde las capas catalíticas del ánodo de una celda hacia la zona catódica de la celda contigua.

La pérdida total que se impone a la circulación del gas es la suma de la que tiene lugar en los canales de la placa ( $\Delta P_{\text{canales}}$ ), donde se incluye la pérdida por fricción a todo lo largo de los mismos, más las pérdidas locales en los codos, más las pérdidas por fricción en las regiones de entrada y salida ( $\Delta P_{f \text{ ent./sal}}$ ), así como las pérdidas singulares ( $\Delta P_{\text{sing}}$ ) del cambio de dirección desde el colector central de distribución hacia las placas (en la región de entrada) y desde las placas hacia el colector de purga (en la de salida). Para las condiciones experimentales de estas pilas, es decir, un consumo de hidrógeno por placa de  $0.775 \text{ l/min}$ , y la geometría de canales ya

indicada, las pérdidas de cargas calculadas son:  $\Delta P_{canales} = 71$  Pa,  $\Delta P_{f.ent./sal} = 22$  Pa, y  $\Delta P_{sing} = 60$  Pa. De esta forma, la pérdida de carga total ( $\Delta P_{placas}^T$ ) que imponen las placas al flujo de hidrógeno es de 153 Pa (15.3 mm de H<sub>2</sub>O).



**Figura 6.3 Geometría de serpentin-paralelo diseñado para cubrir el área activa de las placas que forman la pila de 2 kW y cátodo abierto refrigerada por aire**

### Diseño de los colectores de entrada y salida del H<sub>2</sub> en las pilas

Considerando que el número de Reynolds del flujo laminar establecido en los colectores de distribución de hidrógeno a las placas es de 950, con el procedimiento iterativo descrito en el capítulo 4 se ha obtenido un diámetro mínimo para los conductos de 9.54 mm. Aplicando el necesario margen de seguridad, se ha decidido que los colectores para el hidrógeno sean de un diámetro de 10 mm. Por tanto, la velocidad de circulación del gas es de 11.1 m/s y el conducto se llena en 0.01 s. Con estos valores y aplicando la Ec. 6.5, se ha obtenido que la caída de presión en cada conducto es de 9.5 Pa. Este valor cumple con la relación de diseño para garantizar una distribución de flujo homogénea a cada una de las placas de una pila (ver capítulo 4), en la que el cociente  $\Delta P_{Placas}/\Delta P_{colect}$  debe ser mayor que 10. Con los valores calculados en este diseño, el valor de esta relación es superior a 16 (~ 153/9.5).

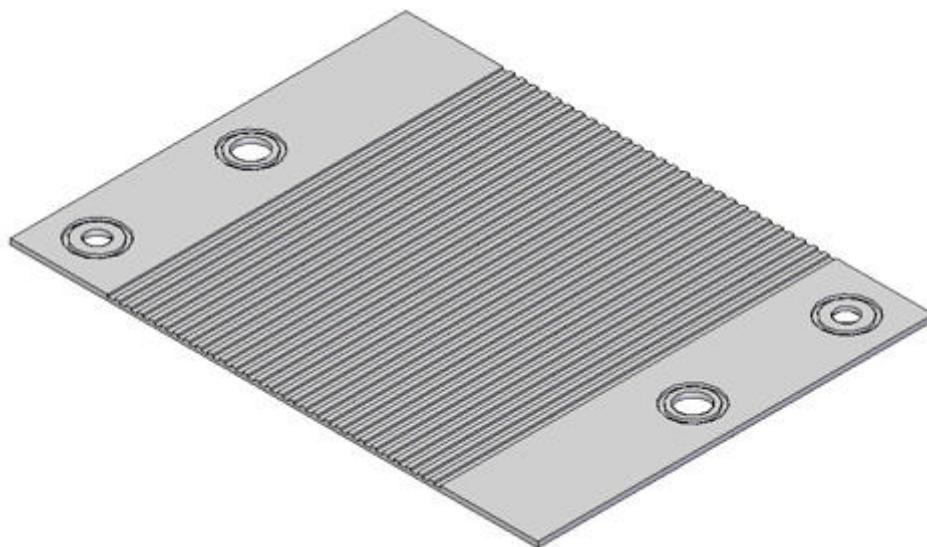
### 6.2.3. Diseño de la geometría de flujo de la cara cátodo

Al tratarse de una arquitectura de cátodo abierto, el volumen de aire necesario se suministra mediante un sistema de ventiladores. Un aspecto a considerar es la alta tasa de calor que se genera producto de la reacción electroquímica que tiene lugar en los cátodos de cada celda. Según la literatura especializada [18], la cantidad de calor que se genera en cada celda por reacción química se puede estimar mediante la ecuación,

$$\dot{Q}_{gen} = (1.482 - V_{celda}) \cdot I_T \cdot N_{celdas} \quad \text{Ec. 6.18}$$

donde se considera que el agua se produce en forma líquida. Por tanto, al considerar que la tensión por celda es de 0.5 V, el calor generado es de unos 3947.64 W, 1.97 veces la potencia eléctrica producida por la pila. Según el cálculo térmico realizado (ver capítulo 7) para mantener la temperatura de las placas en valores apropiados (45°C), es necesario suministrar unos 200 g/s (608 Nm<sup>3</sup>/h) de aire en condiciones normales. Obsérvese que de este flujo sólo 222 l/min son necesarios para completar las reacciones catódicas con una estequiometría de 3. El aire restante, 386 Nm<sup>3</sup>/h, que corresponde al 63.5% del total, se utiliza para mantener la temperatura de trabajo en el rango adecuado.

Con el valor total del flujo de aire que va a circular por los canales, ya se pueden dimensionar los mismos. En la Figura 6.4, puede verse que la geometría de flujo definida para la cara cátodo está formada por 29 canales rectos con un ancho de 3 mm y una profundidad de 1 mm, mientras que la longitud total es igual al ancho de las placas (180 mm). El espaciado entre canales (nervios) es de 2.3 mm, por lo que el área de flujo de aire en contacto con la capa difusora es de 130.5 cm<sup>2</sup> (58%), mientras que el 42% restante corresponde a la de contacto eléctrico (94.5 cm<sup>2</sup>). Para estas condiciones (la geometría de los canales y el flujo total de aire), se puede calcular la pérdida de carga que tendrá que vencer el sistema de ventiladores, las cuales incluyen las que tienen lugar por fricción en cada canal, más las pérdidas singulares por la entrada y salida del flujo de aire al sistema de canales. Como este cálculo implica conocer de forma precisa el factor de fricción, parámetro que se calculará en el apartado 6.6.3 de este capítulo, queda pendiente esta estimación para determinar el sistema de ventiladores.



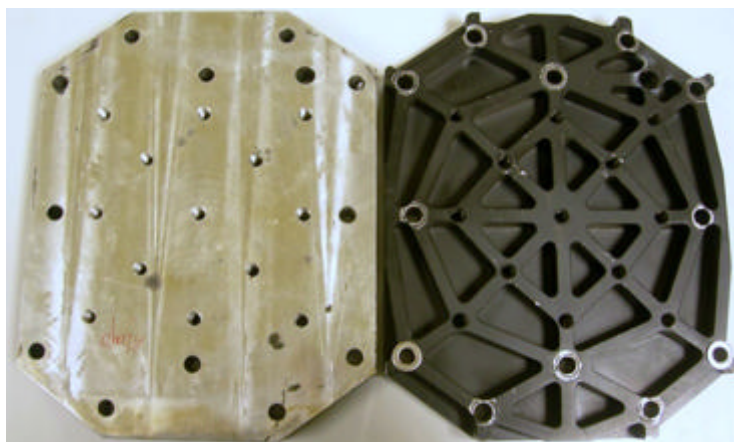
**Figura 6.4 Geometría de canales rectos para la cara cátodo de las placas bipolares del prototipo de pila de 2 kW y cátodo abierto diseñado**

### 6.3. ELEMENTOS QUE CONFORMAN LA PILA

Tomando en consideración la experiencia del montaje de los prototipos de cátodo cerrado, este diseño incluye varias modificaciones, no sólo en lo referente a la integración del sistema de refrigeración, sino en la propia estructura básica de la pila. Así, la placa terminal, que tiene las funciones de colector de corriente, distribución de gases y permite el cierre de la pila, se ha separado en tres elementos diferentes. Siguiendo el proceso de montaje, la pila está formada por los elementos que se describen a continuación.

#### 6.3.1. Placas terminales

Mecanizadas en *aluminio 5083*, estas placas tienen un espesor de 20 mm, e incluyen agujeros para posicionar los fijadores externos que son los encargados de garantizar el cierre correcto de las pilas, así como los conectores para el suministro de hidrógeno. El número y posición de los pernos fijadores se ha definido en función del área de electrodo y, en correspondencia, al área total de las placas. Para estas placas, se han colocado 12 orificios de 12 mm de diámetro por donde pasan los pernos fijadores, 10 de ellos situados en la periferia de las placas, mientras que los otros dos atraviesan las placas bipolares. Debido a que las placas son muy grandes, esta solución garantiza un mejor cierre de la pila.



**Figura 6.5 Fotos de las placas terminales del prototipo de pila de 2 kW de cátodo abierto**

La cara externa de las placas terminales cuenta con una nueva configuración que incorpora una serie de nervios de 10 mm de espesor desde los pernos hasta el centro de la placa, diseñada teniendo en cuenta aspectos de resistencia de materiales, para garantizar la transmisión homogénea de la fuerza de apriete en la zona de los electrodos. Otro elemento importante y novedoso del diseño de las nuevas placas terminales es la presencia de 13 tornillos de apriete M8 distribuidos en toda el área activa. Con ellos se trata de presionar la zona central de las placas bipolares. De esta forma se evita tener que aplicar una fuerza de apriete excesiva sobre los pernos de fijación exteriores para garantizar el adecuado sellado. Dos fotos de las dos caras



de estas placas se muestran en la Figura 6.5 donde se pueden ver todos los aspectos descritos anteriormente. El plano de diseño empleado para la mecanización de las piezas se puede consultar en el Anexo I.5.

### 6.3.2. Placas de presión

El diseño de las placas terminales con los tornillos de apriete centrales exige el uso de estos nuevos elementos que tienen la función de transmitir la presión de los tornillos centrales hacia el resto de las placas que conforman la pila. Se han fabricado en plástico *Delrin* con un espesor de 10 mm. En el montaje de los stacks estas placas están en contacto con las terminales, por lo que también sirven de aislante eléctrico.

El *Delrin* es un copolímero de acetal caracterizado porque su ligereza y resistencia a la flexión le permite ejercer las tensiones necesarias para mantener el bloque perfectamente cerrado. Además, tiene una baja absorción de la humedad, alta estabilidad dimensional, es fácil de mecanizar, tiene un bajo coeficiente de fricción, alta resistencia y rigidez, y mantiene sus propiedades en muy diversos ambientes de operación. Sus principales propiedades técnicas pueden verse en la Tabla 6.2.

	Unidades	Valor
Densidad	$[g/cm^3]$	1.42
Temperatura de trabajo	$[^{\circ}C]$	-40 a 100
Coef. dilatación lineal (23-100 $^{\circ}C$ )	$[1/^{\circ}C]$	0.00011
Calor específico	$[Kcal/kg \cdot ^{\circ}C]$	0.36
Resistencia a la compresión	$[kg/cm^2]$	160-300
Resistencia a la tracción	$[kg/cm^2]$	700
Resistencia a la flexión	$[kg/cm^2]$	1200
Alargamiento a la rotura	$[%@73^{\circ}F]$	30
Módulo de elasticidad	$[kg/cm^2]$	33000
Coeficiente de fricción estático	$[-]$	0.35-0.45
Coeficiente de fricción dinámico	$[-]$	0.25-0.4

**Tabla 6.2 Propiedades físicas del plástico Delrin**

Tal y como se muestra en la Figura 6.6, estas placas tienen cuatro orificios, dos situados en las esquinas de una diagonal que forman parte de los colectores de entrada y salida del hidrógeno, y otros dos por donde pasan los tornillos de apriete que atraviesan todas las placas. De los dos orificios empleados para la circulación del hidrógeno en cada placa, sólo uno es pasante y lleva una rosca M10 donde se conectan los tubos de entrada y salida de ese gas. Además, una de sus caras es totalmente plana mientras que la otra tiene los asientos de las juntas tóricas que

impiden el escape de hidrógeno hacia el exterior. Los planos de diseño de las piezas se pueden consultar en el Anexo I.5.



**Figura 6.6 Imagen 3D de las placas de presión de esta pila**

A continuación de las placas de apriete se han colocado los colectores de corriente (ver Figura 6.15b), fabricados en aluminio, con un espesor de 2 mm y recubiertos por la empresa *Electronique! Forcan* con una fina capa de oro para disminuir la resistencia de contacto durante el montaje. Previo al recubrimiento de la capa de oro de 24 kilates, se ha aplicado una base de cobre y, posteriormente, se han sometido a un tratamiento térmico. Estas placas poseen además una pestaña para facilitar la colocación de los bornes eléctricos. Al igual que las placas de presión, éstas tienen los cuatro orificios pasantes, una de sus caras es totalmente plana mientras que la otra tiene los asientos de las juntas tóricas que impiden el escape de hidrógeno hacia el exterior. Una foto de las dos caras de estos elementos se muestra en la Figura 6.7, mientras que los planos de diseño de las piezas se pueden consultar en el Anexo I.5.

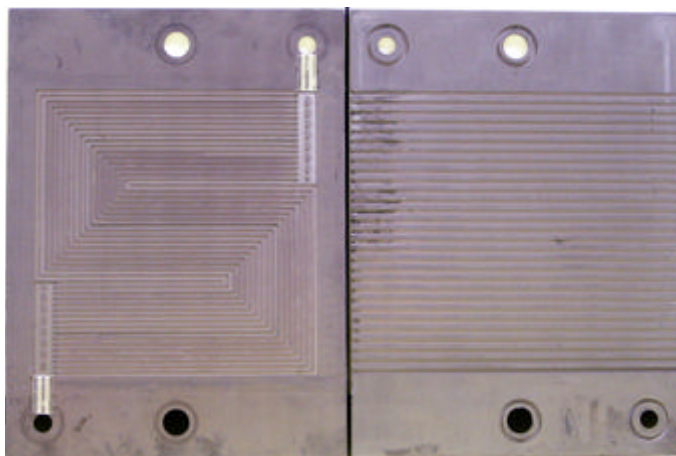


**Figura 6.7 Fotos de las dos caras de los colectores de corriente de esta pila**

### 6.3.3. Placas monopolares y bipolares

Debido a que en la pila los colectores son placas independientes de las terminales, se hace necesario diseñar dos placas monopolares. Se denominan así porque únicamente tienen geometría de flujo en una cara, mientras que la adyacente al colector de corriente es totalmente plana. La placa monopolar ánodo tiene geometría de serpentín-paralelo en una de las caras. Por su cara plana se han mecanizado los asientos para las juntas tóricas rodeando los orificios. Por el contrario, la placa monopolar cátodo tiene los asientos de las juntas tóricas en la misma cara donde se han mecanizado los canales rectos que conforman la geometría de flujo.

Las geometrías de flujo que tienen las placas monopolares en la cara ánodo o cátodo son idénticas a las de las placas bipolares, exceptuando, como se verá en el apartado siguiente, las dimensiones del asiento de las juntas en el caso de la placa monopolar ánodo. Los planos de diseño empleados para la fabricación tanto de las placas monopolares como para las bipolares se pueden ver en los Anexo I.5, mientras que las dos caras de una placa bipolar se muestran en las fotos de la Figura 6.8.



**Figura 6.8 Fotos de las dos caras de las placas bipolares utilizadas en esta pila**

Las placas monopolares y bipolares se han mecanizado en grafito no poroso, material muy ligero y químicamente inerte al ambiente en el que se desarrollan las reacciones químicas. El grafito empleado es el 2114/45, un electrografito impregnado de resina para hacerlo estanco. Se trata de un material isótropo de grano muy fino, isomoldeable, de una alta densidad y con una excelente resistencia a la flexión, tensión y compresión. La máxima temperatura de trabajo hasta la cual permanece inerte es de 250°C.

Este material ha sido adquirido a la empresa *Sofacel*, S.A., sucursal española de la multinacional francesa *Carbone Lorraine*, quien también ha sido la encargada de la mecanización. Pese al uso de máquinas *CNC* donde se generan fuerzas de corte considerables, el alto grado de especialización de la empresa ha posibilitado la fabricación de las placas con un espesor de

2.5 mm. Este valor es de destacar, ya que la optimización de los procesos de transferencia de calor y conducción de electrones en las placas bipolares empleadas en pilas de cátodo abierto, donde se generan corrientes elevadas, exige que sean lo más delgadas posibles. Las propiedades principales de este grafito se muestran en la Tabla 6.3.

<b>PROPIEDADES</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
Densidad global	1.95	[g/cm <sup>3</sup> ]
Resistencia a la flexión	65	[MPa]
Resistencia a la compresión	142	[MPa]
Resistencia a la tensión	39	[MPa]
Dureza	65	[Shore A]
Coefficiente de expansión térmica	5·10 <sup>-6</sup>	[1/°C]
Porosidad	< 1	[%]
Tamaño de grano medio	13	[μm]
Resistividad eléctrica	1.55	[μΩ·cm]
Conductividad térmica	93	[W/(m·°C)]
Permeabilidad	< 6·10 <sup>-6</sup>	[cm <sup>2</sup> /s]

**Tabla 6.3 Propiedades del grafito 2114/45 empleado en la fabricación de las placas bipolares**

## 6.4. SISTEMA DE SELLADO

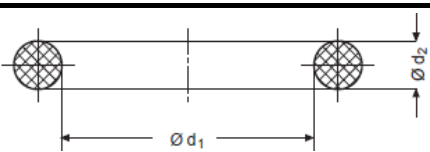
El sistema de sellado empleado en esta pila es distinto al utilizado para las pequeñas, el cual se ha discutido en el capítulo anterior. El uso de planchas de silicona no es ni el método más eficiente en estos casos ni el menos costoso, teniendo en cuenta que se trata de placas bipolares más grandes y el material que se desecha respecto al que hay que utilizar es mucho mayor. En este caso se ha optado por un sistema de sellado en el que se diferencian dos procesos, el utilizado para el sellado de conductos distribuidores (colectores) y el empleado para la formación del sistema membrana-electrodo.

### 6.4.1. Sellado de colectores de gases reactantes

En concreto, para los conductos de distribución de hidrógeno a cada una de las celdas, se emplea un sistema de juntas tóricas. Cada placa lleva el alojamiento para colocar las juntas que garanticen el correcto sellado del orificio colector con la placa que va colocada sobre ella. Se han adaptado los diseños para la utilización de juntas normalizadas y tamaños comerciales con el fin de minimizar costes.

Como se ha explicado con anterioridad, las dimensiones de los asientos para las juntas tóricas varían en función de que contengan o no una MEA intermedia. En el caso de las placas bipolares

y la monopolar cátodo, para diseñar correctamente el asiento es necesario tener en cuenta el espesor de la MEA. Como se verá más adelante, el espesor de las capas difusoras con MPL utilizadas está en torno a 260÷270  $\mu\text{m}$ . Por tanto, se ha tomado como espesor del sistema membrana-electrodo un valor total de 0.55 mm considerando compresiones entre el 25-30% del espesor inicial de la MEA. Por el contrario, en el caso de cierre entre placas paralelas “sin MEA” (placas de presión/colector de corriente y colector de corriente/placa monopolar ánodo), los asientos para las juntas se han diseñado en función de las recomendaciones del fabricante para la junta seleccionada, el tipo de asiento y la orientación de la fuerza de aplicación. En la Tabla 6.4 se muestra un resumen con las medidas de los asientos y las juntas tóricas utilizadas en cada caso.



		Juntas tóricas		Dimensiones del asiento		
		d <sub>1</sub> [mm]	d <sub>2</sub> [mm]	D <sub>int</sub> [mm]	D <sub>ext</sub> [mm]	Profundidad [mm]
Prototipo 4	Con MEA	19	2	18.7	23.3	1.4
	Sin MEA			18.6	23.4	1.7

**Tabla 6.4 Dimensiones de los asientos y juntas tóricas utilizadas para los sistemas de sellado de los conductos distribuidores**

#### 6.4.2. Formación de la MEA de 5-capas y sellado de la cara ánodo

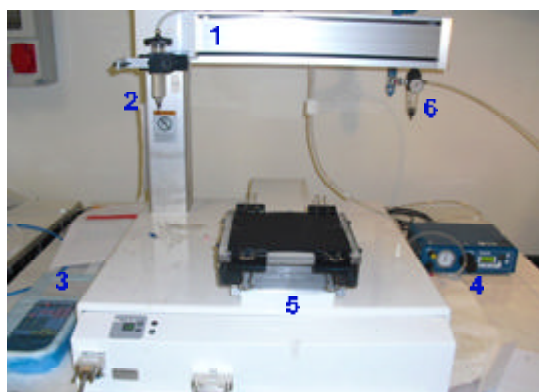
Para facilitar el montaje de esta pila, se ha desarrollado un sistema nuevo de formación de MEAs y sellado de placas. Este sistema se basa en la aplicación controlada de un pegamento fluido que garantice, una vez prensado y seco, una unión firme, no porosa y duradera entre las capas difusoras y la MEA de 3-capas o para el pegado de la MEA de 5-capas a la cara ánodo de la placa bipolar. El proceso se basa en la aplicación de cordones de pegamento rodeando la zona activa de la MEA, que tras un proceso posterior de prensado, es capaz de infiltrarse entre los poros de la capa difusora y formar una lámina entre cada capa difusora y la membrana.

Tras realizar un estudio experimental con varios tipos de materiales con características adhesivas y sellantes, los mejores resultados en cuanto a manejabilidad de deposición, características físicas y químicas para trabajar en ambientes como los existentes en las pilas y con el sellado más efectivo los ha aportado un material basado en polímeros modificados de silano, el MS 30 de la firma Olivé Química. Se trata de un pegamento de curado neutro, inodoro y libre de solventes y de isocianatos. Es un monocomponente de bajo módulo que reticula rápidamente en contacto con la humedad atmosférica convirtiéndose en una junta flexible. Mantiene sus propiedades de adherencia y elasticidad de las juntas sin envejecer, permaneciendo estable a los agentes atmosféricos. En la Tabla 6.5 pueden verse el resto de sus características técnicas.

	<b>Norma</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
Dureza	DIN 53505	38	[Shore A]
Recuperación elástica	EN 27389	70	[%]
Módulo elástico 100%	EN 28339	0.3	[MPa]
Resistencia a la tracción	EN 28339	0.9	[MPa]
Elongación a rotura	EN 28339	570	[%]
Capacidad de movimiento		50	[%]
Temperatura de servicio		-30–90	[°C]

**Tabla 6.5 Especificaciones técnicas del sellante híbrido Olivé MS 30**

Para la aplicación del pegamento, se ha adquirido un robot programable con control de movimiento en los tres ejes, capaz de depositar cordones de silano de unas dimensiones dadas en función del tamaño de la aguja que se utilice, la velocidad de desplazamiento del cabezal y la presión de inyección del fluido. La Figura 6.9 muestra una foto de este autómat. Se trata de un equipo de la firma *I&J Fisnar*, modelo *2500N-CE220SET*. Este sistema dispone de un regulador de presión y tiempo para la inyección de los fluidos modelo *SL101*, el cual puede ser accionado manualmente o mediante la programación del robot.



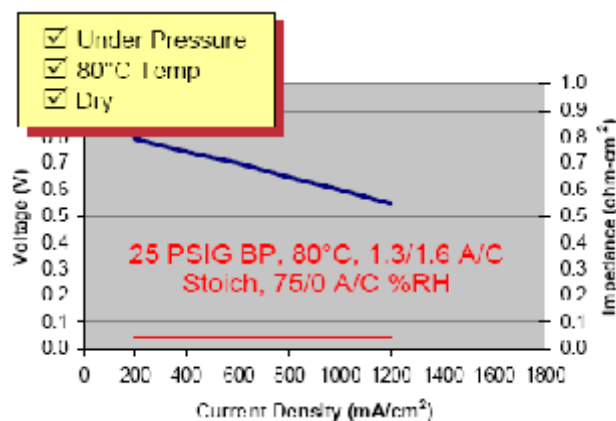
1. Brazo mecánico
2. Dosificador del sellante
3. Cuadro de control y programación
4. Regulador de presión para la inyección
5. Plataforma de sujeción
6. Línea de aire comprimido

**Figura 6.9 Descripción del robot I&J 2500N-CE220SET**

Durante la aplicación del pegamento deben tenerse en cuenta ciertas consideraciones. Es importante que exista uniformidad de los cordones, evitando roturas de los mismos en la deposición, y se deben mantener ciertos márgenes de seguridad para evitar que durante el prensado parte del silano pueda invadir el área catalítica y desactivar esa zona. Por eso, ha sido necesaria una etapa previa de optimización del proceso para regular las variables de operación en la deposición de los cordones, como son la presión de trabajo, el tamaño de la aguja de dosificación, la separación entre los cordones y el área activa, la altura del robot en el eje z y la velocidad de movimiento del cabezal en el plano xy.

Los elementos que conforman las MEAs de 5-capas son comerciales. Las MEAs de 3-capas son del tipo *XL-MEA3*, fabricadas por *DuPont* con sus propias membranas poliméricas y sus

electrocatalizadores. La curva de polarización de este elemento para una monocelda, aportada por la empresa fabricante, es la que se muestra en la Figura 6.10.



**Figura 6.10. Curva de polarización de la MEA de 3-capas XL-MEA3 de DuPont que se ha empleado en las pilas**

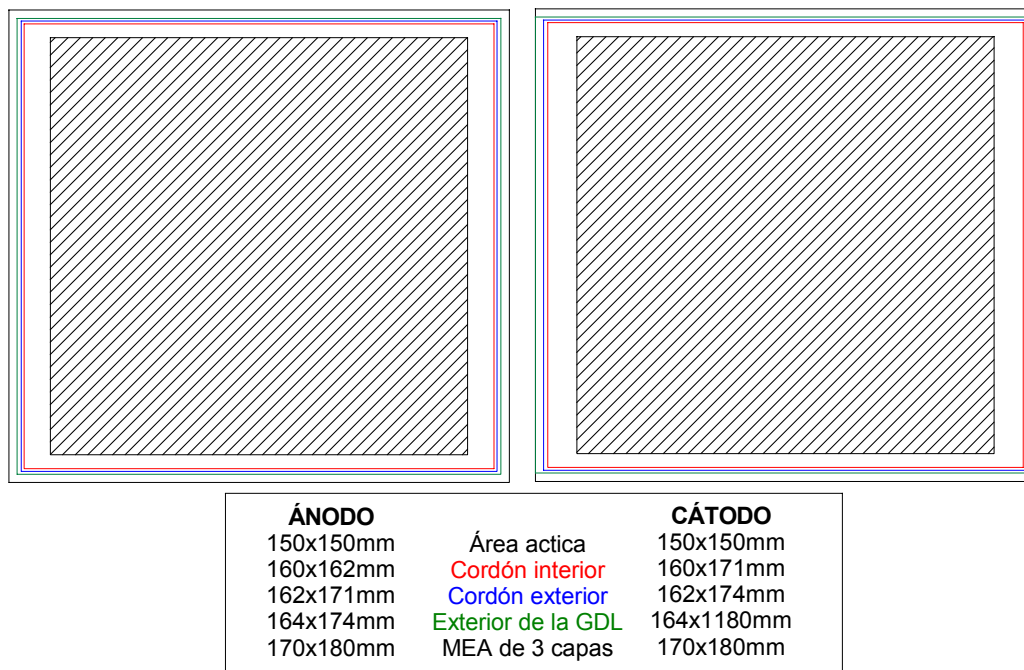
Las capas difusoras son de tela carbonosa H2315 I3 C1, fabricadas por la empresa alemana Freudenberg FCCT KG, con un espesor de 230  $\mu\text{m}$  y un contenido de teflón del 10%, la cual tiene depositada una capa microporosa de un espesor de entre 30÷40  $\mu\text{m}$  sobre una de las caras. Esta tela tiene una densidad de 149  $\text{g}/\text{m}^2$ , una porosidad del 67÷69%, una permeabilidad para el aire de 2  $\text{l}/\text{m}^2\text{s}$  (con una caída de presión de 200 Pa), una resistividad en el plano basal de 0.7  $\Omega$ , y una resistividad a través de la tela de 14.5  $\text{m}\Omega\text{-cm}^2$  al ser sometida a una compresión de 600 kPa.

Las MEAs de 3-capas tienen una superficie rectangular de 180x170 mm para que en su lado más largo ocupen toda el área de la placa. Sin embargo, las capas difusoras tienen un tamaño ligeramente inferior, para evitar posibles contactos eléctricos laterales entre ellas. En concreto, la capa difusora anódica tiene una superficie de 164x174 mm y la catódica de 164x180 mm.

El sistema de sellado en cada cara está formado por dos cordones de silano paralelos en forma rectangular. De esta forma se pretende aumentar la fiabilidad del sellado comparado con la que tendría aplicando un único cordón de material. Las dimensiones de los marcos depositados en cada cara son diferentes, ya que el tamaño de la capa difusora varía de un caso a otro. Sin embargo, en ambos casos, se ha seleccionado una geometría de deposición, tamaño de aguja, presión de aplicación y velocidad que garanticen que el pegamento no llegue a extenderse hasta el área activa de la MEA durante el proceso de prensado.

El cordón exterior tiene unas dimensiones de 162x171 mm y 162x174 mm para el caso del ánodo y del cátodo, respectivamente. Este cordón más externo se crea con el fin de que parte del silano llegue hasta el límite exterior de la capa difusora y la selle completamente. Los cordones interiores se aplican a un milímetro del cordón exterior. En ambos casos el diámetro de la aguja de dispensación es de 0.41 mm y la velocidad de aplicación de 5 mm/s con una presión

de inyección de 5 bar. La Figura 6.11 muestra el área activa, el cordón interior (rojo) y el exterior (azul), descrito en este apartado, y su posición relativa respecto al total de la membrana (negro). Una vez depositados los cordones de silano en ambas electrodos y encaradas las capas difusoras y la MEA se realiza el prensado en caliente del conjunto. Las condiciones de operación de este proceso para conseguir una excelente adherencia son 120°C, 10 bar y 3 minutos.

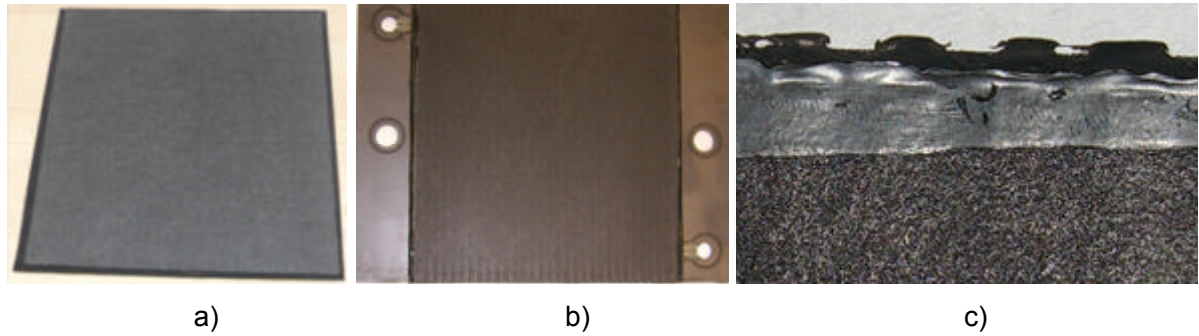


**Figura 6.11 Descripción de la ubicación relativa de los cordones de silano, las capas difusoras y la MEA de 3-capas**

La última etapa del proceso de sellado es el pegado de las MEAs de 5-capas al ánodo. Al igual que en el pegado de las capas difusoras, se utiliza el robot dispensador y el mismo pegamento. En este caso se aplica un único cordón exterior al área activa de 164x177 mm. Por ello, se ha preparado un programa que deposita el pegamento formando el rectángulo adecuado, utilizando una aguja de 0.51 mm de diámetro, una presión de inyección de 5 bar y 5 mm/s de velocidad. Posteriormente, se introduce el conjunto nuevamente en la prensa y se somete a un proceso de compresión a 60°C y 10 bar durante 3 minutos. En este caso, se ha seleccionado una temperatura inferior para no alterar el sellado previo de la MEA de 5-capas.

Finalmente, en la Figura 6.12 aparecen imágenes reales de los resultados obtenidos mediante este sistema de sellado, tanto para la formación de la MEA de 5-capas como para su adherencia a la placa bipolar formando un único elemento. Los resultados obtenidos en cuanto a efectividad del sellado son muy favorables. Además, en la imagen c) de la Figura 6.12 puede verse la lámina de pegamento sobre la capa difusora de una MEA. Se puede apreciar que salvo algún deterioro ocasionado al ser despegada de la placa, la lámina de silano es uniforme a lo largo de toda la superficie.



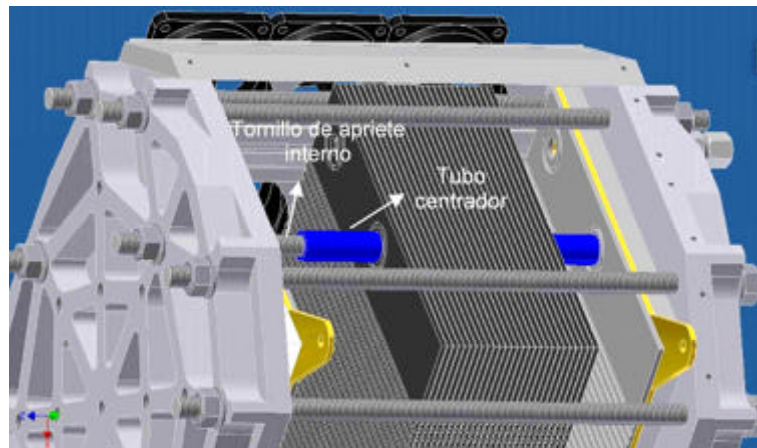


**Figura 6.12 Sistema de sellado mediante silano modificado: a) MEA de 5-capas, b) Conjunto de MEA de 5-capas/placa bipolar, y c) Ejemplo de una lámina de pegamento después de despegar**

La ventaja más importante de este sistema es que al pegar las MEAs de 5-capas a la cara ánodo de cada placa, cada una de las celdas individuales están formada por un elemento único. De esta manera tan solo hay que colocarle las juntas tóricas en los respectivos asientos antes de proceder al ensamblaje de la pila.

## 6.5. PROCESO DE MONTAJE DE LA PILA

Como ya se ha comentado anteriormente, realizar correctamente este proceso garantiza el buen funcionamiento posterior del sistema, evitando la aparición de fugas y el contacto eléctrico entre placas. Para facilitararlo, se ha empleado un sistema de guías formado por dos varillas que se introducen en los orificios de los tornillos que atraviesan todas las placas por el interior (ver Figura 6.13). Así, es posible alinear con exactitud todas las placas al posicionarlas una encima de otra. En este prototipo, las guías usadas son tubos de cobre forrados de poliamida, por lo que por su interior se pueden pasar los tornillos de cierre, facilitando el proceso de cierre final. Al estar forradas de plástico, las guías son aislantes eléctricos de forma que se evita el cortocircuito entre las celdas. La poliamida empleada es un material cuyo rango de temperaturas de trabajo es de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $+80^{\circ}\text{C}$ . La longitud de las guías se ha calculado de forma precisa, para permitir el posicionamiento de la placa terminal superior sin necesidad de tener que extraerlas antes.

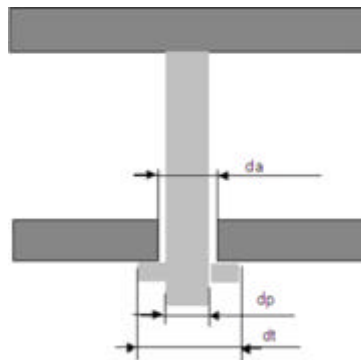


**Figura 6.13 Imagen en 3D del interior de la pila de 2 kW. Sistema de centrado y cierre**

El cierre del sistema se ha realizado mediante tornillos de acero inoxidable de M10 y una llave dinamométrica que permite ajustar todos los tornillos con una fuerza de compresión igual. El par de apriete a aplicar está relacionado con el tipo de tornillo que se utiliza y se puede determinar mediante la Ec. 6.19 que relaciona el par de apriete,  $T_u$ , con el diámetro medio del tornillo,  $d_p$ , el diámetro exterior de las tuercas utilizadas,  $d_t$ , el diámetro del agujero,  $d_a$ , el paso del tornillo,  $L$ , el ángulo de cresta ( $2\alpha = 60^\circ$ ), la fuerza de cierre,  $F_c$ , y los coeficientes de rozamiento tornillo-tuerca, y el del collarín,  $\mu_{t-t}$  y  $\mu_c$ , respectivamente.

$$T_u = \frac{F_c \cdot d_p}{2} \cdot \frac{\mu_{t-t} \cdot \pi \cdot d_p + L \cdot \cos(\alpha)}{\pi \cdot d_p \cdot \cos(\alpha) - \mu_{t-t} \cdot L} + \mu_c \cdot F_c \cdot \frac{d_c}{2} \quad \text{Ec. 6.19}$$

La Figura 6.14 muestra un dibujo en el que se representa de forma gráfica cada uno de los parámetros involucrados en la Ec. 6.19.



**Figura 6.14 Esquema de los diferentes parámetros que definen al elemento tornillo-tuerca**

Los valores de los parámetros relacionados con los tornillos de apriete pueden encontrarse en libros especializados [20]. Para un tornillo M10, y paso  $L=1.5$  mm, como los utilizados, los valores de los diferentes parámetros son los que se muestran en la Tabla 6.6.

Los valores de los coeficientes de rozamiento del elemento tornillo-tuerca,  $\mu_{t-t}$ , y del collarín,  $\mu_c$ , dependen del material con el que se fabrican ambos elementos. En las Tablas 6.7 y 6.8, se muestran los valores de estos parámetros para diferentes materiales de fabricación. Para este proyecto se han utilizado tornillos y tuercas de acero seco y de fundición, respectivamente, y collarines de acero de fundición sin tratar.

Tornillo M10		Tuerca		
$L$ [mm]	$d_p$ [mm]	$d_t$ [mm]	$d_M$ [mm]	$d_m$ [mm]
1.5	9.026	17	10.16	8.05

**Tabla 6.6 Parámetros característicos para el elemento tornillo-tuerca.**

Material tornillo	Materiales de la tuerca			
	Acero	Bronce	Latón	Fundición
Acero seco	0.20	0.18	0.17	0.2
Acero lubricado	0.15	0.12	0.12	0.13
Bronce	0.10	0.05	-	0.075

*Tabla 6.7 Coeficientes de rozamiento tornillo-tuerca,  $\mu_{t-t}$*

Materiales	Condiciones de funcionamiento	
	En el arranque	En funcionamiento
Acero sin tratar - fundición	0.17	0.12
Acero templado - fundición	0.15	0.09
Acero sin tratar - bronce	0.10	0.08
Acero templado - fundición	0.08	0.06

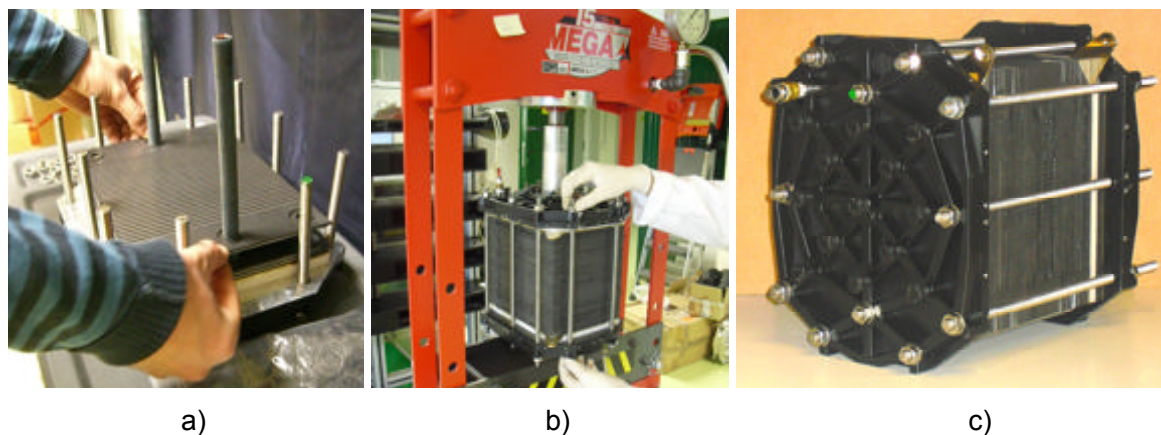
*Tabla 6.8 Coeficientes de rozamiento en el collarín,  $\mu_c$*

Para determinar la presión de cierre, y poder aplicar la Ec. 6.19 para determinar el par de torsión, es necesario realizar el siguiente procedimiento empírico empleando una prensa hidráulica y el banco de ensayos:

- Estimar un valor de la presión de cierre, en función de los valores de los parámetros de compresibilidad de los elementos que constituyen las pilas (placas bipolares, MEAs, placas presiones centrales, colectoras y terminales). Este valor debe garantizar que las MEAs no sufran perforaciones, que los canales de flujo de los gases no queden obturados, y que, a su vez, no exista fuga de  $H_2$ .
- Realizar un ensayo de estanqueidad de hidrógeno sin reacción química, por medio de la monitorización del caudal de gas en el banco de ensayo. Para ello se ha seleccionado una presión del gas 3 veces superior a la de funcionamiento de la pila. Teniendo en cuenta que las pilas van a funcionar a una sobrepresión máxima de 0.5 bar, la presión de prueba es de 1.5 bar.
- Si existe un valor de fuga significativa, se continúa aumentando la fuerza de cierre. Si no existe fuga, o ésta es inferior a un determinado valor límite, finaliza la operación de cierre.
- En caso contrario se aumenta el valor de la presión de cierre hasta detener la fuga.

Con este protocolo se ha determinado la fuerza cierre que es necesaria aplicar a las pilas para garantizar las condiciones de estanqueidad requeridas ha sido de 800 N. Así, con el valor de  $F_c$  determinado, y sustituyendo los valores adecuados de los parámetros correspondientes en la Ec. 6.19, se ha obtenido un par de apriete de 6 N-m para el cerrado de la pila. Para asegurar que

el valor de par de apriete que se aplica a los tornillos es el calculado, se emplea una llave dinamométrica con un rango de escala de 0÷10 N-m. En la Figura 6.15 puede verse una secuencia de imágenes correspondiente al proceso de montaje de la pila con ayuda de la prensa hidráulica vertical, así como el resultado final.



**Figura 6.15 Diferentes etapas del montaje de la pila: a) Posicionamiento de las celdas empleando las guías, b) Proceso de cierre empleando la prensa vertical, c) Resultado final**

Para poder considerar esta pila como un prototipo listo para ser instalado en una aplicación, se requiere incorporar su propio sistema de ventilación. Sin embargo, como ya se ha dicho durante el diseño de la geometría de canales del cátodo, para dimensionar este sistema es necesario conocer previamente los modelos para la estimación del factor de fricción, y así poder calcular la pérdida de carga total que deben vencer los ventiladores. Estos aspectos se desarrollan en el siguiente apartado.

## **6.6. DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE CARGA EN LOS CANALES DE UNA PILA DE CÁTODO ABIERTO. FACTOR DE FRICCIÓN**

Como ya se ha discutido, el funcionamiento eficiente de las pilas con esta arquitectura depende de la efectividad del sistema de ventilación. Por ello, antes de acometer el diseño de este prototipo se ha decidido fabricar otro más pequeño con el objetivo de estudiar de forma experimental la pérdida de carga. El estudio al cual se dedica este apartado ha permitido obtener los modelos empíricos para la estimación del factor de fricción en función del número de Reynolds del flujo.

Como el sistema de ventilación debe adaptar el flujo al nivel de carga demandado por el motor eléctrico, es necesario poder cubrir un rango grande de números de Reynolds. De igual forma, se han estudiado diferentes configuraciones de canales, de forma que el rango de validez de los modelos obtenidos sea el mayor posible.

### 6.6.1. Prototipo para el estudio experimental

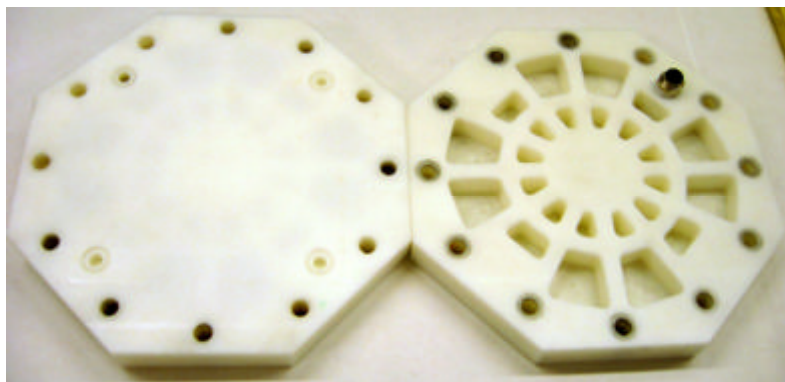
Para realizar este estudio se ha fabricado un prototipo “a escala” de la pila de 2 kW. Para simular de la forma más realista el problema, las nuevas placas se han mecanizado con las mismas geometrías de canales (serpentín-paralelo para el ánodo y canales rectos para el cátodo) que las ya empleadas en el prototipo de 2 kW. Se ha considerado apropiado que el área activa de las placas fuera de  $8 \times 8 \text{ cm}^2$  y que el espesor de las mismas sea de 2.5 mm. Asimismo, a la cara ánodo de cada una de las celdas se le ha pegado una “falsa” MEA de 5-capas, formada por una lámina de acetato transparente y dos capas de la tela *H2315 I3 C1*. El pegamento empleado así como el proceso, son los mismos que los descritos anteriormente.

Para realizar el estudio de la pérdida de carga en los cátodos, se han diseñado placas, mecanizadas en *aluminio 5083*, con 3 configuraciones diferentes de canales rectos. Los valores de ancho y profundidad de los canales estudiados se muestran en la Tabla 6.9. Se han seleccionado estos valores de forma que mantuviesen, aproximadamente, la misma área total de paso del flujo de aire ( $A_{\text{flujo}}$ ). Para todas las configuraciones, la longitud de canal ( $L_c$ ) y el número de canales por celda ( $N_c$ ) se han mantenido constantes, con valores de 125 mm y 20, respectivamente, aunque el número de celdas ( $N_{\text{cel}}$ ) ha variado para mantener constante la relación del área total de paso del flujo.

	$w_c$ [mm]	$h_c$ [mm]	$N_{\text{cel}}$	$A_c$ [m <sup>2</sup> ]	$D_H$ [m]	$A_{\text{flujo}}$ [m <sup>2</sup> ]
<b>Cátodo 1</b>	2.5	1	12	0.0000025	0.00143	0.00060
<b>Cátodo 2</b>	3	1.8	6	0.0000054	0.00225	0.00065
<b>Cátodo 3</b>	3	3.6	3	0.0000108	0.00327	0.00065

**Tabla 6.9 Configuraciones de canal utilizadas para el estudio y sus principales características**

Este prototipo experimental también cuenta con los mismos elementos (placas de presión, colectoras y monopares ánodo y cátodo) que la de 2 kW. Las placas terminales tienen una forma octogonal, como puede verse en la foto de la Figura 6.16. Poseen 12 tornillos equidistantes del centro para realizar un apriete lo más uniforme posible garantizando un correcto sellado al montar las diferentes configuraciones, y están mecanizadas en plástico *Delrin*, material ya empleado en las placas de presión de la pila de 2 kW. Para garantizar la adecuada resistencia mecánica de estos elementos, se ha considerado oportuno que el espesor sea de 20 mm, para evitar su deformación durante el apriete. Asimismo, se ha realizado un vaciado de determinadas zonas, formando un sistema de nervios, para garantizar la transmisión homogénea de la fuerza de apriete desde los tornillos hasta el centro de la placa.



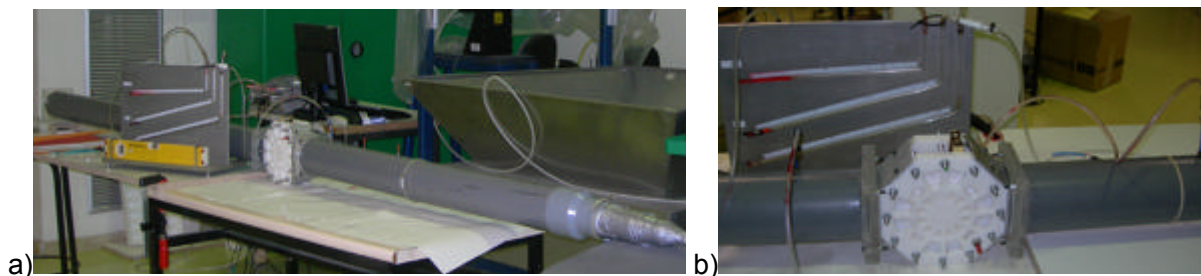
**Figura 6.16** Foto de las dos caras de las placas terminales empleadas en el prototipo experimental

### 6.6.2. Instalación experimental

La instalación experimental donde se han realizado los experimentos está compuesta por una línea de suministro de aire comprimido con diferentes equipos para la medida del caudal, la presión y la temperatura del flujo, así como manómetros inclinados para la determinación experimental de la pérdida de carga. El prototipo, con la configuración de canales a estudiar, se monta en un túnel de viento que garantiza las condiciones experimentales deseadas. A continuación se describen las características de cada uno de estos elementos.

#### **Túnel de viento**

Se ha diseñado y construido un túnel de viento, al cual puede acoplarse fácilmente el prototipo con las diferentes configuraciones de canales. Este túnel está formado por dos tubos de PVC, uno de los cuales se conecta a la sección de entrada del aire y el otro a la de salida. La conexión se ha realizado a través de marcos de metacrilato y de aluminio diseñados específicamente para este estudio. Estas piezas sirven a su vez para adaptar la sección circular del tubo a la sección cuadrada del prototipo experimental. Los tubos tienen un diámetro interno de 105 mm y una longitud que asegura que el flujo de aire esté completamente desarrollado.



**Figura 6.17** Instalación experimental utilizada para las medidas de pérdida de carga: a) Imagen general de la instalación (túnel de viento + pila) y b) Imagen detallada de las conexiones con la pila

Un aspecto al que se le ha prestado especial atención es a garantizar la estanqueidad total de la instalación. Como resulta obvio, en el caso de que exista una mínima fuga de aire, las medidas

de pérdida de carga carecen de validez. En la Figura 6.17 aparece una imagen del montaje final del túnel del viento con una de las pilas acoplada.

**Línea de suministro de aire y condiciones de operación**

El flujo de aire ha sido suministrado mediante una línea de presión conectada a un compresor multietapa *Ingersoll-Rand SSR-ML 22* capaz de mover un caudal máximo de 100 m<sup>3</sup>/h a 8 bar de presión máxima de salida. Las condiciones de operación (caudal, presión y temperatura) se han medido con dos rotámetros de distinto rango para poder abarcar todos los caudales deseados, un manómetro con precisión de 0.1 bar y escala de 0÷10 bar, y un termopar *PT-100*, respectivamente.

Mediante este sistema de aire comprimido, se hace circular el aire a través del túnel de viento y, para cada valor de caudal inyectado, se mide la caída de presión que impone cada una de las configuraciones de canales estudiadas. La conexión entre la tubería de aire comprimido y el túnel se ha realizado a través de una tobera de expansión que ajusta ambos diámetros.

Previo a los ensayos, se ha realizado una calibración de los rotámetros. El de menor rango por medio de un controlador de flujo másico calibrado *Bronkhorst High-Tech*, y el de mayor rango mediante un tubo de Pitot, siguiendo la norma estándar internacional de calibración *ISO 3966*. A partir de estas calibraciones se han determinado los factores de desviación ( $F_{desv,i}$ ) de los rotámetros utilizados para realizar la posterior corrección en la medida de caudal. Además, se ha tenido en cuenta que los rotámetros estaban calibrados para las condiciones de diseño propias de cada equipo ( $\dot{Q}_{a_i}$ ,  $T_d$ ,  $P_d$ ). Así pues, las lecturas de dichas variables deben ser corregidas para determinar el caudal a la temperatura y presión real de operación ( $\dot{Q}'_{a_i}$ ,  $P_{a,i}$ ,  $T_{a,i}$ ), de acuerdo con la Ec. 6.20.

$$\dot{Q}_{a_i} = F_{desv,i} \cdot \dot{Q}'_{a_i} \sqrt{\frac{P_d T_{a_i}}{P_{a_i} T_d}} \tag{Ec. 6.20}$$

En la Tabla 6.10 aparece un resumen con los principales parámetros de diseño de los rotámetros utilizados y los factores de desviación calculados.

	Fluido	Caudal [Nm <sup>3</sup> /h]	Resolución [Nm <sup>3</sup> /h]	P <sub>d</sub> [bar]	T <sub>d</sub> [°C]	F <sub>desv</sub>
<b>Tecfluid 6001</b>	aire	10 - 90	2	3	20	1.046
<b>Pizzala Crory</b>	aire	1 - 7	0.2	2.94	25	1.082

**Tabla 6.10 Características de diseño de los rotámetros utilizados**

Para este estudio, los ensayos se han realizado considerando un rango del número de Reynolds comprendido entre 45 y 4000, lo cual se corresponde con valores de caudales entre 1 y 45 m<sup>3</sup>/h, aproximadamente. Para las presiones y flujos de aire estudiados, la temperatura de operación se sitúa en torno a 20÷26°C. Se ha tomado el valor exacto de estas variables para cada uno de los experimentos realizados, para corregir las medidas de forma precisa.

### **Medida de la pérdida de carga en la pila**

Debido a la pequeña diferencia de presiones encontrada, especialmente en el rango de bajos caudales, se ha utilizado un panel de manómetros de columna inclinada, eligiendo para cada caudal la de inclinación más adecuada para obtener mayor resolución en la medida. Una foto de este equipo puede verse en la Figura 6.17b. A pesar de que los puntos de medición se han colocado lo más cerca posible de la entrada y salida de la pila, la caída de presión medida incluye las pérdidas locales causadas por los cambios de área que experimenta el fluido entre una sección y otra. Sin embargo, como la geometría de cada sección es conocida, estas pérdidas locales ( $\Delta P_L$ ) han podido calcularse analíticamente *a posteriori*, y restarse a las pérdidas de carga totales ( $\Delta P_T$ ) medidas, y así determinar las pérdidas por fricción ( $\Delta P_f$ ) en los canales, según puede verse en la Ec. 6.21.

$$\Delta P_T = \Delta P_f + \Delta P_L = f_D \frac{L_c}{D_H} \frac{\rho \cdot v^2}{2} + \sum K_{L_i} \frac{\rho \cdot v_i^2}{2} \quad \text{Ec. 6.21}$$

Tanto la densidad como la velocidad han sido calculadas específicamente para cada punto atendiendo a las condiciones experimentales existentes en el momento de la medida. En el caso de la densidad, dependiendo de la temperatura, y para los valores de velocidad, en función del caudal y el área de la sección en la cual se quiere determinar este parámetro a través de la ecuación,

$$v_{i,j} = \frac{\dot{V}_i}{A_j} \quad \text{Ec. 6.22}$$

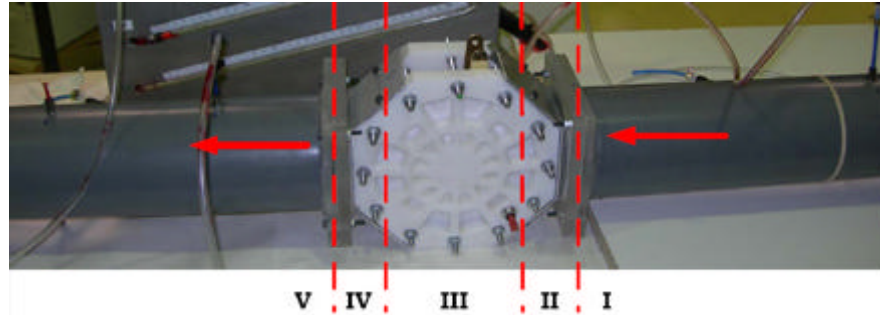
### **6.6.3. Determinación de las pérdidas locales, pérdidas por fricción y factor de fricción experimental**

Existen varios procedimientos para estimar el valor de las pérdidas singulares. En este estudio se ha empleado el método propuesto por Idelcik [21] para determinar los coeficientes de pérdidas locales. En este modelo se calculan las pérdidas locales como la suma de ensanchamientos y estrechamientos bruscos para la región de acoplamientos entre el tubo y la pila, y para la zona de entrada y salida a los canales se ha aplicado el modelo de rejilla formada por barros.



### Expansión y contracción brusca

Se ha realizado un análisis detallado de los cambios de sección asociados a los elementos de unión entre el túnel de viento y la pila, tanto a la entrada como a salida de la misma. Cada uno de ellos se ha dividido en dos subsecciones como se muestra en la Figura 6.18.



**Figura 6.18 Secciones consideradas para el cálculo de las pérdidas menores**

La región de entrada se divide en una contracción brusca desde el tubo de 105 mm de diámetro al diámetro del orificio de la placa que conecta a la pila (67 mm), y, posteriormente, una expansión brusca hasta el área frontal de flujo del cátodo. La sección III se corresponde con el flujo dentro de los canales rectos del cátodo donde únicamente se considera la pérdida de carga por fricción. La sección de salida es simétrica a la entrada, compuesta por una contracción brusca (III-IV) desde el área frontal de flujo del cátodo al diámetro de la placa que se conecta a la pila, seguida de una expansión brusca en la sección IV-V donde se une al diámetro interior del tubo de salida del túnel de viento.

Para estimar el valor de estas pérdidas singulares, es necesario determinar el coeficiente de pérdidas locales,  $K_L$ , tanto para la expansión como para la contracción brusca. Para el caso de expansión brusca  $K_{L,EB,i}$ , con un número de Reynolds entre 10 y 3500, el coeficiente de pérdida local se puede calcular mediante valores tabulados en función del Re y la relación de áreas de los conductos de entrada y salida ( $A_1/A_2$ ) [21]. Un procedimiento similar se utiliza para el coeficiente pérdidas por contracción brusca,  $K_{L,CB,i}$ , pero en este caso el rango de validez del Reynolds se extiende de 10 a 10000. Para condiciones de flujo fuera de estos rangos de Re, los coeficientes locales pueden determinarse mediante las Ecs. 6.23 y 6.24.

$$K_{L,EB,i} = \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)^2 \quad \text{Ec. 6.23}$$

$$K_{L,CB,j} = 0.5 \cdot \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right) \quad \text{Ec. 6.24}$$

En ambos casos,  $A_1$  se refiere al área de la sección pequeña y  $A_2$  a la grande, mientras que el número de Reynolds se calcula con las condiciones de flujo correspondientes a la sección transversal menor ( $A_1$ ).

Para el cálculo de las pérdidas locales, segundo término en la Ec. 6.21, se utiliza en cada zona la velocidad del flujo asociada a la sección más pequeña.

**Modelo de rejilla formada por barrotes con un ángulo 0. Caso de rejilla limpia.**

Las pérdidas locales asociadas a la entrada y salida de los canales de la pila de combustible se han modelado como si el flujo pasase a través de una rejilla formada por barrotes rectos en la dirección del flujo. El modelo establece que el coeficiente de pérdidas locales asociadas a la rejilla,  $K_{L,rej}$ , se determina a partir de la Ec. 6.25,

$$K_{L,rej} = \beta_2 \cdot K'_{L,rej} \cdot \sin \theta \quad \text{Ec. 6.25}$$

siendo  $\beta_2$  un parámetro que depende de la geometría del barrote (en el caso de barrotes rectos tiene valor 1),  $K'_{L,ref}$  el coeficiente de pérdidas locales de una rejilla espesada o chapa perforada y  $\theta$  el ángulo de inclinación del barrote con respecto al flujo (en este caso 0). Para  $Re < 10^5$  el coeficiente de pérdidas locales de una rejilla espesada,  $K'_{L,ref}$ , se calcula mediante la Ec. 6.26.

$$K'_{L,ref} = \xi_\gamma + \varepsilon_0^{-Re} \cdot \xi_0 \quad \text{Ec. 6.26}$$

En este caso,  $\xi_\gamma$  y  $\varepsilon_0^{-Re}$  son valores tabulados en función del Re asociado al canal para diferentes casos de relaciones de áreas entre las dos secciones de paso ( $\phi$ ), siendo  $A_{fluj}$  el área transversal de los canales catódicos y  $A_\infty$  el área frontal total.

$$\phi = \frac{A_{fluj}}{A_\infty} \quad \text{Ec. 6.27}$$

Las relaciones de área de flujo para las tres geometrías del cátodo son: 0.21, 0.28 y 0.3, respectivamente. Por otro lado,  $\xi_0$  se calcula mediante la Ec. 6.28.

$$\xi_0 = \left( 0.5 + \frac{L_c}{D_H} \sqrt{1-\phi} \right) \cdot (1-\phi) + (1-\phi)^2 \quad \text{Ec. 6.28}$$

Finalmente, para el cálculo de las pérdidas locales asociadas a la rejilla se ha utilizado la velocidad correspondiente a la sección  $A_\infty$ .

Los resultados obtenidos para cada geometría de cátodo, tanto de las pérdidas singulares ( $\Delta P_L$ ) como de las pérdidas por fricción ( $\Delta P_f$ ), son los que se muestran en las Tabla 6.11. Además, en la Figura 6.19 se representa el comportamiento de las pérdidas por fricción en función del caudal.

CÁTODO 1			CÁTODO 2			CÁTODO 3		
$\dot{v}_{a_i}$	$\Delta P_L$	$\Delta P_f$	$\dot{v}_{a_i}$	$\Delta P_L$	$\Delta P_f$	$\dot{v}_{a_i}$	$\Delta P_L$	$\Delta P_f$
$[m^3/h]$	$[Pa]$	$[Pa]$	$[m^3/h]$	$[Pa]$	$[Pa]$	$[m^3/h]$	$[Pa]$	$[Pa]$
1.07	0.28	24.72	1.08	0.19	8.81	1.08	0.18	3.82
1.72	0.62	40.38	1.75	0.45	12.55	1.73	0.41	5.59
2.17	0.94	49.06	2.19	0.69	15.31	2.17	0.62	7.38
2.26	1.01	58.99	2.86	1.13	19.87	2.81	1.02	8.98
3.27	1.98	72.02	3.32	1.50	21.50	3.25	1.35	10.65
3.51	2.26	83.74	3.99	2.12	25.88	3.90	1.90	14.10
4.41	3.45	94.05	4.44	2.59	29.41	4.33	2.32	15.68
4.61	3.73	108.27	5.17	3.43	33.57	4.98	3.02	17.98
5.59	5.32	114.68	5.65	4.05	35.95	5.41	3.52	20.48
5.70	5.52	130.48	6.37	5.06	39.94	6.06	4.34	22.66
6.75	7.54	132.46	6.88	5.83	42.17	6.49	4.93	25.07
7.47	9.12	144.88	7.62	7.06	46.94	6.93	5.56	26.44
10.19	16.37	223.63	10.24	12.34	76.66	10.63	12.63	39.37
12.20	23.36	272.64	12.28	17.76	95.24	12.75	18.17	51.83
14.34	32.01	330.99	14.39	24.49	117.51	14.88	24.76	66.24
16.36	41.61	386.39	16.57	32.38	137.62	17.01	32.34	79.66
18.55	53.08	426.92	18.61	40.93	159.07	19.13	40.89	95.11
20.65	65.73	477.27	20.75	50.78	179.22	21.22	50.40	109.60
22.77	79.60	526.40	22.88	61.58	204.42	23.34	60.85	121.15
			25.05	73.61	228.39	25.47	72.31	139.69
			27.21	86.59	261.41	27.59	84.74	163.26
			29.41	100.83	287.17	29.71	98.16	177.84
			31.58	115.94	320.06	31.83	113.50	202.50
			33.81	132.89	353.11	33.95	129.42	226.58
			35.93	150.26	391.74	36.08	146.40	254.60
						38.20	164.47	277.53
						40.32	183.61	311.39
						42.44	203.83	341.17
						44.57	225.14	368.86

Tabla 6.11 Valores de caudal, pérdidas locales y por fricción en cada geometría de cátodo

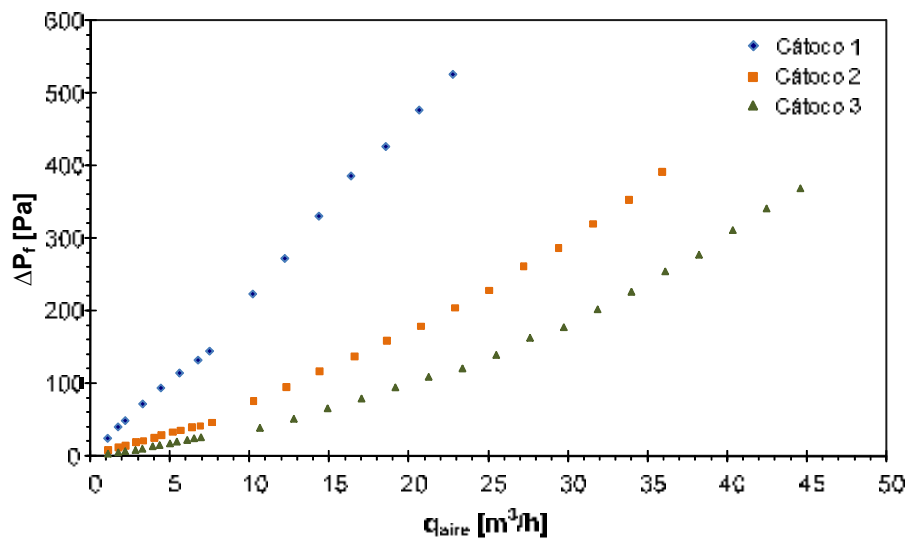


Figura 6.19 Pérdida de carga por fricción en función del caudal para cada uno de los cátodos

Una vez conocida la pérdida de carga por fricción, se ha determinado el factor de fricción para cada ensayo, así como el valor del Re, mediante las Ecs. 6.29 y 6.30, respectivamente. En la Figura 6.20 se muestran los resultados obtenidos para la relación de ambas variables.

$$f_D = \frac{2 \cdot \Delta P_f}{\rho_{aire} \cdot v_c^2} \frac{D_H}{L_c} \quad \text{Ec. 6.29}$$

$$Re = \frac{\rho_{aire} \cdot v_c \cdot D_H}{\mu_{aire}} \quad \text{Ec. 6.30}$$

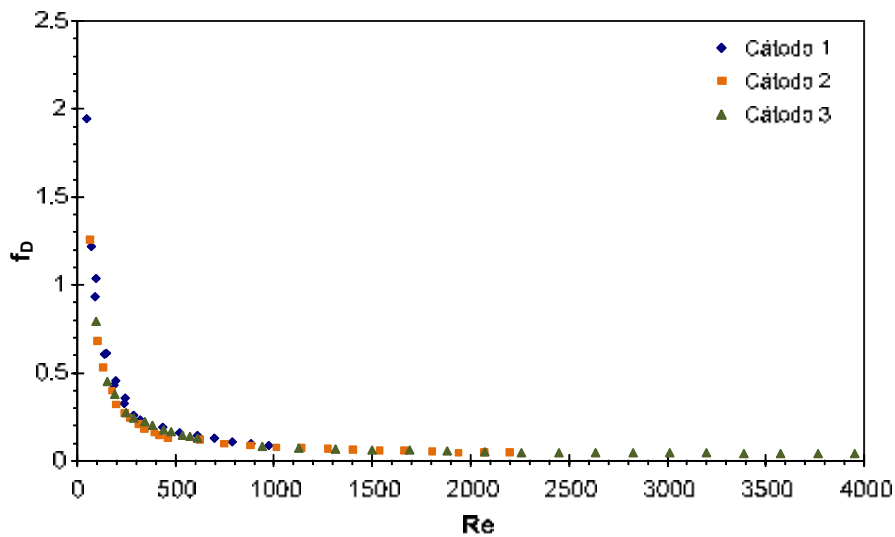


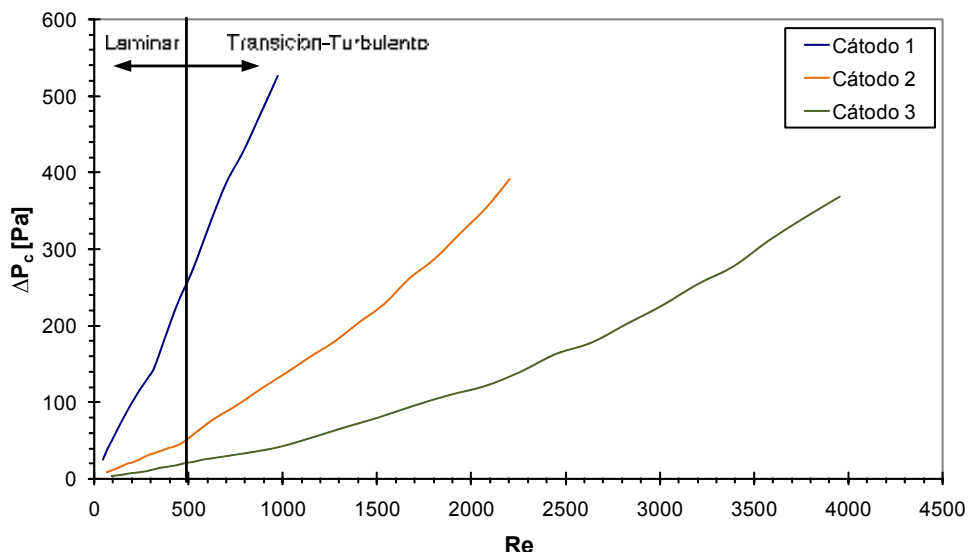
Figura 6.20 Factor de fricción experimental en función del número de Reynolds

#### 6.6.4. Resultados

##### ***Determinación de la región laminar***

Un punto clave en la estimación de correlaciones empíricas basadas en modelos físicos para el factor de fricción es tener un criterio para definir el flujo como laminar, de transición o turbulento. Desde los experimentos pioneros de Osborne Reynolds en 1883 sobre la transición de flujo laminar a flujo turbulento en un tubo redondo [33], se han llevado a cabo numerosos trabajos de investigación con el fin de obtener el punto (o región) de transición para diferentes configuraciones experimentales. Se ha concluido que el número de Reynolds en el que la transición tiene lugar depende de las condiciones de la corriente y la geometría que limita el flujo de fluido. Por ejemplo, se ha establecido que el número de Reynolds crítico es 2300 para tubos circulares, y sólo de 1400 si se trata de un fluido que circula entre dos placas paralelas [34]. Estos valores también pueden ser modificados si se produce un cambio en las condiciones de la sección de entrada.

Al igual que se ha demostrado en otros estudios, en este caso se ha observado que para bajas velocidades del fluido la pérdida de carga era proporcional a la velocidad. Sin embargo para velocidades altas, el flujo sufre un cambio en su comportamiento, obteniéndose una caída de presión que, en este caso, es proporcional a  $v^{1.75}$ . Entre ambos límites, existe una zona de transición, la cual no cumple ninguna de las condiciones anteriores, aunque su comportamiento puede ser aproximado al del régimen turbulento.



**Figura 6.21 Evolución de la caída de presión en los canales en función del número de  $Re$ . Límite entre la región laminar y la de transición-turbulenta**

Como puede verse en la Figura 6.21, en este estudio, el número de Reynolds para el cual se produce la transición de flujo laminar a transición/turbulento se encuentra alrededor de 500,

siendo las velocidades correspondientes a ese punto para cada geometría las que se muestran en la Tabla 6.12.

Cátodo	$w_c/h_c$	$v_{lim} [m/s]$
1	2.50	5.69
2	1.67	3.51
3	0.83	2.42

Tabla 6.12 Velocidad límite que marca la transición de régimen laminar a transición-turbulento

**Correlación empírica basada en modelos físicos**

Los modelos físicos se basan en la diferenciación de la zona laminar y transición/turbulenta, obteniéndose diferentes expresiones para cada región debido a los distintos comportamientos que tiene el flujo según sus condiciones.

- Régimen laminar

El régimen laminar se caracteriza por una dependencia lineal del factor de fricción con respecto del Re de la forma

$$f_D = \frac{B}{Re} \tag{Ec. 6.31}$$

donde  $B$  representa a una constante. En la Figura 6.22 se muestra la dependencia del factor de fricción con el  $Re$  para cada geometría y el ajuste realizado al modelo anterior, que ha permitido obtener los valores del parámetro  $B$  para cada geometría. Estos resultados son de 72.61, 63.16, y 60.93 para las geometrías 1, 2 y 3, respectivamente.

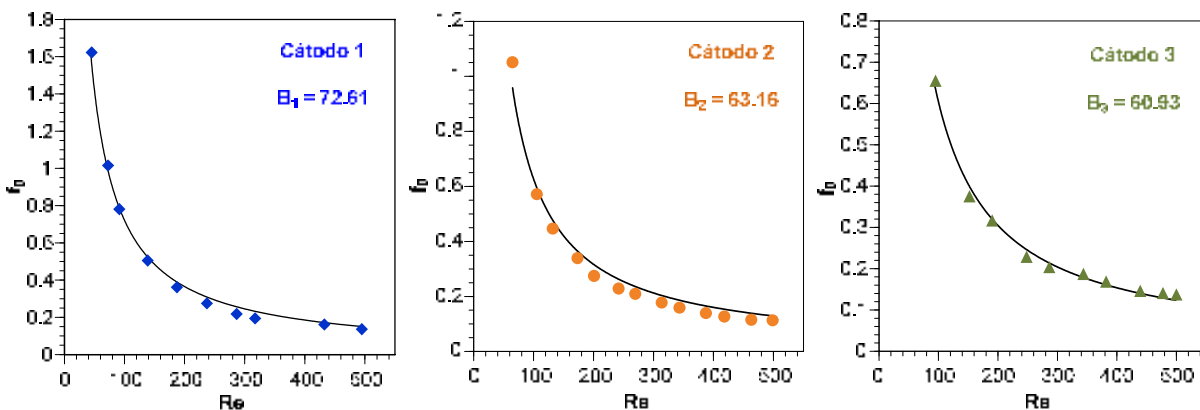
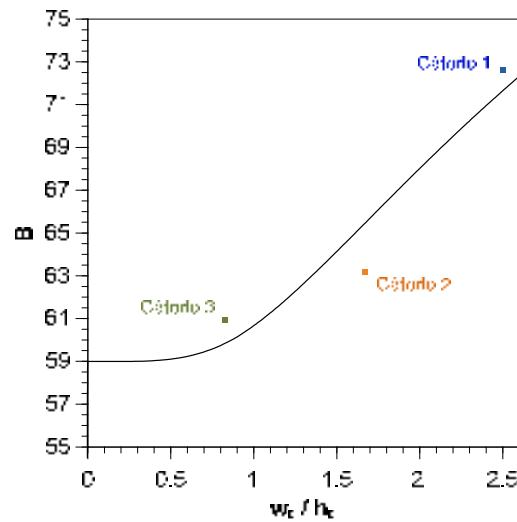


Figura 6.22 Correlación experimental del factor de fricción en función del Re. Determinación del parámetro B para cada una de las geometrías estudiadas

Sin embargo, para conductos no circulares, la constante  $B$ , depende de la geometría de canal. Esto se evidencia en la diferencia existente en el valor obtenido para cada una de las configuraciones de canales de cátodo estudiadas. Con el fin de determinar dicha dependencia,

se han correlacionado estos valores en función del parámetro geométrico ( $w_c/h_c$ ) de las tres configuraciones estudiadas. Los resultados aparecen en la Figura 6.23.



**Figura 6.23 Influencia de la relación geométrica ( $w_c/h_c$ ) en el factor  $B$ . Puntos correspondientes a las tres configuraciones estudiadas y correlación de ajuste de carácter exponencial**

La curva ajustada se corresponde con la expresión matemática definida por la Ec. 6.32, que no es más que la correlación empírica para régimen laminar.

$$Re \cdot f_D = 58.95 + 49.16 \cdot \exp\left(\frac{-3.4}{w_c/h_c}\right) \quad \text{Ec. 6.32}$$

En el caso de canales cuadrados, se reduce a la expresión,

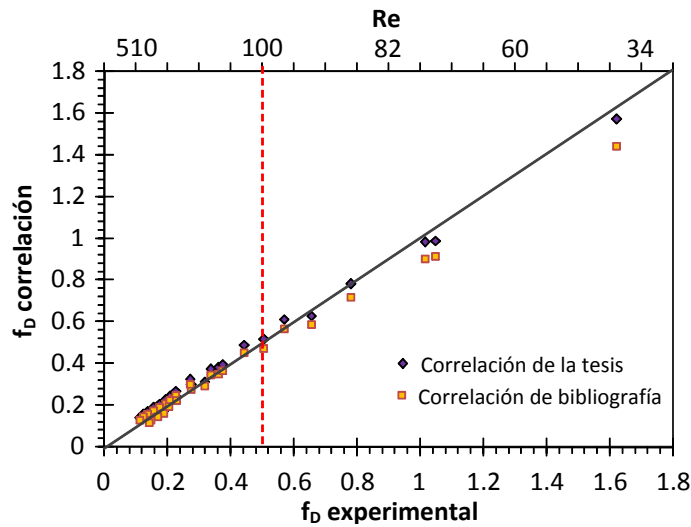
$$Re \cdot f_D = 60.5 \quad \text{Ec. 6.33}$$

Para demostrar la validez de la Ec. 6.32 obtenida en esta tesis, se han comparado los valores calculados a partir de ella con dos fuentes distintas. Por un lado, frente a los datos obtenidos experimentalmente en los ensayos, y por otro, con una correlación extraída de la bibliografía (Ec. 6.34), la cual ha sido utilizada por Barbir [18] en cálculos referentes a pilas de combustible.

$$Re \cdot f_D = 55 + 41.5 \cdot \exp\left(\frac{-3.4}{w_c/h_c}\right) \quad \text{Ec. 6.34}$$

Los resultados pueden verse en la Figura 6.24, donde la línea diagonal representa los puntos de ajuste ideal entre los datos experimentales y los obtenidos por las correlaciones. Para  $Re$  superiores a 100, ambas correlaciones aportan resultados satisfactorios para el cálculo del factor de fricción. Sin embargo, en el caso de  $Re$  inferiores, lo cual se corresponde con estequiometrías menores de 15 para una pila de 1 kW, la correlación bibliográfica se aleja de la diagonal, mientras que la ecuación obtenida en esta tesis sigue ajustándose con gran precisión. En

concreto, la mayor desviación obtenida empleando la Ec. 6.32 ha sido del 6% en valor absoluto, a diferencia del 18% obtenido por la correlación de la Ec. 6.34.



**Figura 6.24 Comparación de los valores del factor de fricción medidos, los calculados a partir de correlación bibliográfica (Ec. 6.34) y la obtenida en la tesis (Ec. 6.32)**

- Régimen de transición y turbulento

Para la zona de transición y flujo moderadamente turbulento, el comportamiento del factor de fricción puede ser representado por el modelo teórico expuesto en la Ec. 6.35 donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son constantes [19].

$$\frac{1}{\sqrt{f_D}} = a \cdot \log \left( b + \frac{c}{Re \sqrt{f_D}} \right) \tag{Ec. 6.35}$$

Es importante recordar que, en el caso de régimen turbulento, las correlaciones son aplicables tanto a canales circulares como rectangulares. Por tanto, en estos regímenes de trabajo no es necesario realizar correcciones geométricas dentro del modelo físico. La Ec. 6.35 es similar a la fórmula propuesta por Colebrook-White y que Moody utilizó posteriormente en su diagrama para caracterizar toda la zona no laminar. En este caso, la constante  $b$  incluye la influencia de la rugosidad relativa de los conductos. Esta suposición es válida, ya que en todos los ensayos (cátodo 1, 2 y 3) se han utilizado los mismos materiales en las placas bipolares y en las capas difusoras.

En la Figura 6.25 se representa el ajuste de los datos experimentales correspondientes a la zona de transición y turbulenta con respecto al modelo expuesto en la Ec. 6.35. Como se puede observar, los valores medidos se ajustan razonablemente bien con un coeficiente de regresión  $R^2$  superior al 0.95 cuando las constantes  $a$ ,  $b$  y  $c$  son 10, 0.218, y 65.6, respectivamente. Por



tanto, la correlación propuesta para régimen de transición y turbulento es la que se muestra en la Ec. 6.36.

$$\frac{1}{\sqrt{f_D}} = -10 \cdot \log \left( 0.218 + \frac{65.6}{\text{Re} \sqrt{f_D}} \right) \quad \text{Ec. 6.36}$$

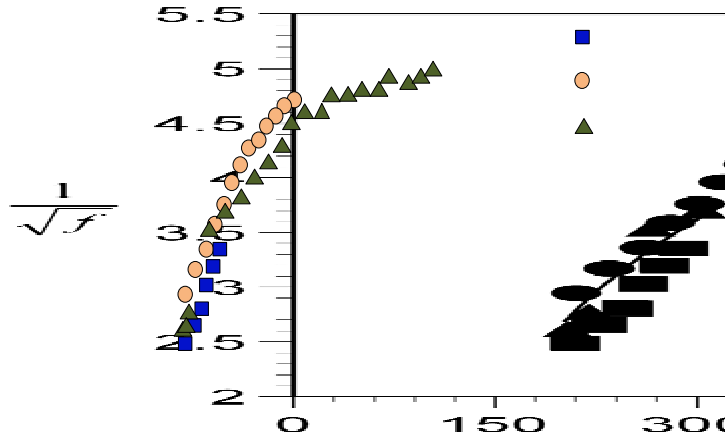


Figura 6.25 Ajuste experimental de la correlación para flujo de transición y turbulento

Ambas expresiones de este modelo físico son las que se han empleado para el cálculo de la pérdida de carga impuesta por la geometría de canales del cátodo al flujo de aire para la selección del sistema de ventiladores en el capítulo siguiente.

### 6.7. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha diseñado y fabricado una pila de cátodo abierto de 2 kW, la cual está destinada a formar parte de una aplicación práctica. Para ello, ha sido necesario establecer los criterios de diseño de canales adecuados, así como de los distribuidores de flujo a cada una de las celdas. Este diseño incluye la optimización de las placas bipolares y el desarrollo de un nuevo sistema de formación de las MEAs de 5-capas por pegado, así como su posterior unión a las placas bipolares formando un único elemento que facilita el montaje final de la pila.

A diferencia de los prototipos fabricados en el capítulo 5, el calor generado en estos sistemas es alto, por lo que debe de integrarse un sistema de refrigeración que permita mantener la temperatura de la pila dentro del rango de operación óptimo. Para ello, la determinación de la pérdida de carga en el cátodo es fundamental, ya que desviaciones en su cálculo pueden conducir a errores en la selección del sistema de ventiladores. Por este motivo, se ha realizado un estudio para la estimación de correlaciones empíricas del factor de fricción específicas para la geometría y características típicas de los canales del cátodo en pilas de combustible de cátodo abierto. Se trata de un estudio experimental pionero en pilas de tipo PEM. A partir de este

estudio, se han obtenido dos expresiones empíricas para este parámetro, una para régimen laminar ( $Re < 500$ ) en función de la geometría del canal, y otra para régimen de transición y turbulento ( $Re > 500$ ).

## 6.8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Escoda, Manual práctico de ventilación, Barcelona.
- [2] L.F. Moody, N.J. Princeton, Transactions of the ASME 66 (1944) 671-684.
- [3] C.F. Colebrook, C.M. White, Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences 161 (1937) 367-381.
- [4] J. Nikuradse, Ver. Dtsch. Ing.-Forschungsh (1932) 356-362.
- [5] L. Prandtl, Z. Ver. Deutsch. Ing 77 (1933) 105.
- [6] T. von Karman, Journal of Aerospace Science 7 (1934).
- [7] D.J. Wood, Civil Engrs. ASCE 60 (1966).
- [8] S.W. Churchill, AIChE Journal 19 (1973) 375-376.
- [9] S.W. Churchill, Chemical Engineering Journal 84 (1977) 91.
- [10] A.K. Jain, Proc. ASCE J. Hydraulics Div 102 (1976) 674.
- [11] D.J. Zigrang, N.D. Sylvester, AIChE Journal 28 (1982) 514-515.
- [12] S.E. Haaland, Journal of Fluids Engineering 105 (1983) 89-90.
- [13] E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, Chemical Engineering Journal 86 (2002) 369-374.
- [14] S. Kakaç, H. Liu, Heat Exchanger: Selection, Rating and Thermal Design, 2nd Edition ed., CRC Press, 2002.
- [15] M.S. Bhatti, R.K. Shah, Turbulent and transition flow convective heat transfer. in: J.W.a. Sons, (Ed.), Handbook of Single-Phase Convective Heat Transfer, New York, 1987.
- [16] R.J. Kee, P. Korada, K. Walters, M. Pavol, Journal of Power Sources 109 (2002) 148-159.
- [17] W.M. Kays, Convective heat and mass transfer, T M H Edition, New Delhi, 1980.
- [18] F. Barbir, 6. Stack Design, PEM Fuel Cells, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 147-206.
- [19] F.M. White, Fluid mechanics, McGraw-Hill, New York, 1994.
- [20] R.L. Norton, Diseño de máquinas, Prentice Hall, 1999.
- [21] I.E. Idelcik, Memento des Pertes de Charge, Eyrolles Editeur, 1979.

## GESTIÓN TÉRMICA EN PILAS DE CÁTODO ABIERTO

---

Este capítulo se dedica al análisis de la gestión del calor generado por reacción química en las pilas de combustible con arquitectura de cátodo abierto. Para realizar el estudio, se ha desarrollado un modelo empleando las ecuaciones de transferencia de calor, y los resultados obtenidos se han comparado con medidas experimentales realizadas en una pila comercial. Una vez validado el modelo, se ha calculado el flujo de aire necesario como agente refrigerante del prototipo de pila de 2 kW diseñado en el capítulo anterior. Con este valor de flujo, y haciendo uso de las relaciones empíricas para la determinación del factor de fricción obtenidas anteriormente, se ha seleccionado el sistema de ventiladores óptimo. Para finalizar, se muestran los resultados preliminares del funcionamiento de esta pila con el sistema de refrigeración integrado, así como las medidas de temperaturas que se realizaron empleando imágenes de termografía infrarroja y termopares.

### 7.1. INTRODUCCIÓN

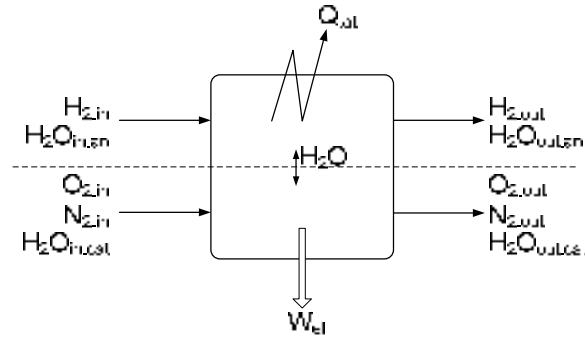
Una pila de combustible, como cualquier otro sistema de generación energética, debe cumplir el principio de conservación de la energía, que establece que la variación de energía entre la entrada, la salida y la producida debe ser igual a la acumulada (Ec. 7.1).

$$E_{in} - E_{out} + E_{prod} = E_{acum} \quad \text{Ec. 7.1}$$

Considerando que en una pila los periodos transitorios van asociados a los procesos de puesta en marcha, paradas y cambio de régimen, para simplificar el estudio se ha considerado un funcionamiento en régimen estacionario. Las variaciones energéticas entre la entrada y salida están asociadas a los cambios entálpicos sufridos por los reactantes, el calor latente, el calor sensible, y los procesos de reacción química. La energía producida incluye la generación eléctrica, así como el calor residual producido.

El calor generado como subproducto en una pila de combustible proviene de diversas fuentes. Entre ellas se encuentran los cambios entrópicos que sufren los reactantes y/o productos de la reacción, los procesos irreversibles asociados a la deslocalización de las reacciones anódica y

catódica en la celda y el sobrepotencial, y las resistencias óhmicas existentes en el interior [1]. Aunque es posible intentar minimizar dicho calor, por ejemplo, utilizando materiales conductores para disminuir las resistencias internas en la pila, o intentar mantener la temperatura de operación en el valor ideal para evitar la aparición de irreversibilidades entrópicas entre ánodo y cátodo, no es posible evitarlo en su totalidad. Es este calor en exceso el que debe ser gestionado correctamente a través del sistema de refrigeración del dispositivo.



**Figura 7.1 Esquema del balance global de energía de una pila de combustible tipo PEM**

Por tanto, el balance global de una pila de combustible se puede establecer tal y como aparece en la Figura 7.1 y, aplicando condiciones estacionarias, expresarse matemáticamente mediante la Ec. 7.2, siendo  $H_{in}$  la entalpía de los gases a la entrada,  $H_{out}$  la entalpía de los gases a la salida,  $W_{el}$  la potencia eléctrica generada y  $Q_{tot}$  el calor total generado que debe ser evacuado por el sistema de refrigeración [2]. Los términos entálpicos de la Ec. 7.2 incluyen los calores sensible y latente de cada sustancia.

$$\sum_i H_{in} = \sum_i H_{out} + W_{el} + \dot{Q}_{tot} \quad \text{Ec. 7.2}$$

El calor sensible, como puede verse en la Ec. 7.3, hace referencia a la energía que contiene una sustancia en unas condiciones y cantidades concretas. El calor latente, en cambio, incluye la entalpía asociada a un cambio de fase, en este caso a la vaporización/condensación del agua, y viene determinado por la Ec. 7.4.

$$H_{sens,j} = \dot{m}_j \cdot Cp_j \cdot T \quad \text{Ec. 7.3}$$

$$H_{lat,H_2O} = \dot{m}_{H_2O} \cdot h_{vap,H_2O} \quad \text{Ec. 7.4}$$

### 7.1.1. Fenómenos de transferencia de calor

Los principales fenómenos de transferencia de calor que se producen en el interior de la pila son la conducción, la convección y la radiación y, como puede verse en la Figura 7.2, ocurren a través de los distintos componentes de la pila [1].

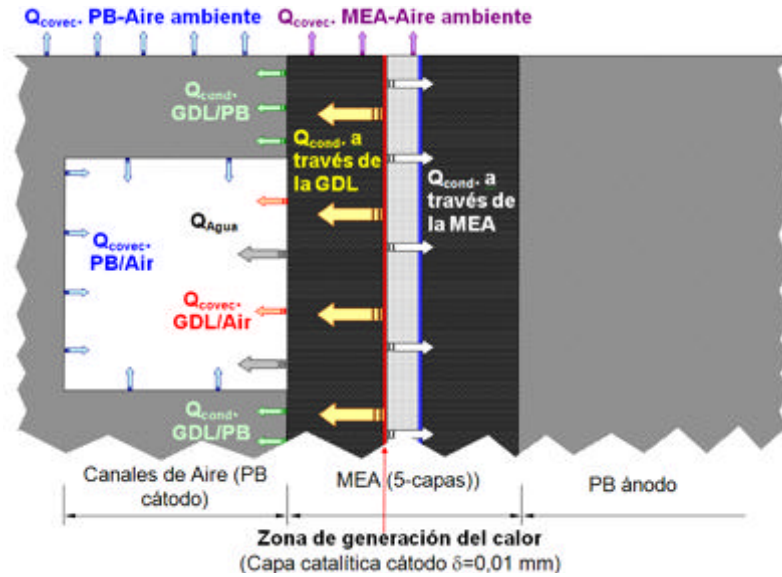


Figura 7.2 Principales fenómenos de transmisión de calor en el interior de una celda

La principal fuente de generación térmica de la pila se encuentra en la capa catalítica del cátodo, donde tiene lugar la reacción química exotérmica de recombinación de los protones, los electrones y el oxígeno para formar el agua. Aunque también los procesos irreversibles asociados a las resistencias internas de la membrana, así como las resistencias eléctricas e iónicas de las partes sólidas conductoras, contribuyen a la generación de calor y pueden calcularse en función de la intensidad de corriente ( $I$ ) mediante la Ec. 7.5.

$$\dot{Q}_{int} = \sum_i I^2 \cdot R \tag{Ec. 7.5}$$

Como se observa en la Figura 7.2, el calor se transfiere mediante conducción a través de los materiales sólidos (electrodos, placas bipolares), mediante convección en las zonas en las que el transporte de gases y agua están presentes (canales de las placas bipolares y zonas exteriores, materiales porosos), y mediante radiación principalmente en las caras externas de la pila.

**Conducción**

Es un transporte de naturaleza molecular, en el que la actividad cinética de los átomos y moléculas es la responsable de la propagación del calor. La energía se transmite desde las regiones de alta temperatura (alta energía molecular) hacia las zonas de baja temperatura (baja energía molecular) impulsada por los gradientes de temperatura.

La conducción está gobernada por la Ley de Fourier, según la cual existe una relación proporcional entre el flujo de calor y el gradiente de temperaturas. La misma se expresa matemáticamente por la Ec. 7.6,

$$\dot{q}_{cond} = k \cdot \frac{dT}{dx} \tag{Ec. 7.6}$$

donde  $q_{cond}$  es el flujo de calor por unidad de área en un punto [ $W/m^2$ ],  $dT/dx$  el gradiente de temperaturas en la dirección espacial correspondiente [ $T/m$ ] y  $k$  la conductividad térmica [ $W/(m \cdot K)$ ] específica de cada material [3].

La conductividad térmica,  $k$ , es una propiedad termofísica dependiente de la temperatura y de la presión, aunque en líquidos y sólidos la dependencia con la presión es muy débil [3]. Por tanto, para mejorar la conducción térmica es importante el uso de materiales con elevados valores del coeficiente de conductividad. Esto es especialmente importante en las placas bipolares, porque es el componente con mayor dimensión espacial en la dirección preferencial de transmisión de flujo y porque, como ya se ha visto, pueden fabricarse con diversos materiales (metales, grafitos, materiales compuestos...) con conductividades muy diferentes. Aunque en menor medida, los valores de los coeficientes de conductividad térmica de las capas catalíticas o las capas difusoras también pueden variar. En el primer caso, dependerán del tipo de soporte carbonoso, fibras o catalizador utilizados (por ejemplo, Pt, Pt/Ru, etc.), mientras que en las capas difusoras dependerá del uso de telas carbonosas, tejidas o no-tejidas, o papel carbonoso. Por otro lado, la conductividad térmica de la membrana depende fuertemente de la cantidad de agua que contenga. El valor ideal de conductividad correspondería a una membrana totalmente hidratada, y sería prácticamente igual a la conductividad térmica del agua. Sin embargo, en todos estos casos, los espesores de capa son varios órdenes de magnitud menores que el de las placas bipolares [1].

Algunos de los valores de las conductividades térmicas de los materiales más utilizados en pilas de combustible se resumen en la Tabla 7.1.

Material	$k$ [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]	Material	$k$ [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]
Aluminio	237	Papel de fibra de carbono	1.7
Cobre	401	Carbón	0.07-0.5
Níquel	91	Platino	71
Acero Inoxidable	13	Teflón	0.35
Grafito+polímero	20	Agua líquida	0.611
Grafito	98	Agua vapor	0.0198

**Tabla 7.1 Conductividades térmicas de algunos materiales a 300K [1; 2]**

### Convección

En los fluidos, además de la conducción del calor a través de la difusión molecular, la energía se transporta mediante el desplazamiento de elementos macroscópicos del fluido a distintas temperaturas. Existen varios tipos de convección según el movimiento del fluido (forzada o natural) o el número de fases (monofásica o bifásica, con ebullición o con condensación). La

convección forzada se da cuando un agente externo (bomba, compresor, o ventilador) provoca el movimiento del fluido sobre la superficie sólida. La convección libre o natural se produce cuando un fluido más o menos caliente entra en contacto con una pared sólida provocando una circulación debido a las diferencias de densidad que resultan del gradiente de temperaturas que se establece en el mismo.

La convección es un proceso conceptual y matemáticamente más complejo que la conducción. La resolución de un problema completo de convección exige resolver, además de la ecuación de balance de la energía, las ecuaciones que determinan el movimiento del fluido (la de continuidad y la de cantidad de movimiento), lo que representa un alto grado de complejidad matemática. Esto obliga a introducir simplificaciones en el tratamiento del problema, entre las que destacan las asociadas al concepto de capa límite, que reduce la interacción del fluido con las superficies sólidas a una delgada película adyacente a la superficie. Pero aún así, el tratamiento matemático del término convectivo es difícil.

En la práctica, lo que interesa es la determinación del calor intercambiado entre el fluido y las paredes en contacto con él. Para ello, generalmente, se utiliza el enfoque empírico formulado por Newton, en el cual se establece que la pérdida de temperatura por unidad de tiempo de un objeto caliente es proporcional a la diferencia de temperaturas entre el objeto y el ambiente. Esta ley básica de Newton se representa mediante la Ec. 7.7,

$$\dot{Q}_{conv} = h \cdot A \cdot (T_s - T_f) \quad \text{Ec. 7.7}$$

donde  $\dot{Q}_{conv}$  es el flujo de calor intercambiado [W],  $h$  es el coeficiente de convección [W/(m<sup>2</sup>·K)],  $A$  el área transversal al flujo o área de contacto sólido-fluido [m<sup>2</sup>],  $T_s$  la temperatura de la pared [K] y  $T_f$  la del fluido [K] [3]. Es en el parámetro  $h$  donde está contenida toda la complejidad del problema convectivo.

A diferencia del coeficiente de conducción,  $k$ , el convectivo no es una propiedad del material sino que depende de la composición del fluido, la geometría de la superficie sólida y de las condiciones hidrodinámicas que rodean la pared. Por esta razón,  $h$  debe determinarse experimentalmente o mediante simulaciones por ordenador. A pesar de ello, siguen siendo necesarias ciertas simplificaciones durante el proceso de análisis adimensional para llevar a cabo su cuantificación [1]. Lo más habitual es definir el coeficiente convectivo a través del número adimensional de Nusselt ( $Nu$ ), el cual expresa la relación existente entre la convección y conducción, es decir, el grado de mejora de la transmisión de calor por el hecho de estar moviéndose el fluido. Matemáticamente puede escribirse como aparece en la Ec. 7.8, siendo  $L$  la longitud característica del canal.

$$Nu = \frac{h \cdot L}{k} \quad \text{Ec. 7.8}$$

La complejidad recae en la determinación del  $Nu$ , el cual se define mediante correlaciones empíricas o semiempíricas que involucran a otros números adimensionales que caracterizan al fluido y al medio que lo rodea, como el número de Reynolds ( $Re$ ) y el de Prandtl ( $Pr$ ) para la convección forzada, y el de Prandtl y el de Grashoff ( $Gr$ ) para problemas de convección natural. Especialmente en el caso de convección forzada, proceso en el cual se basan muchos de los sistemas de refrigeración existentes, el calor transmitido de acuerdo con este modelo, Ec. 7.7, debe corresponderse con cambio entálpico sufrido por el fluido refrigerante (agua o aire habitualmente) entre la entrada y salida de la pila, Ec. 7.9.

$$Q_{ref} = \dot{m}_{ref} \cdot Cp_{ref} \cdot (T_{ref,out} - T_{ref,in}) \quad \text{Ec. 7.9}$$

En la Tabla 7.2 se muestran algunos rangos de valores de los coeficientes convectivos que suelen emplearse para distintas situaciones.

Proceso	$h$ [W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Proceso	$h$ [W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
Convección natural en aire	3-20	Agua hirviendo en un tanque	2500-35000
Convección natural en agua	100-600	Agua hirviendo en tubería	5000-100000
Convección forzada en aire	10-100	Condensación de vapor	5000-25000
Convección forzada en agua	500-10000		

**Tabla 7.2 Valores aproximados del coeficiente de transferencia de calor por convección [1; 3]**

En los estudios de convección, los aspectos más importantes a tener en cuenta son el régimen del flujo (laminar o turbulento), las condiciones térmicas del contorno y la temperatura adecuada para la determinación de las propiedades del fluido.

**Radiación**

A diferencia de los procesos anteriores de transferencia de calor, la radiación es un fenómeno basado en el transporte de calor mediante ondas electromagnéticas que no necesitan un soporte material, aunque también pueden transmitirse dentro del material. En las pilas de tipo PEM la radiación no tiene una gran influencia, ya que las temperaturas de operación son bajas y próximas a la ambiente. A pesar de eso, Barbir [2] propone la Ec. 7.10 para el cálculo de la radiación emitida por una pila,

$$Q_{rad} = \sigma \cdot F_f \cdot A \cdot (T_s + T_{amb}) \cdot (T_s^2 + T_{amb}^2) \cdot (T_s - T_{amb}) \quad \text{Ec. 7.10}$$

donde  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzman [W/(m<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>)],  $F_f$  un factor de forma asociado a la pila,  $A$  el área de superficie expuesta al ambiente [m<sup>2</sup>],  $T_s$  la temperatura de la superficie de la pila [K], y  $T_{amb}$  la temperatura ambiente [K].



### 7.1.2. Métodos experimentales de estudio empleados en las pilas de combustible

Existen diferentes técnicas experimentales para la medida de la temperatura de un cuerpo o dispositivo. Algunas de ellas son puntuales, por lo que se necesitan diferentes puntos de medida para poder resolver mapas bi- o tridimensionales, mientras que otras pueden detectar las variaciones de este parámetro en un plano. A continuación se discuten algunas de las que se emplean en los estudios que se realizan en pilas de combustible.

#### **Termopares**

Estos dispositivos son, probablemente, el método más empleado para realizar medidas puntuales de la temperatura en las pilas. La colocación de termopares en las placas bipolares no entraña gran dificultad, ya que pueden ser integrados durante el propio diseño de placa [4; 5]. De esta forma es posible adquirir medidas de temperatura en tiempo real con la pila en funcionamiento. Sin embargo, la desventaja de este método radica en el diseño de los propios termopares para que puedan ser utilizados en medidas internas de los electrodos. Pese a las grandes dificultades que conlleva, tanto por el tamaño como por la naturaleza de los materiales, varios han sido los desarrollos realizados en este sentido. Se han conseguido microtermopares o sensores en láminas tan finos (16  $\mu\text{m}$ ) que pueden ser insertados para obtener medidas incluso en la propia membrana con materiales aislantes, de forma que no interfieran con el correcto funcionamiento de la pila [6].

Esta misma idea de introducir sensores en las partes internas de las pilas ha sido desarrollada por Herrera *et al.* [7], quienes han creado un sistema de medida interior para estudiar los modos de fallo más frecuentes (encharcamiento, deshidratación de la membrana e inanición) y posibles actuaciones para solventarlos. El sistema interno integrado se complementa con la introducción de termopares a través de las placas bipolares para obtener medidas puntuales en la membrana.

#### **Espectroscopia de absorción**

Inicialmente su utilización se restringía a medidas de la presión del vapor de agua. Sin embargo, la espectroscopia de absorción por diodo láser fue posteriormente modificada para poder obtener a su vez medidas de temperatura. Se trata también de una técnica no invasiva que aporta medidas durante el funcionamiento de la pila [8] pero exige acceso óptico.

#### **Termografía de infrarrojos**

La termografía infrarroja es una técnica que permite medir la temperatura de una superficie con precisión sin tener contacto con ella. Esto se consigue mediante detectores de radiación capaces de medir la energía emitida por los objetos en longitudes de onda comprendidas dentro del infrarrojo, y convertirla en valores de temperatura realizando las correcciones oportunas según la introducción a la cámara de parámetros como la emisividad del medio, la del propio material, la temperatura ambiente o la distancia hasta el objeto. Los valores de intensidad suelen convertirse

de acuerdo con una tabla de colores. Normalmente, los puntos con los valores más altos de temperatura aparecen en color blanco [9; 10], y los más fríos en la gama del azul.

En general, la temperatura de un cuerpo depende de los coeficientes de emisividad, transmisividad y reflectividad de la materia, de modo que cualquier objeto absorbe una parte de la energía que incide sobre él, refleja otra y, por último, emite su propia energía en forma de radiación electromagnética. Para temperaturas moderadas, el máximo del espectro de emisión se localiza en la banda infrarroja, la cual abarca longitudes de onda de 0.7 hasta 1000  $\mu\text{m}$ .

Las cámaras termográficas resultan ser un recurso muy útil para tener una medida directa de la temperatura superficial de los diferentes elementos de una pila y disponer de un mapa de temperaturas a lo largo de ella instantáneamente. Con estos mapas se pueden detectar celdas con un mal funcionamiento, que podrían causar el deterioro de la pila [11; 12]. Pero no solo se ha utilizado este método para realizar medidas en la superficie de las placas bipolares. También se han diseñado monoceldas específicas con el fin de determinar mapas de temperatura de las capas catalíticas [13], capas difusoras [14] o de la membrana [15]. En estos casos, las placas bipolares de estas monoceldas suelen estar fabricadas (parte de ellas o en su totalidad) de materiales transparentes a los rayos IR, como el seleniuro de zinc o el zafiro, de forma que puedan obtenerse medidas del interior.

La forma que presentan los mapas de temperatura generalmente se asocia a la que corresponde a la propia distribución de la densidad local de la corriente generada por la pila. En determinados casos, en dependencia de las condiciones de operación, existe una relación directa entre ellas, aunque no siempre es así [14]. Para la medida de ambos parámetros es frecuente el uso de placas bipolares o electrodos segmentados, que permiten recoger información en cada tramo de forma independiente. Para realizar una medida correcta, es necesario que no exista contacto entre los segmentos adyacentes [5].

En esta tesis se han combinado el uso de termopares y el de una cámara termográfica para la medida de la temperatura de las placas bipolares que conforman la pila.

### **7.1.3. Modelos de transmisión de calor en pilas**

Los modelos térmicos existentes en la literatura van asociados también a los procesos de gestión de agua. Esto pudo verse ya en la revisión bibliográfica realizada en el capítulo 4, donde los trabajos estudiados incorporaban conceptos térmicos, de modo que, en general, los modelos podían dividirse en isotermos y no isotermos.

#### ***Gestión de calor global. Stack, sistemas de refrigeración y balances de planta***

La distribución de temperaturas y flujos en el interior de la pila y a través de las celdas determina su funcionamiento general. Sin embargo, cuando aumenta el tamaño del sistema, es muy difícil

simular o modelar el comportamiento, porque hay que incorporar la interacción entre las celdas vecinas. Por eso, en muchos casos, los modelos térmicos tratan la pila como una unidad de proceso en la cual se caracteriza globalmente el funcionamiento electroquímico y las entradas y salidas de gases o líquidos. En estos casos, habitualmente se habla de que las temperaturas a determinar se reducen a la de operación, las temperaturas de entrada y salida de los gases reactantes y las del agente refrigerante. Adicionalmente, para completar los balances de planta, se añaden los balances energéticos correspondientes al sistema de refrigeración o de componentes auxiliares.

Amphlett *et al.* [16] fueron los primeros en desarrollar un modelo global de predicción de curvas V-I basándose en datos experimentales del funcionamiento de una pila comercial de 5 kW refrigerada por agua en celdas independientes. El modelo consistía en un balance de calor dinámico en el que se incluían los cambios entálpicos en las corrientes de entrada y salida y los fenómenos convectivos con el ambiente. Este balance se acoplaba al tratamiento electroquímico del sistema. Yu *et al.* [17] por su parte, desarrollaron un modelo dinámico e isotermo de gestión de calor en el que incorporaron la gestión agua, suponiéndola íntegramente líquida, para una pila comercial de 1 kW con refrigeración por aire. El modelo se basa en el conocimiento de las condiciones de alimentación de los gases y las características geométricas y físicas de la pila. Con el empleo del mismo se pueden predecir las variaciones en el funcionamiento del sistema (potencia, rendimiento y temperatura) ante perturbaciones operacionales como cambios de régimen o puestas en marcha, con el objetivo de estudiar posibles vías de mejora.

Algunos artículos se centran especialmente en el estudio de la eficiencia que poseen los sistemas de refrigeración. Este es el caso de Adzakpa *et al.* [18] en el que se caracteriza la influencia de un sistema de enfriamiento por aire en el funcionamiento de la pila. Para ello, desarrollaron un modelo térmico 3D en el que incluyeron los procesos de convección forzada con el aire, la convección natural con el ambiente y la generación térmica en el stack. Los resultados obtenidos evidenciaron la existencia de gradientes térmicos a través de los canales de aireación (5°C) y entre las celdas de la pila (8°C), observando puntos propensos a la desecación y otros al encharcamiento. Esto llevó a la conclusión de que el diseño del sistema de aireación debía de ser optimizado. Yu *et al.* [19] propusieron un balance de planta para una pila y sus componentes auxiliares de refrigeración (ventiladores, bombas de agua, canales de refrigeración, etc.). Para ello tomaron la pila como una caja negra de generación eléctrica y térmica y modelaron el funcionamiento de ventiladores, radiadores, bombas y condensadores, así como las condiciones de entrada y salida de los diferentes flujos, con el fin de optimizar sus parámetros de funcionamiento según las necesidades de la pila y sus algoritmos de control.

Sasmito *et al.* [20] se centran en el estudio de la influencia que tiene el ventilador en el funcionamiento de una pila de cátodo abierto con refrigeración forzada por aire. Para ello desarrollaron un modelo que integra los parámetros másicos, térmicos y electroquímicos de la

pila, el ambiente y el propio ventilador considerando flujo bifásico en el interior de la misma. Los resultados demostraron que existe una gran dependencia entre las condiciones de operación, las dimensiones del canal y la potencia del ventilador, debido tanto a los gradientes térmicos y de presión que se forman como a la cantidad de aire suministrado. Conforme aumenta la profundidad del canal, disminuye la pérdida de carga, aumentando los flujos de aire aportados por el ventilador trabajando en el mismo régimen. Esto proporciona un mejor control térmico.

Estos resultados evidencian el hecho de que se debe prestar especial atención a la optimización de la temperatura de la pila, es decir, que la cantidad de calor extraído sea la correcta. Esto es posible ajustando correctamente la geometría de los canales de la zona catódica con el régimen de funcionamiento del ventilador. Esta influencia de la geometría de canales también se observa en los estudios realizados para las pilas de tipo "air-breathing". Se ha demostrado que para este tipo de configuraciones se consiguen mejores rendimientos conforme se aumentan la profundidad y ancho del canal y se reduce la longitud total, aunque incrementos en la anchura de canal se asocian con aumento en la resistencia de contacto eléctrico [21].

Pero las pilas no se encuentran aisladas, por lo que los estudios que incorporan un balance de planta en los que se integra el resto de equipos auxiliares son cada vez más frecuentes. Con el objeto de optimizar y aprovechar los flujos energéticos, se han desarrollado procesos de recuperación del hidrógeno no reaccionado y/o del aprovechamiento del calor y del agua en otros equipos del sistema como pueden ser los humidificadores [22; 23].

### **Gradientes de temperatura internos**

Los gradientes de temperatura tienen una gran importancia en el modelado de pilas, ya que influyen notablemente en los procesos de transporte de agua en el interior de la pila, y en los procesos convectivos [24]. En esta línea, Shan *et al.* [25] postularon un modelo multicapa en el que se estudiaba la influencia de la temperatura sobre el rendimiento de la pila y las variaciones existentes entre capa y capa en función de la densidad de corriente. De esta forma determinaron que conforme aumenta la intensidad de corriente generada, las diferencias de temperatura entre capas consecutivas aumentan. Además, estudiaron los periodos transitorios donde se observaba cómo las temperaturas de todas las capas tendían a la temperatura impuesta por el sistema de gestión térmica integrado.

Zong *et al.* [26] crearon un modelo térmico 1D no isotermo y no isobárico teniendo en cuenta los cambios de fase y procesos internos de generación de calor. A partir de las simulaciones realizadas, pudieron analizar el transporte de agua a través de la membrana y el efecto de los cambios de fase y variaciones de presión en los canales, y así determinar cuáles eran las mejores condiciones operacionales para el fluido refrigerante. También se han realizado estudios sobre la influencia de la humedad en la alimentación en la distribución de temperaturas. Weber *et al.* [27] observaron cómo con alimentaciones saturadas era necesario implementar

condiciones no isotermas en el modelo 1D que habían desarrollado. Detectaron que, aunque se tratase de electrodos muy finos, se observaban gradientes térmicos importantes. Asimismo, demostraron que la temperatura óptima de una pila trabajando a 1 bar estaba en torno a los 65°C, incrementándose el valor al aumentar la presión o descender la saturación de los reactantes.

Por otro lado, Hakenjos *et al.* [14] determinaron que existe una relación biunívoca entre los mapas de temperatura y los de densidad de corriente. Para altos caudales de gases reactantes no se observó la existencia de agua líquida, y se constató que existía una relación directa entre la temperatura local y la densidad de corriente. Sin embargo, se observó que las zonas en donde existían encharcamientos tenían temperaturas altas pero bajas densidades de corriente eléctrica. Las bajas densidades de corrientes se deben al bloqueo del paso de gases hacia los centros activos con lo que se impide la reacción, mientras que las altas temperaturas se atribuyeron a la energía liberada en la condensación del agua.

Un aspecto a tener en cuenta es que muchos de estos modelos requieren una alta discretización espacial, por lo que las formulaciones matemáticas adquieren gran complejidad y la solución del problema un elevado coste computacional. Por eso, Falcão *et al.* [28] han trabajado en un modelo reducido 1D que permite obtener resultados bastante realistas en tiempo real sobre las temperaturas y concentraciones de las especies a lo largo de las celdas, así como el contenido en agua de la membrana, en función de las condiciones de operación, entrada de los reactantes y las características físicas de la pila. El modelo se basa en varias simplificaciones. Las más importantes son que los fluidos en los canales experimentan un comportamiento de reactor continuo de mezcla perfecta, las reacciones son homogéneas en las capas catalíticas, el agua se encuentra en forma de vapor, y se desprecian los gradientes de presión y el efecto Joule en las celdas. Se considera además que el calor generado es evacuado tanto por los gases en exceso como por convección natural con el exterior.

## 7.2. MODELO SIMPLIFICADO PARA LA GESTIÓN TÉRMICA

Tal y como se ha mostrado en la revisión bibliográfica anterior, en la literatura existe una amplia diversidad de modelos matemáticos que caracterizan el cálculo térmico junto con la generación y gestión del agua detalladamente. Sin embargo, los modelos más completos tienen la desventaja de que requieren equipos con alta capacidad de cálculo y largos tiempos de procesamiento.

El modelo 1D que se presenta a continuación se ha desarrollado para proporcionar una herramienta sencilla y útil que permita estimar durante la fase de diseño de las pilas los principales requerimientos asociados a los sistemas de refrigeración de cátodo abierto, entre ellos, el caudal de aire necesario para mantener las condiciones de operación deseadas. Con el mismo también se puede estudiar la influencia de algunos parámetros de diseño en el

funcionamiento electroquímico global de la pila. Para ello, se considera que la pila de combustible es un sistema que genera calor internamente, y que se desea mantener a una temperatura constante mediante la circulación de una corriente de aire que elimine el calor sobrante.

Se han supuesto varias simplificaciones para la formulación del modelo:

- La generación de agua en el cátodo se considera en fase vapor, ya que en las pilas de cátodo abierto, al aportarse flujos de aire muy altos en relación con la cantidad de agua generada, la presión de vapor calculada para este tipo de corrientes es menor que la presión de saturación del agua en esas mismas condiciones de salida.
- Las especies gaseosas se rigen por las leyes de gas ideal.
- Únicamente se consideran estados estacionarios de operación.
- No se consideran las pérdidas de tensión debidas a efectos de concentración, ya que en las zonas óptimas de trabajo su valor es despreciable.
- La temperatura de salida de los gases para el ánodo y el cátodo es la misma.
- La temperatura de pared de la pila se mantiene uniforme a lo largo de todas las celdas.

### 7.2.1. Sub-modelo electroquímico

Este bloque engloba las Ecs. 7.11 a 7.14 referentes al cálculo de la tensión real de la pila para las condiciones de trabajo, basadas en los aspectos descritos en el capítulo 2. En él se incluyen como pérdidas electroquímicas únicamente los procesos de activación ( $V_{act}$ ) y las resistencias óhmicas internas ( $V_{ohm}$ ), despreciando los efectos de crossover o de pérdidas por corrientes internas.

$$V_{celda} = E_r - V_{act} - V_{ohm} \quad \text{Ec. 7.11}$$

$$E_r = 1.229 - 0.85E^{-3} \cdot (T_{pared} - 298.15) + 4.3085E^{-5} \cdot T_{pared} \cdot \ln \left( \frac{a_{H_2,an} \cdot a_{O_2,cat}^{0.5}}{a_{H_2O,cat}} \right) \quad \text{Ec. 7.12}$$

$$V_{act} = \frac{R \cdot T_{pared}}{\alpha \cdot F} \ln \frac{i}{i_o} \quad \text{Ec. 7.13}$$

$$V_{ohm} = I \cdot \frac{\delta_m}{k_m} \quad \text{Ec. 7.14}$$

Donde  $F$  es la constante de Faraday,  $T_{pared}$  la temperatura de pared de la pila,  $R$  la constante de gases ideales,  $\alpha$  el coeficiente de transferencia,  $k_m$  y  $\delta_m$  la conductividad y espesor de la membrana, respectivamente, que se supondrán constantes (10 S/m y  $127 \cdot 10^{-6}$  m en el caso del Nafion 115),  $i$  la densidad de corriente,  $i_o$  la densidad de corriente de intercambio, y  $a_{H_2,an}$ ,  $a_{O_2,cat}$  y  $a_{H_2O,cat}$  las actividades termoquímicas asociadas al hidrógeno en el ánodo y al oxígeno y al agua en el cátodo.

En el caso de gases,  $a_i = P_i/P^0$ , siendo  $P_i$  la presión parcial del gas y  $P^0$  la presión de referencia (1 atm). Para el caso de vapor de agua donde la presión parcial del vapor es inferior a la presión de saturación, se considera ésta última como la presión de referencia para el cálculo de la actividad,  $a_{vapor} = P_v/P_{sat}$ . Sin embargo, normalmente se considera que la actividad es 1 en la región molecular del electrodo donde se produce la generación de agua. Se trata de una aproximación razonable, ya que todo el agua generada se produce siempre en la superficie catalítica donde la actividad es 1 y, además, la reacción no se ve limitada por la concentración del agua en la superficie [29].

Al igual que ya se hizo con anterioridad, la producción eléctrica de una pila,  $W$ , se calcula en función del número de celdas de la pila,  $N_{cel}$ , y la intensidad de corriente total,  $I$ , la cual a su vez depende de la densidad de corriente,  $i$ , y el área activa de la pila,  $A_{act}$ , como se muestra en las Ecs. 7.15, 7.16 y 7.17.

$$W = V \cdot I \quad \text{Ec. 7.15}$$

$$V = V_{cel} \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.16}$$

$$I = i \cdot A_{act} \quad \text{Ec. 7.17}$$

### 7.2.2. Sub-modelo másico

El flujo másico de los gases secos a la entrada y salida de la pila se calcula en función de la intensidad de corriente de la pila y del número de celdas,  $N_{cel}$ , que determinan el gas necesario para la reacción completa, y del parámetro  $\lambda_i$  que incluye el exceso de gas introducido y en el que el subíndice  $i$  se refiere al tipo de gas. El proceso obedece a las siguientes ecuaciones,

$$\dot{m}_{H_2,in} = \lambda_{H_2} \cdot \frac{PM_{H_2}}{2 \cdot F} \cdot I \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.18}$$

$$\dot{m}_{O_2,in} = \lambda_{O_2} \cdot \frac{PM_{O_2}}{4 \cdot F} \cdot I \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.19}$$

$$\dot{m}_{aire,in} = \frac{\lambda_{O_2}}{r_{O_2,in}} \cdot \frac{PM_{aire}}{4 \cdot F} \cdot I \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.20}$$

$$\dot{m}_{N_2,in} = \lambda_{O_2} \cdot \frac{(1 - r_{O_2,in})}{r_{O_2,in}} \cdot \frac{PM_{N_2}}{4 \cdot F} \cdot I \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.21}$$

$$\dot{m}_{H_2,out} = (\lambda_{H_2} - 1) \cdot \frac{PM_{H_2}}{2 \cdot F} \cdot I \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.22}$$

$$\dot{m}_{O_2,out} = (\lambda_{O_2} - 1) \cdot \frac{PM_{O_2}}{4 \cdot F} \cdot I \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.23}$$

$$\dot{m}_{N_2,out} = \dot{m}_{N_2,in} \quad \text{Ec. 7.24}$$

$$\dot{m}_{aire,out} = \dot{m}_{N_2,out} + \dot{m}_{O_2,out} \quad \text{Ec. 7.25}$$

En el caso del balance específico del agua, es necesario tener en cuenta el agua generada por reacción, la que arrastran los gases reactantes producto de la humidificación, y la transferida a través de la membrana entre ánodo y cátodo. Si los gases se encuentran humidificados a la entrada, la cantidad de agua presente en cada corriente,  $j$ , se calcula a partir de las condiciones de humedad relativa,  $\varphi_j$ , existentes, siendo  $X_{s,j}$  la fracción másica de humedad en la corriente,  $P_{vs,j}$  la presión de saturación a la temperatura de la corriente,  $\dot{m}_j$  el flujo másico de gas seco y  $P_j$  la presión total, utilizando las Ecs. 7.26 y 7.27.

$$\dot{m}_{H_2Ohumid,j} = x_{s,j} \cdot \dot{m}_j \quad \text{Ec. 7.26}$$

$$X_{s,j} = \frac{PM_{H_2O}}{PM_j} \cdot \varphi_j \cdot \left( \frac{P_{vs,j}}{P_j - \varphi_j \cdot P_{vs,j}} \right) \quad \text{Ec. 7.27}$$

Por otro lado, el agua generada por reacción química en el cátodo puede determinarse en función de la generación de corriente eléctrica y el número de celdas.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{PM_{H_2O}}{2 \cdot F} \cdot I \cdot N_{cel} \quad \text{Ec. 7.28}$$

Como puede observarse, para simplificar el modelo no se han considerado los fenómenos de arrastre electroosmótico, “back-diffusion” o de permeabilidad a través de la membrana polimérica, ya que experimentalmente se ha comprobado que estas tasas son muy pequeñas. En concreto, este análisis se ha aplicado a una pila comercial de cátodo abierto de 2 kW, la cual se ha mantenido operando durante 112.5 min sin humidificación con una presión de entrada del  $H_2$  de 0.25 bar. Según la Ec. 7.28, durante el funcionamiento en este régimen de trabajo, la pila debe generar 1995 g de agua en el cátodo y sólo han sido recogidos a la salida del ánodo 0.24 g, lo que representa que únicamente el 0.012% del agua producida en el cátodo es transportada hacia el ánodo por estos procesos en casi dos horas de operación.

### 7.2.3. Sub-modelo térmico

En el balance global de energía (Ec. 7.29) se debe tener en cuenta la energía de los gases reactantes a la entrada de la pila ( $\dot{Q}_{i,in}$ ), la entalpía de los gases que no reaccionan (excedentes) y del agua generada que la abandonan ( $\dot{Q}_{i,out}$ ), la electricidad producida ( $W$ ), el calor disipado al exterior por convección natural ( $\dot{Q}_{dis}$ ) y el calor extraído por refrigeración ( $\dot{Q}$ ). En el caso de pilas de cátodo abierto,  $\dot{Q}$  aparece implícito en el balance entálpico entre el aire de entrada y de salida a la pila.

$$\sum_i \dot{Q}_{in} = \sum_i \dot{Q}_{out} + W_{el} + \dot{Q}_{dis} + (\dot{Q}) \quad \text{Ec. 7.29}$$

Siendo



$$\dot{Q}_i = \dot{m}_i \cdot (H_{f,i}^0 + H_i) \quad i = \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2 \quad \text{Ec. 7.30}$$

El calor disipado con el exterior,  $Q_{dis}$ , se calcula a partir de la Ec. 7.31 de convección natural con el medio,

$$\dot{Q}_{dis} = \frac{T_{pared} - T_{amb}}{R_{th}} \quad \text{Ec. 7.31}$$

donde la resistencia térmica,  $R_{th}$ , se define a partir de las resistencias convectivas  $R_C$  y de radiación,  $R_R$ , siendo  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzman,  $F$  es un factor de forma y  $A_S$  el área expuesta al exterior, la cual depende implícitamente del tamaño de placa (Ecs. 7.32 a 7.34).

$$R_{th} = \frac{1}{\frac{1}{R_C} + \frac{1}{R_R}} \quad \text{Ec. 7.32}$$

$$R_C = \frac{1}{h_{conv,nat} \cdot A_S} \quad \text{Ec. 7.33}$$

$$R_R = \frac{1}{\sigma \cdot F \cdot A_S \cdot (T_{pared} - T_{amb}) \cdot (T_{pared}^2 + T_{amb}^2)} \quad \text{Ec. 7.34}$$

Por otro lado, el coeficiente de transferencia de calor  $h_{conv,nat}$  depende del número de Nusselt,  $Nu_L$ , la longitud característica  $L_{car}$  (en este caso la longitud de los canales), y del coeficiente de conductividad térmica del aire,  $k_{aire}$ , como puede verse en la Ec. 7.35.

$$h_{conv.nat} = \frac{k_{aire}}{L_{car}} \cdot Nu_L \quad \text{Ec. 7.35}$$

En el caso de placas verticales y convección natural, el  $Nu$  es una función empírica de los números de Prandtl,  $Pr$ , y de Rayleigh,  $Ra_L$ , considerando que  $g$  es la gravedad,  $\beta$  el coeficiente de expansión térmica,  $\nu_{aire}$  la viscosidad cinemática y  $\alpha_{t,aire}$  la difusividad térmica del aire (Ecs. 7.36 a 7.38).

$$Nu_L = \left[ 0.825 + \frac{0.387 \cdot Ra_L^{1/6}}{\left[ 1 + \left( \frac{0.5}{Pr} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right]^2 \quad \text{Ec. 7.36}$$

$$Pr = \frac{\nu_{aire}}{\alpha_{t,aire}} \quad \text{Ec. 7.37}$$

$$Ra_L = \frac{g \cdot \beta \cdot (T_{pared} - T_{amb}) \cdot L_{car}^3}{\nu_{aire} \cdot \alpha_{t,aire}} \quad \text{Ec. 7.38}$$

Junto al balance de energía global del sistema, deben cumplirse paralelamente los balances específicos de transferencia de calor por convección forzada en el interior de la pila. Por ejemplo, en el caso de una pila de cátodo abierto, el aire que circula a través de los canales catódicos está en contacto a través de un lado con el electrodo y en los tres restantes con la placa bipolar, como puede verse en la Figura 7.2. En este caso, se produce una transmisión de calor por convección forzada a través de cada una de las caras de los canales,  $A_{MEA\text{-aire}}$  y  $A_{placa\text{-aire}}$ , la cual se define a partir de las Ecs. 7.39 a 7.41.

$$\dot{Q}_{TC} = \dot{Q}_{MEA\text{-aire}} + \dot{Q}_{placa\text{-aire}} \quad \text{Ec. 7.39}$$

$$\dot{Q}_{MEA\text{-aire}} = h_{MEA\text{-aire}} \cdot A_{MEA\text{-aire}} \cdot \Delta T_{log} \quad \text{Ec. 7.40}$$

$$\dot{Q}_{placa\text{-aire}} = h_{placa\text{-aire}} \cdot A_{placa\text{-aire}} \cdot \Delta T_{log} \quad \text{Ec. 7.41}$$

La media logarítmica de temperaturas,  $\Delta T_{log}$ , se define como,

$$\Delta T_{log} = \frac{\Delta T_{entrada} - \Delta T_{salida}}{\frac{\Delta T_{entrada}}{\Delta T_{salida}}} \quad \text{Ec. 7.42}$$

siendo

$$\Delta T_{entrada} = T_{pared} - T_{catodo,in} \quad \Delta T_{salida} = T_{pared} - T_{catodo,out} \quad \text{Ec. 7.43}$$

En estos casos, los coeficientes convectivos incluyen no sólo el valor asociado con la convección del aire, sino también factores que hacen referencia a la conducción a través de los materiales que les preceden mediante las expresiones de las Ecs. 7.44 y 7.45,

$$h_{MEA\text{-aire}} = \frac{1}{\frac{1}{h_c} + \frac{\delta_{GDL}}{k_{GDL}}} \quad \text{Ec. 7.44}$$

$$h_{placa\text{-aire}} = \frac{1}{\frac{1}{h_c} + \frac{\delta_{GDL}}{k_{GDL}} + \frac{\delta_{placa}}{k_{placa}}} \quad \text{Ec. 7.45}$$

donde  $\delta_i$  es el espesor de los diferentes elementos. El coeficiente de convección del aire,  $h_c$ , se calcula a partir del número de Nusselt. Para el cálculo del número de Nusselt en este caso, se ha utilizado una correlación adecuada para la geometría de la placa del caso de estudio. Esta correlación es válida para  $Re > 10$  y  $L/d > 10$ ,

$$h_c = Nu \cdot \frac{k_{aire}}{D_h} \quad \text{Ec. 7.46}$$

$$Nu = 1.4 \cdot \left( Re \cdot \frac{D_h}{L_{canal}} \right)^{0.4} \cdot Pr^{0.33} \quad \text{Ec. 7.47}$$

$$Re = \frac{\rho_{aire} \cdot u_{aire} \cdot D_h}{\mu_{aire}} \quad \text{Ec. 7.48}$$

donde  $k_{aire}$  es la conductividad térmica del fluido, en este caso aire,  $D_h$ , como en capítulos anteriores, es el diámetro hidráulico de los canales, y  $k_{GDL}$  el coeficiente de conductividad térmica del material del que está fabricada la capa difusora. A su vez, debe cumplirse que la cantidad de calor transferida a todos los de canales del cátodo, sea igual al cambio entálpico del aire que actúa como agente refrigerante (Ec. 7.49). Esta condición es la que permite cerrar el balance minimizando el error de salida mostrado en la Ec. 7.50.

$$\dot{Q}_{ref} = (\dot{m}_{aire,out} - \dot{m}_{O_2,out}) \cdot C_{p_{aire}} \cdot (T_{catodo,out} - T_{catodo,in}) \quad \text{Ec. 7.49}$$

$$Error = 100 \cdot \left| \frac{\dot{Q}_{TC} \cdot N_{canales} \cdot N_{cel} - \dot{Q}_{ref}}{\dot{Q}_{ref}} \right| \quad \text{Ec. 7.50}$$

### 7.2.4. Validación experimental del modelo

Para llevar a cabo la validación experimental del modelo de calor antes descrito, se han comparado sus predicciones con medidas experimentales realizadas en una pila de combustible comercial de cátodo abierto de 2 kW de potencia fabricada por *Horizon Fuel Cell Technologies*, modelo *H-2000*. Esta pila cuenta con un total de 72 celdas, y sus principales características de diseño se muestran en la Tabla 7.3. El sistema de refrigeración está compuesto por seis ventiladores axiales, que al igual que el resto de la pila, se autorregulan con una tarjeta de control integrada en el sistema.

PLACAS BIPOLARES			GEOMETRÍA DE CANAL		
Material	Grafito		Nº canales	195	<i>Por placa</i>
Espesor	3	<i>[mm]</i>	Prof.	1.7	<i>[mm]</i>
Lado 1	55	<i>[mm]</i>	Ancho	1	<i>[mm]</i>
Lado 2	394	<i>[mm]</i>	Longitud	55	<i>[mm]</i>
Nº placas	73				

**Tabla 7.3 Características geométricas de la pila H-2000 de Horizon Fuel Cell Tech**

Los ensayos se han realizado con el banco de ensayos dual descrito en el capítulo 3. Se ha operado la pila en diferentes regímenes y se han tomado medidas de las distintas variables de operación que influyen en el proceso. En la Tabla 7.4 se recogen los valores de los principales parámetros medidos y que han sido empleados para la validación del modelo.

Debido a que se desconoce el tipo de ventilador y su punto de funcionamiento respecto a la curva de diseño, no es posible conocer directamente el caudal de aire desplazado a partir de los datos del fabricante. Por eso, este parámetro se ha obtenido experimentalmente. Para ello, se ha canalizado el aire movido por los ventiladores a la salida de la pila hasta un tubo de PVC, en el

cual se ha colocado un tubo de Pitot. Con la ayuda de este instrumento se han tomado medidas de presión haciendo un barrido en toda la sección transversal del tubo, con el objetivo de determinar el perfil de velocidades para cada una de las condiciones de operación. Posteriormente, aplicando el método de integración por trapecios, se ha calculado el caudal correspondiente a cada uno de los puntos de trabajo. Además, se han realizado medidas de temperatura mediante termopares emplazados en diferentes puntos de las placas bipolares. En la Figura 7.3 pueden verse dos imágenes referentes a la instalación experimental que se ha construido para la medida del caudal, así como al posicionamiento de los termopares en la pila.

V [V]	I [A]	v <sub>H2,in</sub> [l/min]	T <sub>pared</sub> [K]	P <sub>an,in</sub> [bar abs]	T <sub>cat,in</sub> [K]	T <sub>an,in</sub> [K]	HR <sub>aire,in</sub>	m <sub>aire,out</sub> [g/s]
50.5	10	6.71	301.3	1.56	296.2	296.3	0.36	91.19
48.8	15	9.12	304.3	1.53	296.4	296.3	0.36	91.08
47	20	12.35	306.9	1.51	296.6	296.2	0.36	90.61
45.5	25	14.63	309.9	1.49	296.8	296.2	0.36	90.34
44.1	27.5	15.86	311.3	1.48	296.9	296.4	0.36	90.06
42.8	30	16.81	313	1.46	297	296.6	0.36	90.11

Tabla 7.4 Parámetros de ensayo de la pila H-2000 de Horizon Fuel Cell Tech

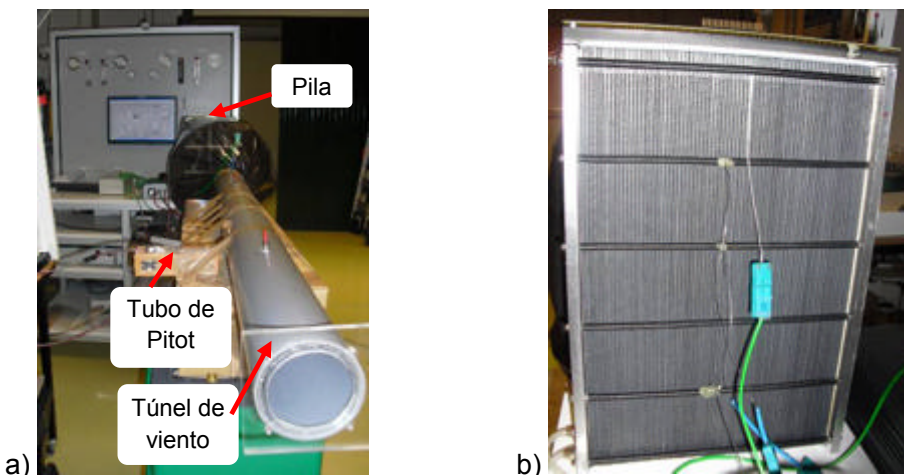


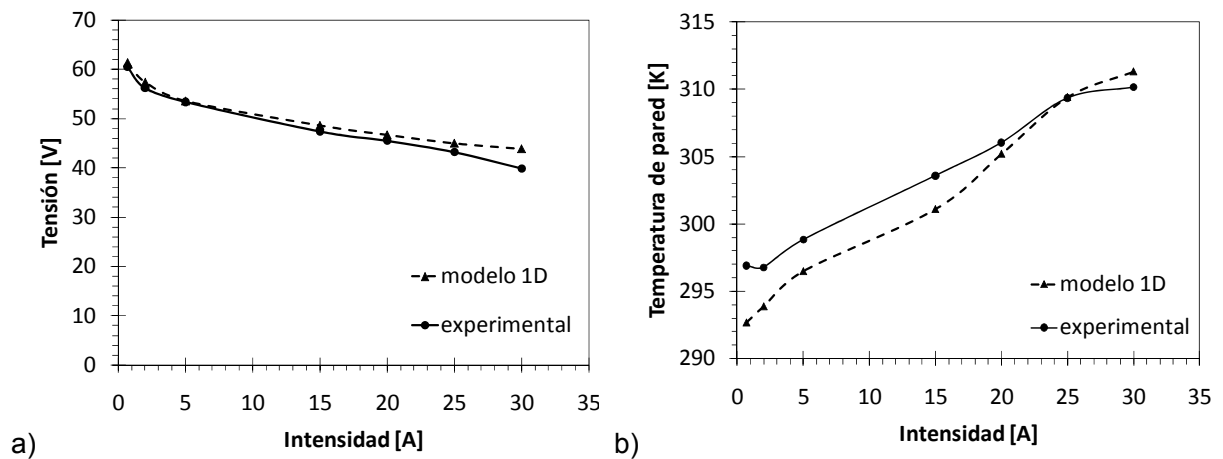
Figura 7.3 Montaje experimental de la pila H-2000. a) Sistema de medición del caudal de ventilación y b) Colocación de los termopares para las medidas de temperatura superficial

Al resolver cada uno de estos casos con el modelo anteriormente citado (Tabla 7.5), es posible determinar el parámetro de densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ , y la temperatura de salida de los gases correspondiente. Se ha observado que la temperatura de los gases y la de pared difieren aproximadamente en 1°C. Por otro lado, el parámetro  $i_0$  tiene un valor medio de 0.002 mA/cm<sup>2</sup>, totalmente razonable para este tipo de dispositivos como puede verse en literatura [30; 31], donde se describen rangos comprendidos entre 10<sup>-5</sup> y 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>.

I [A]	$i_o$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	T <sub>pared</sub> [K]	T <sub>gases,out</sub> [K]	$\Delta T_{\text{pared-gas,out}}$ [K]	Error [%]
10	2.229E <sup>-03</sup>	301.3	300.4	0.9	34.27
15	2.487E <sup>-03</sup>	304.3	303.0	1.3	30.97
20	2.365E <sup>-03</sup>	306.9	305.8	1.1	5.30
25	2.341E <sup>-03</sup>	309.9	308.7	1.2	1.95
27.5	1.930E <sup>-03</sup>	311.3	310.4	0.9	16.76
30	1.652E <sup>-03</sup>	313.0	312.2	0.8	20.85

**Tabla 7.5 Desviación obtenida en el modelo teórico utilizando los datos experimentales**

En ensayos posteriores, se ha mantenido la buena repetitividad de resultados entre los datos ensayados y los aportados con el modelo ajustado a las condiciones de operación de la pila. Un ejemplo puede verse en la Figura 7.4, donde se muestra la comparativa de las curvas de polarización, así como las de temperatura de pared (medidas y calculadas) utilizando como parámetro de entrada el caudal de aire medido experimentalmente. Se observa cómo las curvas de polarización se ajustan muy bien para intensidades por debajo de 25 A, punto a partir del cual, la curva experimental cae. Este comportamiento, probablemente debido a fenómenos de transferencia de masa, no es bien reproducido por el modelo simplificado. Por otro lado, se observa que los valores de las temperaturas de pared se aproximan conforme aumenta la intensidad de corriente, aunque las diferencias son menores de 4°C en todo el rango.



**Figura 7.4 Comparación de los resultados obtenidos por el modelo teórico con valores experimentales: a) Curva de polarización y b) Temperatura de pared**

A pesar de que durante la validación del modelo se ha utilizado el caudal de aire como un parámetro de entrada y la temperatura de pared de salida, en la práctica el objetivo del modelo es el opuesto, calcular el caudal de aire necesario para mantener una temperatura de diseño con las condiciones dadas. Este es, en efecto, el procedimiento que se sigue cuando se tiene que seleccionar el sistema de ventiladores para una pila específica, tal y como se realiza en el apartado siguiente para el prototipo de pila de 2 kW diseñada en el capítulo anterior.

### 7.3. SELECCIÓN DEL SISTEMA DE VENTILACIÓN PARA LA PILA DE 2 KW DE CÁTODO ABIERTO

Como ya se ha dicho, estos prototipos de cátodo abierto utilizan como sistema de refrigeración ventiladores axiales comerciales. Para su correcta selección, una vez conocido el caudal de aire necesario para mantener la temperatura de operación de la pila en el rango adecuado, se debe calcular la pérdida de carga que provoca la circulación de ese flujo de aire a través de los canales de refrigeración. Posteriormente, con el valor de la pérdida de carga y el flujo de aire necesario se selecciona el sistema de ventiladores. Para ello, se debe calcular la curva de operación de la pila e interseccionarla con la curva de funcionamiento del ventilador, o la equivalente del grupo de ventiladores acoplados en paralelo, determinando el punto de operación de forma que se cumplan los requerimientos de caudal.

Por tanto, inicialmente es necesario conocer cuáles son las necesidades de refrigeración que va a tener el dispositivo en cada momento para, posteriormente, poder diseñar la estrategia de refrigeración óptima.

#### 7.3.1. Cálculo del flujo de aire de refrigeración

Para este cálculo, se ha utilizado el modelo térmico presentado en el apartado anterior. Para simplificar, únicamente se van a mostrar en la Tabla 7.6 los resultados obtenidos para el caudal de aire y potencia de la pila en función de la intensidad de corriente estableciendo el balance para mantener una temperatura de pared de 45°C. Este valor de temperatura se ha seleccionado tomando como referencia la pila comercial de 2 kW de *Horizon Fuel Cells Technologies*, al igual que los valores medidos de  $i_0$  en los experimentos realizados con ella.

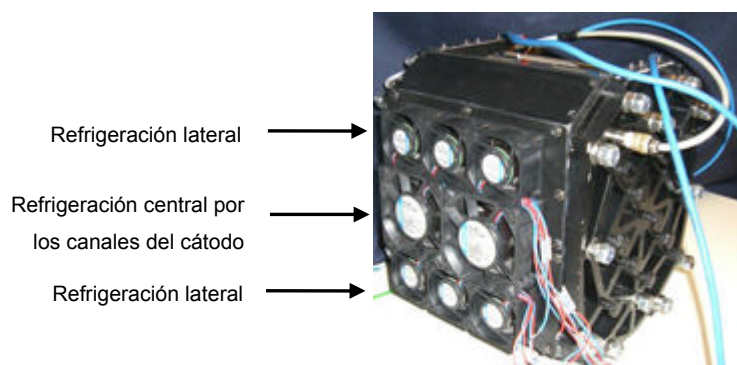
I [A]	V [V]	W [W]	Q <sub>dis</sub> [W]	T <sub>gases.out</sub> [K]	m <sub>aire.in</sub> [g/s]	q <sub>aire, in</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]
5	41.66	208.3	27.92	318.1	6.851	19.11
10	39.38	393.8	27.92	317.9	16.41	45.76
15	38.04	570.6	27.92	317.4	27.06	75.45
20	37.09	741.8	27.92	316.6	38.99	108.7
30	35.75	1072	27.92	315	67.33	187.8
40	34.8	1392	27.92	313.4	102.6	286
50	34.05	1703	27.92	311.8	145.8	406.5
60	33.45	2007	27.92	310.5	198	552.3
64	33.23	2127	27.92	310	221.7	618.4

Tabla 7.6 Necesidades de refrigeración del prototipo de 2 kW en función de la densidad de corriente

Como puede verse, para las características de diseño consideradas en el capítulo anterior, la pila debe producir una corriente de unos 60 A para la potencia nominal de 2 kW. Así, es necesario disponer de un sistema de ventiladores que garanticen un flujo másico de aire en torno a los 222 g/s, o lo que es lo mismo, un flujo volumétrico de unos 620 Nm<sup>3</sup>/h, aproximadamente.

### 7.3.2. Selección del sistema de ventiladores para el prototipo de 2 kW diseñado

De acuerdo con los valores obtenidos con los cálculos anteriores para el caudal de aire necesario y la pérdida de carga inherente a la geometría de canales, no se ha podido encontrar un ventilador único que cumpliera con ambos requisitos y que, además, tuviese un consumo eléctrico que no comprometiera la eficiencia global de la pila. Ni siquiera ha sido posible encontrar una solución proponiendo un sistema de ventiladores estableciendo como condición que todo el flujo de aire pasase a través de los canales.



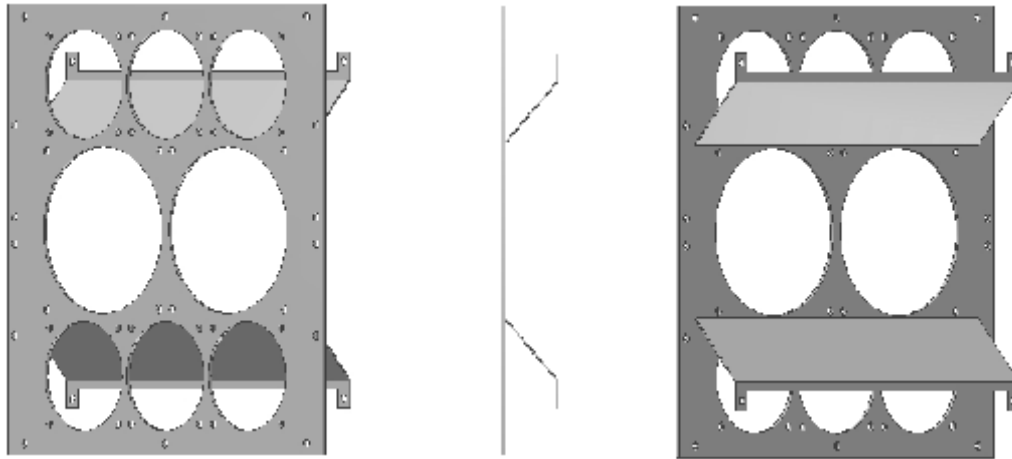
**Figura 7.5 Colocación relativa de los ventiladores 3214JH y 614JH en la pila de 2 kW**

Por tanto, este diseño tiene la peculiaridad de que, para garantizar la refrigeración adecuada, propone dividir el sistema en dos (o tres según se analice) zonas independientes. Estas son: la zona central formada por los canales de flujo de la geometría de los cátodos, y las dos laterales en las que el aire circula únicamente para controlar el valor de temperatura del dispositivo. En la Figura 7.5 puede verse la colocación final de los ventiladores respecto de la pila. Con todos estos condicionantes, se ha seleccionado una combinación de dos tipos diferentes de ventiladores, el modelo 614JH y el modelo 3214JH, ambos de la empresa *Embpapst*. En la Tabla 7.7 pueden verse algunas de las principales características de cada uno de estos modelos.

	Unidades	614JH	3214JH
Voltaje nominal	[V]	24	24
Velocidad de giro nominal	[rpm]	11700	13000
Potencia de entrada	[W]	8	50
Caudal máximo	[Nm <sup>3</sup> /h]	80	290
Ruido	dB(A)	53	73
Dimensiones	[mm]	60x60x32	92x92x38

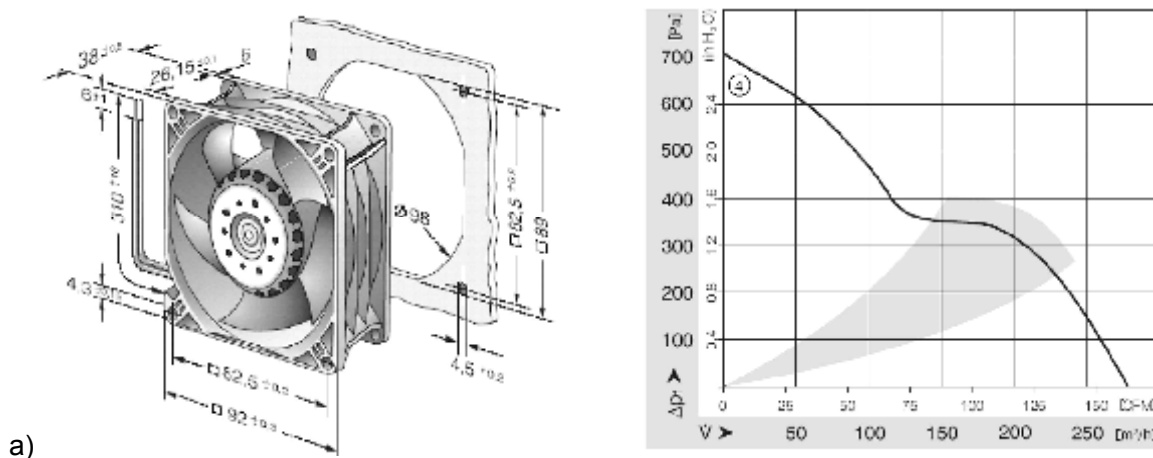
**Tabla 7.7 Principales características de los ventiladores 614JH y 3214JH usados en la pila de 2 kW**

Como se puede ver en la Figura 7.5, se han colocado 2 ventiladores en paralelo del modelo 3214JH para inducir el flujo de aire a través de los canales centrales, mientras que cada una de las áreas laterales se ha refrigerado con 3 ventiladores del tipo 614JH también en paralelo. Todo el sistema de ventiladores se ha colocado sobre un soporte único que incorpora unos tabiques para aislar la zona central de las laterales, el cual se muestra en la Figura 7.6.



**Figura 7.6 Soporte del sistema de ventiladores empleados en la pila de 2 kW diseñada**

Una vez que se han tomado estas decisiones, ha sido posible determinar el punto de operación óptimo del sistema pila-ventiladores. Para ello, se vuelve a calcular la pérdida de carga para cada zona (dependiendo del régimen de carga impuesto). Conviene recordar que, como las pilas son dispositivos electroquímicos que trabajan a un régimen de demanda variable, los ventiladores deben tener un amplio rango de regulación. Por eso, se han calculado las curvas de funcionamiento tanto a régimen nominal como para otras velocidades de giro mediante la teoría de ventiladores. Con ellas, y con los valores de pérdida de carga en función del caudal para cada sección, se ha obtenido el punto de operación para cada sistema de ventiladores. Las curvas de funcionamiento de ambos ventiladores se muestran en la Figura 7.7.





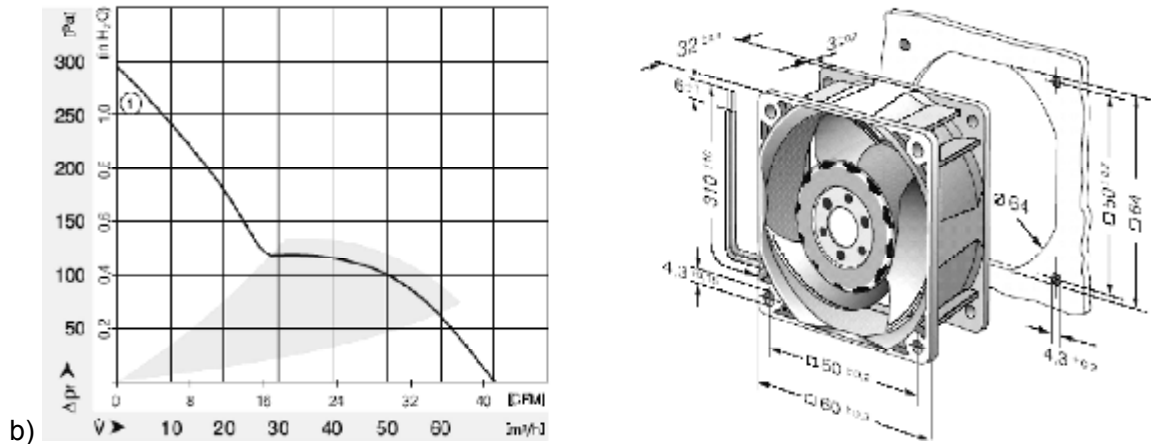


Figura 7.7. Curvas de funcionamiento de los ventiladores empleados como sistema de refrigeración en el prototipo de pila de 2 kW diseñado: a) Modelo 3214JH y b) Modelo 614JH

En la Tabla 7.8 se muestra la pérdida de carga asociada a los canales de los cátodos para algunos valores de flujo másico del aire, mientras que en la Tabla 7.9 se realiza este mismo procedimiento para las áreas laterales. Ambas tablas proporcionan los valores de caudal-pérdida de carga para construir las curvas de operación de cada zona. Las pérdidas totales a vencer por los ventiladores incluyen las que tienen lugar por fricción en cada canal más las pérdidas singulares por la entrada y salida del flujo de aire al sistema de canales, las cuales fueron calculadas con las Ecs. 6.5 y 6.7 del capítulo anterior. Para ello, ha sido necesario también estimar de manera precisa el valor del coeficiente de fricción,  $f_D$ , a través de los modelos definidos por la Ec. 6.32 para  $Re < 500$  y la Ec. 6.36 para  $Re$  mayores. En el caso de las secciones laterales se ha tomado un valor del  $f_D$  de 0.037, obtenido del diagrama de Moody para flujo turbulento.

Variable	Unidad	Curva de operación a través de los canales catódicos							
$m_{\text{aire}}$	[g/s]	0.18	11.48	24.27	37.84	47.54	50.21	65.70	80.75
$Q_{\text{aire}}$	[Nm <sup>3</sup> /h]	0.54	34.91	73.78	115.06	144.56	152.67	199.76	245.53
$D_h$	[mm]	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
$A_{\text{total}}$	[mm <sup>2</sup> ]	7620	7620	7620	7620	7620	7620	7620	7620
$v_{\text{aire}}$	[m/s]	0.02	1.27	2.69	4.19	5.27	5.57	7.28	8.95
Re		1.90	122.16	258.21	402.65	505.90	534.27	699.07	859.24
$f_D$		39.43	0.61	0.29	0.19	0.15	0.14	0.11	0.092
$\Delta P_{\text{canales}}$	[Pa]	1	70	149	232	297	313	416	526
$\Delta P_{\text{entrada}}$	[Pa]	0.00	0.48	2.14	5.21	8.22	9.17	15.70	23.71
$\Delta P_{\text{salida}}$	[Pa]	0.00	0.96	4.28	10.41	16.44	18.34	31.39	47.43
$\Delta P_{\text{ventilador}}$	[Pa]	1.09	71.85	155.26	247.71	321.46	340.95	463.43	597.55
$\Delta P_{\text{ventilador}}$	[mmH <sub>2</sub> O]	0.11	7.33	15.84	25.28	32.80	34.79	47.29	60.97

Tabla 7.8 Cálculo de la curva de operación a través de los canales del cátodo

Variable	Unidad	Curva de operación a través de una de las secciones laterales							
$m_{\text{aire}}$	[g/s]	16.44	24.67	32.89	41.11	49.33	57.56	65.78	74.00
$Q_{\text{aire}}$	[Nm <sup>3</sup> /h]	50	75	100	125	150	175	200	225
$L_{\text{canal}}$	[mm]	180	180	180	180	180	180	180	180
$N_{\text{canal}}$		1	1	1	1	1	1	1	1
Ancho	[mm]	207.5	207.5	207.5	207.5	207.5	207.5	207.5	207.5
Alto	[mm]	30	30	30	30	30	30	30	30
$D_h$	[mm]	52.42	52.42	52.42	52.42	52.42	52.42	52.42	52.42
$A_{\text{total}}$	[mm <sup>2</sup> ]	6225	6225	6225	6225	6225	6225	6225	6225
$v_{\text{aire}}$	[m/s]	2.23	3.35	4.46	5.58	6.69	7.81	8.92	10.04
Re		7485	11228	14971	18713	22456	26199	29941	33684
$f_D$		0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037
$\Delta P_{1\text{lateral}}$	[Pa]	0.37	0.84	1.50	2.34	3.37	4.59	5.99	7.58
$\Delta P_{1\text{lateral}}$	[mmH <sub>2</sub> O]	0.04	0.08	0.15	0.23	0.34	0.46	0.60	0.76

**Tabla 7.9 Cálculo de la curva de operación a través de uno de los conductos laterales**

Mediante la determinación de los puntos de operación del sistema pila-ventiladores, se han establecido cuatro regímenes de trabajo. En los dos primeros, únicamente se emplea el sistema central de ventiladores 3214JH para garantizar el flujo de aire necesario para refrigerar la pila. El valor exacto de flujo se obtiene variando la velocidad de giro de los mismos regulando su voltaje. Esto es posible porque, para estos valores de potencia demandada, la cantidad de calor que se genera es baja, y accionando sólo estos dos ventiladores es posible mantener la pila a la temperatura deseada. Para potencias mayores, regímenes 3 y 4, se activan los ventiladores laterales 614JH, pero manteniendo en funcionamiento los dos centrales simultáneamente.

En la Tabla 7.10 se muestra un resumen de los regímenes de trabajo establecidos para el sistema de refrigeración, junto a los correspondientes valores de las intensidades de corriente, mientras que en las Figuras 7.8 y 7.9 se muestra la determinación experimental de cada uno de los puntos de operación.

RÉGIMEN	VENTILADORES	$I_{pila}$ [A]	$Q_{aire, total}$ [Nm <sup>3</sup> /h]
1	solo los centrales	<15	80
	RPM <sub>A</sub> = 6000 min <sup>-1</sup>		
	Q <sub>A</sub> = 80 Nm <sup>3</sup> /h		
2	solo los centrales	15-35	205
	RPM <sub>B</sub> = 13000 min <sup>-1</sup>		
	Q <sub>B</sub> = 205 Nm <sup>3</sup> /h		
3	centrales	30-50	417
	N <sub>B</sub> = 13000 min <sup>-1</sup>		
	Q <sub>B</sub> = 205 Nm <sup>3</sup> /h		
	laterales		
	RPM <sub>C</sub> = 6000 min <sup>-1</sup>		
4	centrales	>50	628
	RPM <sub>B</sub> = 13000 min <sup>-1</sup>		
	Q <sub>B</sub> = 205 Nm <sup>3</sup> /h		
	laterales		
	RPM <sub>D</sub> = 9000 min <sup>-1</sup>		
	Q <sub>D</sub> = 416 Nm <sup>3</sup> /h		

Tabla 7.10 Regímenes de trabajo del sistema de refrigeración para la pila de 2 kW

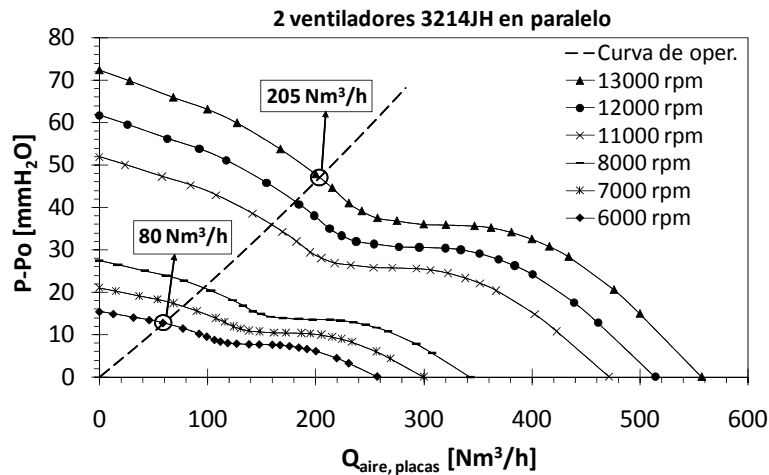


Figura 7.8 Puntos de operación para los dos ventiladores centrales 3214JH en paralelo

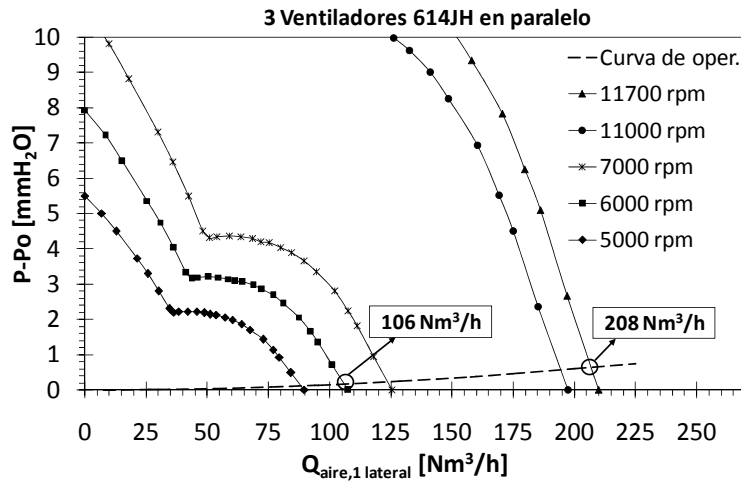
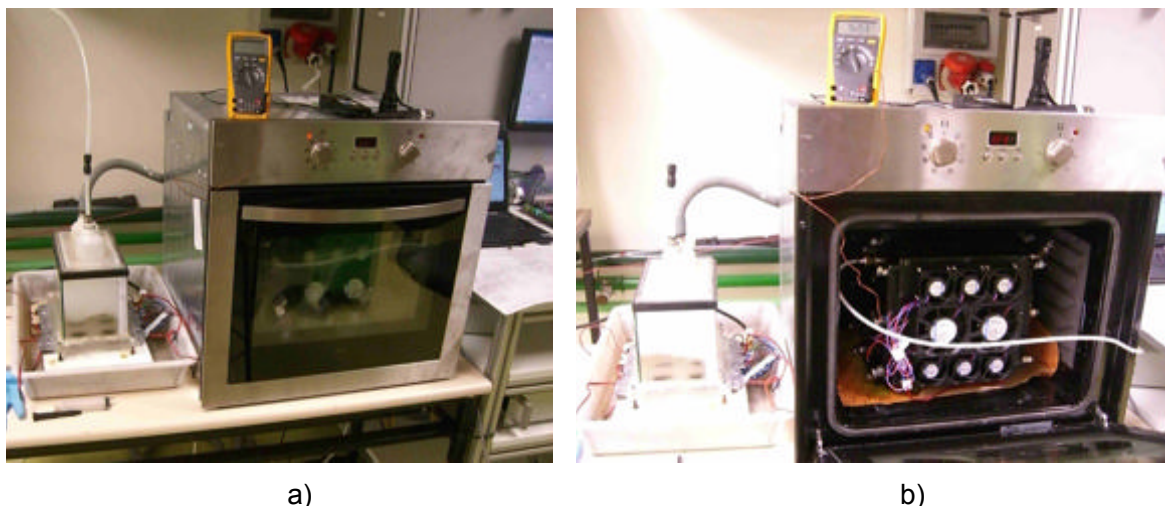


Figura 7.9 Puntos de operación para tres ventiladores laterales 614JH en paralelo

#### 7.4. DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE FUNCIONAMIENTO DE LA PILA DE 2 KW DISEÑADA

Una vez montado el sistema de refrigeración en la pila, se inició el proceso de puesta en marcha. Como es habitual en este tipo de dispositivos electroquímicos, antes de obtener la curva de funcionamiento (polarización) conviene completar un proceso de acondicionamiento. Este proceso de (pre-)acondicionamiento es una etapa en la que se proporciona a las membranas polimérica que forman la MEAs de 5-capas de todas las celdas el grado de humedad necesario para que optimicen la conducción protónica. Una humectación deficiente de una de las MEAs que forman la pila, puede ser la causante de la inversión del potencial de esa celda. Este efecto puede obligar a que se detenga por completo el funcionamiento de la pila para prevenir tanto la perforación de las membranas, como el aumento de manera incontrolada la temperatura en una o varias de las celdas.

Considerando que las MEAs de 5-capas de este proyecto se han formado sobre MEAs comerciales con los electrodos ya depositados (3-capas), se ha decidido realizar la humectación de las mismas una vez que ya están ensambladas en las celdas formando parte de la pila. De esta forma se facilita todo el proceso de fabricación de las MEAs de 5-capas porque se evita el cambio de tamaño debido a la variación del grado de humedad. Para llevar a cabo la humectación de las membranas a la temperatura de funcionamiento de las pilas, se ha utilizado un horno *Fagor* modelo *FAR FC 801 X* pirolítico y encastrable, con unas dimensiones de 60x60x58 cm, lo que proporciona un volumen interno de 200 litros. Este horno, como rasgo distintivo, incorpora un ventilador de aire forzado, el cual se emplea durante esta fase. Dispone también de un control bastante preciso de la temperatura y el tiempo de calentamiento.



**Figura 7.10 Sistema de humectación de las membranas poliméricas: a) Horno cerrado durante la humectación, b) Después de finalizado el proceso**

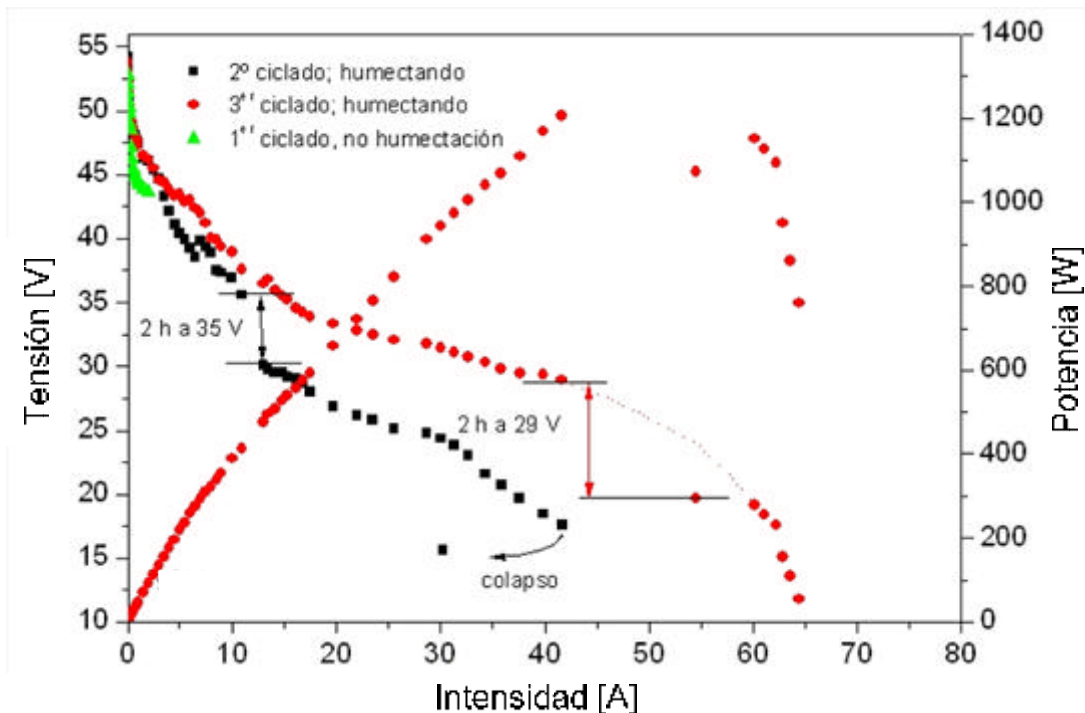
Para realizar medidas durante el acondicionamiento, se ha modificado el horno acoplándole una entrada de vapor de agua, tres termopares (dos unidos en diferentes puntos de las placas bipolares, y el tercero para controlar la temperatura en el interior del horno) y un medidor de humedad. En la Figura 7.10, se muestra el sistema utilizado para la humectación de las membranas poliméricas. Las microgotas de agua, formadas por un sistema de atomización ultrasónica constituido por 6 resonadores piezocerámicos con una frecuencia de 1.6 MHz, son arrastradas por una corriente de aire al interior del horno. El grado de humedad dentro del horno se controla mediante la cantidad de agua que se incorpora al aire, regulando el voltaje aplicado a los resonadores.

Como desde que se ha montado la pila hasta que se ha acometido el acondicionamiento han transcurrido varias semanas, es de esperar que las condiciones a las que se encuentran las MEAs no sean las óptimas. Por ello, se ha decidido realizar un proceso de acondicionamiento lento, manteniéndola durante todo un día dentro del horno, a una temperatura de 80°C y con una humedad relativa del 80%.

#### **7.4.1. Optimización de los parámetros de funcionamiento**

Una vez llevado a cabo el período de acondicionamiento de la pila, se ha realizado una serie de pruebas con el fin de optimizar los parámetros de funcionamiento empleando el banco de ensayos descrito en el capítulo 3 para obtener su curva de polarización. Estas curvas, características para cada pila, se obtienen variando los parámetros eléctricos mediante las cargas electrónicas dinámicas programables. En el ensayo que se ha realizado para optimizar los parámetros de funcionamiento, se ha optado por fijar los valores de corriente demandada y ver qué valor de tensión se establece en la pila. En cada uno de los valores de corriente fijados, la pila ha permanecido durante 15 minutos.

La Figura 7.11 muestra las curvas de polarización de esta pila. Se han realizado tres ciclos hasta obtener valores adecuados de potencia eléctrica. En verde se muestra el resultado del primero de los ciclos donde no se han humectado los gases reactantes. Puede verse cómo el valor de potencial de circuito abierto (OCV) está muy próximo al esperado, 53.1 V, lo que corresponde a un valor medio de 0.89 V/celda. Sin embargo, al comenzar a evaluar la parte correspondiente a la zona de pérdidas por activación, se ha observado cómo los valores de voltaje disminuyen bastante al ir demandando corriente con la carga electrónica. Este comportamiento, en parte esperado, puede deberse a que las MEAs hayan perdido parte de la humedad adquirida durante la fase de acondicionamiento. Para evitar daños a las MEAs, se decidió parar este experimento y comenzar un nuevo ciclo humectando los gases.



**Figura 7.11** Curvas de polarización de la pila. Presenta un primer ciclo en el que no existe humectación, y dos en los que si hay humectación de las membranas poliméricas.

La curva en negro corresponde al segundo ciclo, en el cual se ha humectado el flujo de hidrógeno con un valor de humedad relativa del 80% a 80°C. Bajo estas condiciones la pila mejora las prestaciones, probablemente porque las MEAs alcanzan un grado óptimo de humectación. Se observa también una mejoría del voltaje del sistema en circuito abierto (54.41 V, correspondiente a 0.907 V/celda). Al demandarle más corriente se observa como la pendiente de la recta de la zona de activación es menos abrupta que la obtenida durante el primer ciclo. Esta fase llega hasta un valor de 35.71 V y 11 A. Para evitar daños como la perforación de membranas, o la inversión de potencial en algunas celdas, se mantiene la pila en un valor estable de voltaje (35 V) durante 2 horas. Como puede observarse en la gráfica, en este punto de trabajo hay un salto en la curva.

Después de transcurrir ese tiempo, se ha sometido a la pila a una nueva demanda de corriente eléctrica para caracterizar la zona de pérdidas óhmicas. En este ciclo, esta zona se extiende desde valores de 30.6 V y 12.81 A hasta 17.54 V y 41.69 A. La causa de registrar valores de voltaje tan bajos (menos de 0.3 V/celda) puede deberse a la existencia de resistencias de contacto muy elevadas por falta (aún) de humectación de las MEAs. Las medidas de temperatura realizadas simultáneamente indican que las placas están cerca de los 50°C. Con el régimen de refrigeración establecido para estas condiciones de trabajo es posible que las MEAs pierdan demasiada humedad, la cual no es compensada con la que se produce por reacción en los cátodos. Un claro ejemplo se muestra cuando, al seguir demandando corriente, el sistema se colapsa.

La curva en rojo de la Figura 7.11 corresponde al tercer ciclo, y se ha obtenido después de haber permanecido la pila otras 36 horas en continua humectación, en régimen de baja demanda de carga (44.65 V). Como puede verse, después de los tres procesos se consigue obtener una curva de polarización completa. Como es característico, presenta las tres zonas (activación, óhmica y transferencia de masa) bien definidas. Debe hacerse notar que para que se pudieran alcanzar las intensidades de corriente demandadas hubo que mantener la pila durante dos horas a un valor de voltaje de 41.50 V. Como puede observarse, aún sin optimizar completamente las condiciones de operación, la pila es capaz de entregar una potencia máxima cercana a los 1300 W con una corriente de 51.8 A y un voltaje total de 25 V, que se corresponden con una tensión por celdas de 0.42 V y de una densidad de corriente de 0.23 A/cm<sup>2</sup>.

#### **7.4.2. Verificación del funcionamiento del sistema de ventiladores de la pila de 2 kW diseñada**

La visualización mediante cámara termográfica es una técnica muy útil para estudiar el comportamiento térmico de las pilas de combustible durante su funcionamiento, tal y como se ha explicado en el apartado 7.1.2. A diferencia de los trabajos referenciados en dicho apartado, donde se empleaba esta técnica únicamente para estudios en monocelda o en pilas de cátodo cerrado, en esta tesis se ha aplicado este método a pilas de cátodo abierto con objeto de evaluar la eficiencia del sistema de refrigeración. Como se verá más adelante, esta misma técnica se ha empleado para la detección de anomalías ocurridas durante la operación.

El estudio se ha realizado con las dos pilas de cátodo abierto de 2 kW ya descritas: la pila comercial *Horizon H-2000* y el prototipo de pila de 2 kW diseñado en el LITEC. Para ello, se ha utilizado una cámara termográfica *FLIR T-200*, la cual incorpora correcciones por las emisiones y reflexiones de radiación que tienen lugar a temperatura ambiente. Además, posee un detector microbolómetro sin enfriamiento de la matriz, tiene 240x180 píxeles, está afinada para detectar las emisiones en el infrarrojo (IR), tiene una lente IR de 25°mm y dispone de una cámara para el visible de 3.1 MPixel. El rango de temperatura de trabajo está entre -25°C y +350°C, con una

sensibilidad de medida de 80 mK a 30°C y una precisión del 2%. Cuenta con un zoom de 2 aumentos y una frecuencia de adquisición de imágenes de 9 Hz, además de permitir ajustes de la emisividad en un rango de 0.1 a 1.

Para realizar las mediciones, la cámara termográfica se coloca perpendicular a los canales catódicos por el lado de succión del aire, ya que en el lado opuesto se encuentran ubicados los ventiladores, a una distancia adecuada para enfocar toda el área. Antes de comenzar las medidas es necesario introducir los parámetros de humedad relativa, temperatura ambiental, y emisividad del material (grafito en ambos casos). En la Tabla 7.11 se muestran los valores relativos a estos parámetros para los ensayos realizados con cada una de las pilas.

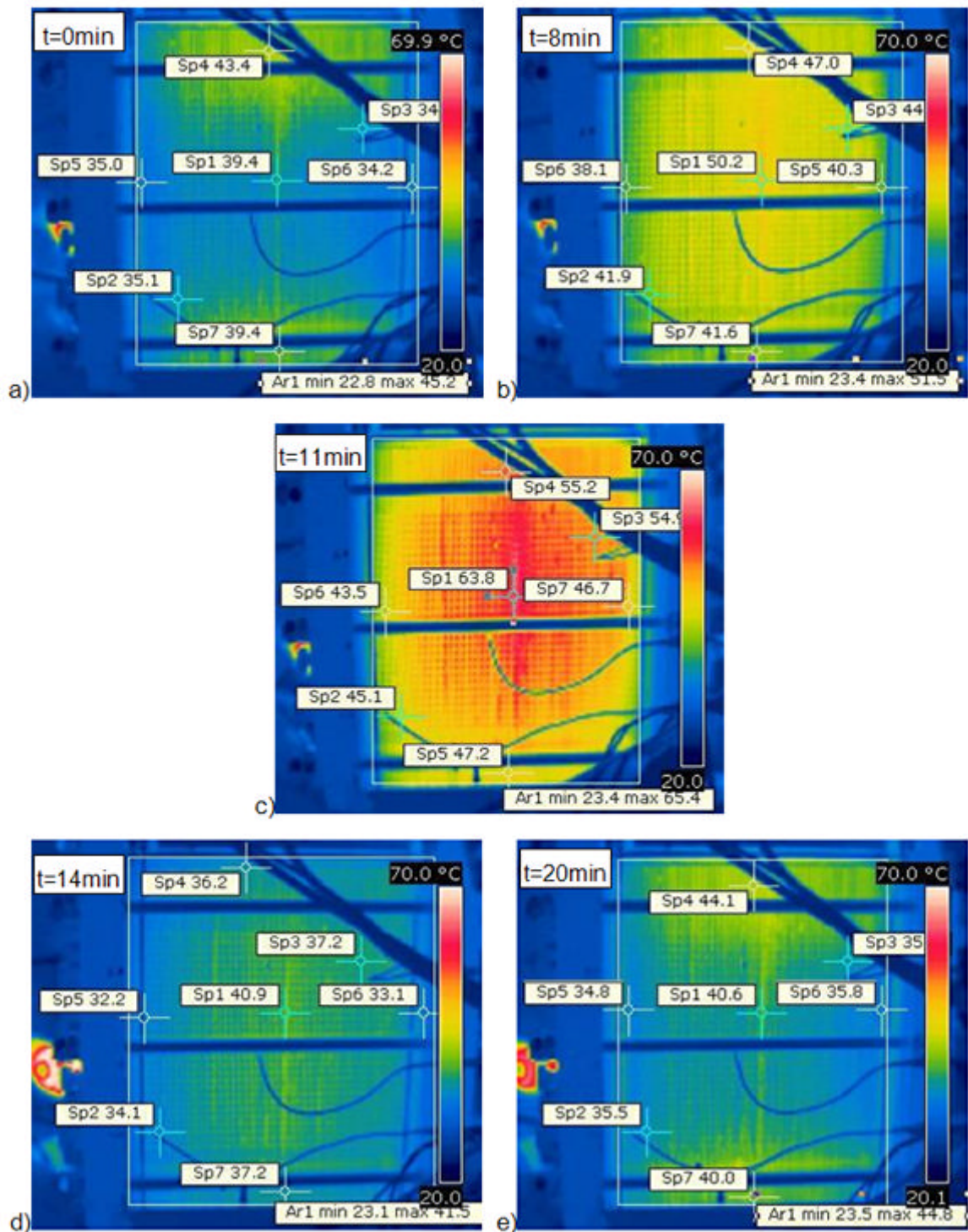
		<b>Pila H-2000</b>	<b>Prototipo 2 kW</b>
Emisividad	<i>[-]</i>	0.85	0.85
Temperatura ambiente	<i>[°C]</i>	20	23
Humedad Relativa	<i>[%]</i>	37	39
Distancia	<i>[m]</i>	0.9	1

**Tabla 7.11 Parámetros de medida para la cámara termográfica**

La evaluación del sistema de ventilación se ha llevado a cabo sobre el prototipo diseñado. En la Figura 7.12 se muestra el registro térmico de un incremento en la capacidad de refrigeración del sistema de ventiladores. En las imágenes a, b y c se observa como la temperatura va aumentando gradualmente debido al aumento en la corriente demandada y, por ende, la mayor generación de calor. Posteriormente, se incrementa la potencia de ventilación, observándose como desciende nuevamente la temperatura en la imágenes d y e. En tan sólo 3 minutos de funcionamiento de los ventiladores en las condiciones adecuadas, se ha logrado un descenso de la temperatura de más de 10°C. Por tanto, se puede concluir que el diseño y selección de los ventiladores que forman el sistema de refrigeración de la pila cumple cabalmente la función que le corresponde, reaccionando de forma eficiente y rápida.

Por otro lado, la misma Figura 7.12 muestra como la zona más caliente se encuentran siempre en la parte central de la pila, mientras que en las placas situadas hacia los dos extremos la temperatura es varios grados inferior. Inicialmente, se pensó que este hecho podría deberse a la configuración del suministro de hidrógeno. Esta pila dispone de una doble alimentación de H<sub>2</sub> a contracorriente (una en cada placa terminal) a través del mismo distribuidor de gas para evitar problemas de suministro en la zona final del conducto. Por tanto, este efecto podía deberse a un problema con la alimentación del hidrógeno en la parte central del dispositivo, justo donde impactan las dos corrientes de gas. Sin embargo, al realizar algunas pruebas con el suministro de hidrógeno sólo por una de las caras y observar un comportamiento similar, esta idea ha sido finalmente desechada.





**Figura 7.12** Secuencia termográfica de la entrada en funcionamiento de un nivel superior de refrigeración

Se concluye que este fenómeno se debe a la forma de colocación de los ventiladores, ya que la zona de contacto entre las dos unidades 3214JH coincide con la parte central de la pila. Así, puede que en esa región el flujo inducido por los ventiladores sea deficiente, formándose una “zona muerta” y causando la refrigeración deficiente de esas placas. En simulaciones numéricas realizadas por miembros del grupo de mecánica de fluidos computacional del LITEC, se han podido verificar estas conclusiones.

### 7.4.3. Detección de funcionamientos anómalos

Tras varias horas de operación estable, la pila *Horizon H-2000* ha comenzado a funcionar de un modo marcadamente irregular. La Figura 7.13 muestra una secuencia de imágenes termográficas tomadas en diferentes regímenes de funcionamiento y, en todas ellas, puede verse como existe un grupo de celdas en la zona derecha que permanentemente tienen una temperatura superior a la del resto de la pila, incluso para intensidades de 5 A. Medidas de tensión obtenidas simultáneamente han confirmado el deficiente funcionamiento de este grupo de celdas, en las que se ha producido una caída de voltaje respecto al resto, llegando incluso a ocasionar la inversión del potencial cuando se le demandan a la pila corrientes más altas.

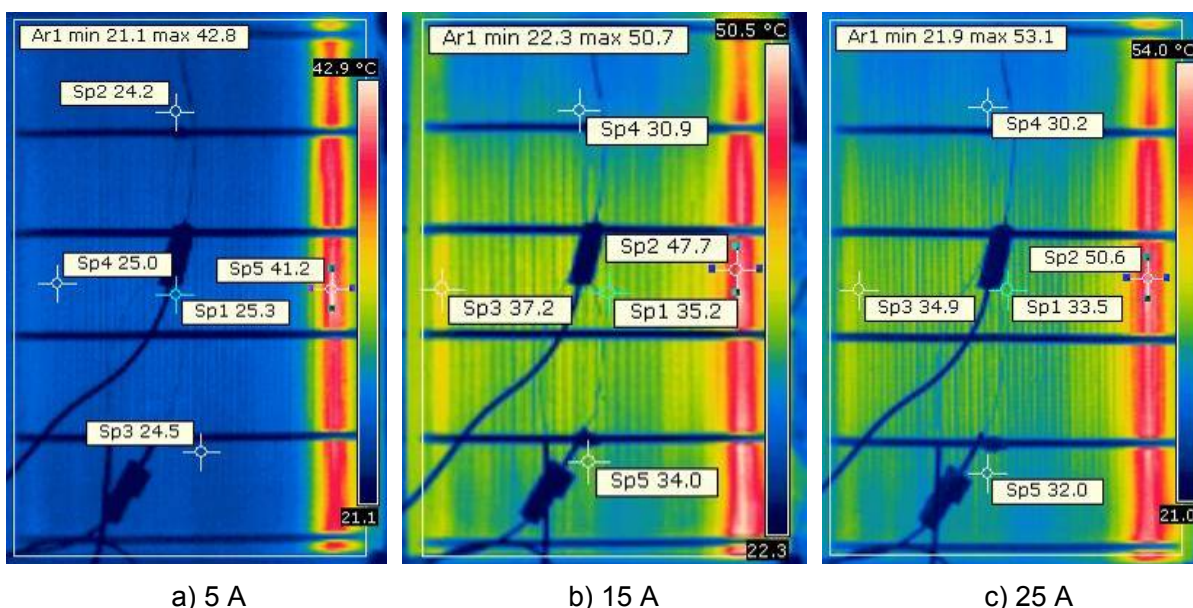
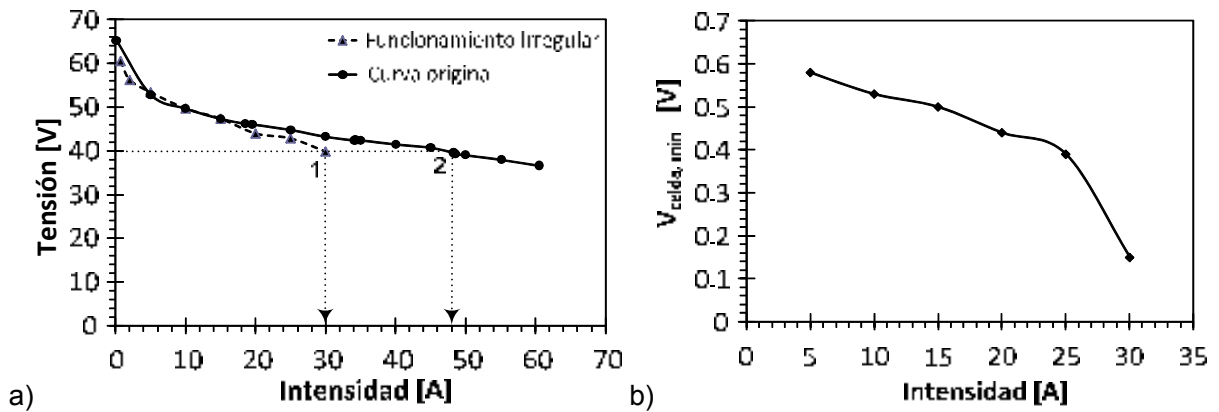


Figura 7.13 Imágenes termográficas de la pila H-2000 para diferentes intensidades de corriente

En la Figura 7.14a puede verse la representación de dos curvas de polarización de esta pila. La primera se ha obtenido a los pocos minutos de su puesta en marcha, mientras que la segunda corresponde al período donde ya se han evidenciado los problemas de funcionamiento anómalo. Puede verse que para las mismas condiciones de tensión total, 40 V, la corriente generada ha descendido entre el punto 2 y el punto 1 de la gráfica en casi 20 A, lo que corresponde a una disminución del 41% de la potencia entregada inicialmente.

Es importante indicar que a esta pila se le ha acoplado un sistema de medida con un multiplexor que permite determinar el valor de voltaje de cada una de las celdas en todo momento. Así, se ha podido estudiar el comportamiento de las celdas dañadas, tal y como se muestra en la Figura 7.14b. En la curva V-I para una de las celdas dañadas de esta figura, se puede verificar como tras sufrir un descenso del voltaje menos pronunciado inicialmente, éste se vuelve más acusado al aumentar la demanda de potencia con la carga electrónica dinámica. Al llegar al punto final de la curva que se muestra se ha abortado el ensayo para evitar causar un daño irreparable de la celda.



**Figura 7.14 a) Comparación de curvas V-I para la pila H-2000 antes y después de sufrir un malfuncionamiento y b) Curva V-I de una celda afectada**

Ambas pruebas confirman que estas celdas han sufrido una anomalía operacional, bien debido a que alguna de las membranas estuviese dañada o, probablemente, porque existían problemas de suministro de reactantes, ya que esta zona está situada en el lado opuesto de entrada del hidrógeno. También se ha valorado la posibilidad de que los electrodos de esa celda se hayan encharcado, pero tras varias etapas de purgado con nitrógeno persiste este fenómeno. De todos modos, cualquiera que sea la causa real, la consecuencia es un aumento muy grande de las resistencias internas, lo que se traduce en una elevada generación de calor puntual y un descenso en el comportamiento de esa celda.

Este fenómeno no es un hecho aislado, ya que también se han detectado en ensayos realizados a otras pilas de menor potencia. Supone el inicio de un deterioro irremediable de la pila, ya que se ha observado que cuando una celda tiene un comportamiento irregular, las adyacentes poco a poco se ven influidas por ésta, degradándose finalmente el funcionamiento de todo el dispositivo. Este comportamiento también se ha observado en la pila H-2000, ya que conforme transcurre el ensayo cada vez aumenta el número de celdas afectadas y no fue posible recuperar el óptimo funcionamiento inicial en ninguno de los casos.

## 7.5. CONCLUSIONES

Con las tareas realizadas en este capítulo se ha demostrado la complejidad, tanto a nivel teórico como práctico, de la gestión térmica de una pila porque se ve afectada por numerosos procesos de diferente naturaleza. Se ha desarrollado un modelo teórico simple 1D, capaz de predecir la respuesta eléctrica del sistema y calcular las necesidades de refrigeración en función de las condiciones de trabajo. Este modelo se ha validado con medidas experimentales y se ha demostrado su utilidad para la apropiada selección del sistema de refrigeración necesario para pilas de media potencia de cátodo abierto con un coste computacional muy bajo.

En este capítulo se ha diseñado y fabricado una pila con arquitectura de cátodo abierto de una potencia eléctrica de 2 kW con tecnología desarrollada en el LITEC para todos los sistemas.

Asimismo, empleando el banco de ensayos dual, se ha optimizado (aunque sea en una fase preliminar por falta de tiempo) el funcionamiento de la misma. Después de varios ciclos de trabajo con diferentes condiciones (humectación), el dispositivo ha sido capaz de entregar 1.3 kW en un régimen de operación seguro (0.42 V/celda y 0.23 A/cm<sup>2</sup>). Esta pila formará parte del sistema híbrido de potencia de un vehículo multipropósito de tracción a las cuatro ruedas.

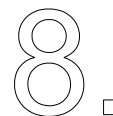
Finalmente, se ha demostrado también la utilidad de disponer de una técnica no invasiva como la termografía infrarroja 2D para la evaluación experimental de las pilas. Mediante ella, se ha comprobado la eficiencia del sistema de ventiladores incorporado a la pila de 2 kW diseñada, el cual se ha seleccionado empleando los resultados obtenidos con el modelo teórico simplificado de gestión térmica. Además, también se ha verificado la utilidad de la termografía como método para la detección de funcionamientos irregulares. Las zonas más calientes de las imágenes termográficas se corresponden con la de las celdas en las que el potencial disminuye de forma abrupta, llegando incluso a invertirse. Si este comportamiento sucede en una celda y no se corrige con estrategias de trabajo (purgado, humectación, etc.), puede propagarse a las celdas vecinas, pudiendo causar el deterioro irreparable de la pila.

## 7.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Divisek, Low temperature fuel cells. in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, (Eds.), Handbook of Fuel Cell: Fundamental Technology and Applications, Wiley, 2005, pp. 99-114.
- [2] F. Barbir, 6. Stack Design, PEM Fuel Cells, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 147-206.
- [3] J.M. Marín, C. Monné, Transferencia de calor, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 1998.
- [4] M. Wilkinson, M. Blanco, E. Gu, J.J. Martin, D.P. Wilkinson, J.J. Zhang, H. Wang, Electrochemical and Solid-State Letters 9 (2006) A507-A511.
- [5] G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinart, S. Chupin, S. Didierjean, Journal of Power Sources 180 (2008) 748-754.
- [6] S. He, M.M. Mench, S. Tadigadapa, Sensors and Actuators A: Physical 125 (2006) 170-177.
- [7] O. Herrera, W. Mérida, D.P. Wilkinson, Journal of Power Sources 190 (2009) 103-109.
- [8] S. Basu, M.W. Renfro, H. Gorgun, B.M. Cetegen, Journal of Power Sources 159 (2006) 987-994.
- [9] W. Minkina, S. Dudzik, Infrared Thermography. Errors and uncertainties, Wiley, 2009.
- [10] M. Fernandez Cabanas, M. García Melero, G. Alonso Orcajo, J.M. Cano Rodriguez, J. Solares Sariego, Técnicas para el mantenimiento y diagnóstico de máquinas eléctricas rotativas, Marcombo, Barcelona, 1998.
- [11] F. Gao, B. Blunier, A. Miraoui, A. El-Moudni, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5498-5521.
- [12] M. Matian, A.J. Marquis, N.P. Brandon, International Journal of Hydrogen Energy 35 12308-12316.
- [13] Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, Applied Surface Science 223 (2004) 220-223.
- [14] A. Hakenjos, H. Muentzer, U. Wittstadt, C. Hebling, Journal of Power Sources 131 (2004) 213-216.

- [15] R. Shimoj, M. Masuda, K. Fushinobu, Y. Kozawa, K. Okazaki, *Journal of Energy Resources Technology* 126 (2004) 258-261.
- [16] J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, A. Rodrigues, *Journal of Power Sources* 61 (1996) 183-188.
- [17] X. Yu, B. Zhou, A. Sobiesiak, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 184-195.
- [18] K.P. Adzakpa, J. Ramousse, Y. Dubé, H. Akremi, K. Agbossou, M. Dostie, A. Poulin, M. Fournier, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 164-176.
- [19] S. Yu, D. Jung, *Renewable Energy* 35 2525-2532.
- [20] A.P. Sasmito, K.W. Lum, E. Birgersson, A.S. Mujumdar, *Journal of Power Sources* 195 5550-5563.
- [21] P. Manoj Kumar, A.K. Kolar, *International Journal of Thermal Sciences* 49 844-857.
- [22] Y. Zhang, M. Ouyang, Q. Lu, J. Luo, X. Li, *Applied Thermal Engineering* 24 (2004) 501-513.
- [23] C. Bao, M. Ouyang, B. Yi, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1040-1057.
- [24] N. Djilali, D. Lu, *International Journal of Thermal Sciences* 41 (2002) 29-40.
- [25] Y. Shan, S.-Y. Choe, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 30-39.
- [26] Y. Zong, B. Zhou, A. Sobiesiak, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 143-159.
- [27] A.Z. Weber, J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A2205-A2214.
- [28] D.S. Falcão, V.B. Oliveira, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2216-2225.
- [29] M.M. Mench, *Fuel Cells Engines*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [30] F. Barbir, 3. *Fuel Cell Electrochemistry, PEM Fuel Cells*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 33-72.
- [31] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, 2006.





## CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

---

### 8.1. CONCLUSIONES

Los resultados que se han obtenido en esta tesis se corresponden con los tres objetivos planteados inicialmente (ver capítulo 1) y que se discuten a continuación.

Para poder lograrlos, ha sido imprescindible contar con una instalación experimental que permitiese la realización de los ensayos de una forma segura y fiable. En esta tesis se han desarrollado dos instalaciones, una manual y otra automatizada que permite el estudio de monoceldas y pilas de hasta 3 kW de potencia eléctrica.

Como rasgo distintivo, y que la convierte en un diseño único, esta última instalación cuenta con dos líneas independientes (“sistema dual”) para cada uno de los gases reactantes ( $H_2$  y  $O_2$ ), debido a que el rango dinámico de los controladores másicos actuales no permite cubrir con un único controlador todos los valores de flujos necesarios.

Además, cuenta con un sistema de humidificación que es el encargado de aportar las condiciones de temperatura y humedad deseadas a las corrientes de gases reactantes, así como un sistema de deshumidificación que permite cuantificar la cantidad de agua generada por reacción química en la pila. Dispone asimismo de otros dos sistemas, el de medida y control que garantiza que los reactivos lleguen a la pila con los parámetros apropiados de caudal, presión, temperatura y humedad relativa; y el de seguridad, que es el encargado de prevenir cualquier tipo de accidente o minimizar los daños sufridos en caso de que llegue a producirse.

### **8.1.1. Estudio de la gestión del agua en una PEM, tanto por generación en el cátodo como debido a la humidificación en el ánodo, para diferentes geometrías de canales.**

Se ha llevado a cabo una investigación experimental sobre la formación, condensación y gestión del agua basada en la visualización de los flujos, el análisis de imágenes y la medida de la caída de presión entre los puntos de entrada y salida, tanto del hidrógeno como del oxígeno, en dos monoceldas con distinta geometría de canal: serpentín-paralelo y cascada. Para entender el comportamiento dinámico del agua en las pilas, se ha empleado la visualización directa con cámaras CCD a través de un diseño de monoceldas específico, mecanizando las geometrías de flujo en placas en metacrilato y empleando colectores de corriente de cobre. Para completar el estudio, se han realizado medidas simultáneas de la caída de presión entre los conductos de entrada y salida de cada gas, empleando manómetros diferenciales de columna inclinada.

Dadas las condiciones de trabajo impuestas, se ha demostrado que, en los ánodos, el agua presente proviene de la humidificación del flujo de hidrógeno antes de su entrada a la pila. Se ha comprobado que la condensación del agua contenida en la corriente bifásica provoca fenómenos transitorios diferentes en dependencia de la geometría de flujo de gases, los cuales provocan fluctuaciones en la medida de la caída de presión. En el caso de la monocelda de serpentín-paralelo, las fluctuaciones de presión se deben a formación de meniscos de agua que causan el taponamiento en algunos canales, mientras que, en el caso de la geometría en cascada, este fenómeno se debe a la formación, crecimiento y rotura de una gota en la entrada de la zona de reacción química.

Se ha demostrado que, como era de esperar, la mayor parte del agua existente en el cátodo ha sido generada por la reacción química. En este lado de las celdas se ha observado la existencia de una densa niebla en determinadas áreas, la cual termina depositándose sobre la superficie de las placas. Al terminar los experimentos, se ha verificado que la cantidad de agua líquida en el interior de la celda de serpentín-paralelo era mayor que en la de cascada. Este resultado concuerda con las medidas de caída de presión para ambas geometrías, y sugiere que el agua es mejor gestionada por la pila con placas con geometría de flujo en cascada.

Los resultados que se han obtenido demuestran que con la geometría de flujo en cascada y una colocación adecuada de los canales laterales es posible obtener un rápido y eficiente drenaje del agua condensada, evitando de esta forma las acumulaciones y el encharcamiento de los canales y la capa difusora.



### 8.1.2. Estudio de la gestión del calor en una pila PEM y definición de un modelo térmico para este tipo de pilas, así como de sistemas de refrigeración basados en una arquitectura de cátodo abierto. Estudio de las pérdidas de carga en los canales catódicos.

Uno de los resultados importantes de esta tesis ha sido el desarrollo de un modelo electroquímico 1D capaz de predecir la respuesta eléctrica del sistema y calcular las necesidades de refrigeración en función de las condiciones de trabajo. Este modelo se ha validado con medidas experimentales en una pila comercial de 2 kW de potencia eléctrica, y se ha demostrado su utilidad para la selección apropiada del sistema de refrigeración para pilas de media potencia de cátodo abierto con un coste computacional muy bajo.

Sin embargo, para el correcto diseño de los sistemas de refrigeración en pilas de cátodo abierto, es necesario poder calcular de forma precisa la pérdida de carga que imponen los canales del cátodo, la cual depende del factor de fricción. Por eso, ha sido necesario realizar una investigación experimental dedicada a obtener una correlación empírica del factor de fricción específica para estas geometrías, algo que nunca antes se había obtenido. Se ha verificado que para flujo laminar, el cual se ha determinado que existe para números de Reynolds inferiores a 500, la expresión es dependiente de la geometría del canal,

$$Re \cdot f_D = 58.95 + 49.16 \exp\left(\frac{-3.4}{w_c / h_c}\right)$$

mientras que para  $Re$  superiores, en regímenes de transición o turbulento, la ecuación únicamente es función de este parámetro,

$$\frac{1}{\sqrt{f_D}} = -10 \cdot \log\left(0.218 + \frac{65.6}{Re \sqrt{f_D}}\right)$$

Además, se ha demostrado la utilidad de la termografía infrarroja 2D para la verificación del diseño de los sistemas de refrigeración, así como la detección de anomalías operacionales en las celdas que componen la pila. A partir de estos estudios, se ha observado cómo la temperatura de las placas de las diferentes celdas varía. Generalmente, en las celdas más calientes se registra también una tensión más baja, llegando incluso a observarse fenómenos de inversión de potencial en dichas unidades. A pesar de intentar solventar las causas posibles que provocan estos fenómenos, se ha constatado cómo en algunos casos la recuperación del correcto funcionamiento de estas celdas no es posible, ya que los periodos de inversión de potencial pueden llegar a dañar la matriz de las propias membranas.

### **8.1.3. Diseño y fabricación de pilas de combustible de pequeña y mediana potencia, atendiendo a los estudios anteriormente citados.**

Se han realizado diversos prototipos de pilas de combustible, tanto con configuración de cátodo cerrado para pequeñas potencias como de cátodo abierto para potencias medias. En este último caso, las pilas desarrolladas incluyen un sistema de refrigeración asistido por ventiladores compactos integrados en el propio prototipo.

Se han optimizado los diseños de los diversos componentes que integran la pila conforme se ha adquirido mayor experiencia en este campo, mejorando paulatinamente los sistemas de cierre, la configuración de los tornillos de apriete, así como el propio diseño y funcionalidad de las placas terminales. Se han establecido los protocolos para el dimensionamiento de los canales, así como para los conductos de distribución de hidrógeno (colectores) a cada una de las placas.

Como resultado último, se ha diseñado y fabricado una pila de cátodo abierto de 2 kW de potencia eléctrica (en realidad, dos pilas idénticas) con tecnología desarrollada en el LITEC para todos los sistemas. Estas dos pilas forman parte del sistema híbrido de potencia de un vehículo multipropósito de tracción a las cuatro ruedas que puede emplearse para el transporte y carga en almacenes, entre otras aplicaciones. Se trata de la primera vez que se plantea en España un proyecto de esta envergadura desarrollado entre diferentes grupos de investigación. Empleando el banco de ensayos dual, se ha optimizado (de forma preliminar por falta de tiempo) el funcionamiento de la pila. Después de varios ciclos de trabajo con diferentes condiciones de humectación, el dispositivo ha sido capaz de entregar 1.3 kW en un régimen de operación seguro (0.42 V/celda y 0.23 A/cm<sup>2</sup>).

### **8.1.4. Optimización de procesos de sellado y formación de sistemas membrana-electrodo (MEA).**

En el caso de pilas de cátodo cerrado y pequeñas dimensiones, se ha utilizado un sistema de sellado sencillo, a la vez que efectivo, que consiste en la utilización de planchas de silicona. En estos casos, en los que la formación de las MEAs de 5-capas se realiza mediante el prensado en caliente, se han determinado las condiciones de operación de este proceso para obtener MEAs con baja resistencia de contacto distribuida uniformemente por toda la superficie. Finalmente, se ha obtenido mediante los ensayos de auscultación que las condiciones óptimas de prensado son 120 bar, 80°C, y 3 minutos.

Para pilas de mayor tamaño, y especialmente en el caso de cátodo abierto, el uso de planchas de silicona es inviable económicamente, y presenta también grandes problemas prácticos. Por eso, se ha desarrollado un nuevo sistema de formación de MEAs y pegado de las mismas a las caras anódicas basado en la aplicación de un pegamento fluidizado que permite el sellado de los

poros de la capa difusora e impide la salida de gas en la dirección transversal a las capas difusoras. En el caso del pegado de la MEA a la placa anódica, se consigue también evitar la salida de los gases al exterior y el cruce entre los dos electrodos. Este proceso se facilita al realizar un prensado en caliente de la MEA y su posterior unión en la placa, ya que con presión y temperatura se mejora la inclusión del pegamento en los huecos. Este novedoso sistema de sellado desarrollado en esta tesis se completa con el uso de juntas tóricas para evitar fugas de gas desde los conductos de distribución de hidrógeno a las diferentes celdas de la pila.

#### **8.1.5. Estudio y ensayo de diversos materiales como recubrimientos para placas bipolares metálicas.**

Durante esta tesis se han estudiado diferentes recubrimientos superficiales para poder emplear placas metálicas como placas bipolares en pilas de combustible de tipo PEM. Se han comparado cuatro tipos de recubrimientos: níquel químico, carburo de tungsteno, y dos cerámicos, uno monocapa de nitruro de cromo y otro bicapa de nitruro de cromo y circonio. Los recubrimientos han sido depositados sobre placas bipolares y terminales de aluminio con las que se han construido cuatro pilas que se han mantenido en funcionamiento continuo durante 100 horas.

Al finalizar el ensayo de durabilidad, se ha observado que las placas cubiertas por Ni mostraban ciertas superficies oscuras (proveniente probablemente de la capa catalítica) y otras zonas blancas que indican la formación de óxido de aluminio (alúmina). Estos dos fenómenos se han presentado de forma más severa en los cátodos, donde la degradación del recubrimiento ha llegado a dejar al descubierto el aluminio base. Como consecuencia, y mediante microscopía SEM-EDX, se ha corroborado la deposición de iones procedentes de la placa y del propio recubrimiento sobre la capa catalítica de las MEAs.

En el caso de las pilas con el recubrimiento cerámico bicapa de nitruro de circonio y cromo (Zr/CrN) no se ha observado degradación visual en las placas. Este recubrimiento puede ser una alternativa viable pero únicamente para los ánodos, ya que en los cátodos sí que se han observado pequeñas alteraciones en la superficie mediante microscopía SEM.

Por último, las placas recubiertas con carburo de wolframio (WC) y nitruro de cromo (CrN) han sido las que mejor comportamiento han presentado durante las 100 h de funcionamiento continuo, al no detectarse ningún tipo de degradación en la superficie mediante ninguna de las técnicas de análisis empleadas. Sin embargo, el comportamiento eléctrico de la pila ha resultado ligeramente mejor en el caso del recubrimiento cerámico de CrN.

## **8.2. TRABAJO FUTURO**

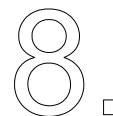
A pesar de que se han realizado grandes avances y logros en cada una de los temas que se han estudiado, en todos ellos será necesario continuar profundizando con nuevas investigaciones para poder desarrollar y optimizar algunos de los procesos que se han descrito.

En lo referente a la gestión de agua en la pila, sería conveniente realizar estudios más detallados sobre la formación y su salida a través de la capa difusora, considerando especialmente la geometría de flujo en cascada. Por otro lado, se propone realizar estudios más específicos para caracterizar los fenómenos de transporte de agua a través de las membranas y su dependencia con las condiciones de operación. Además, estos estudios pueden ser completados con un análisis cuantitativo del agua generada por reacción química, empleando el sistema de recolección integrado en la estación de trabajo. Estos estudios permitirán valorar la eficiencia de las reacciones catódicas, así como evaluar posibles degradaciones en la membrana y las capas catalíticas.

Por otro lado, la gestión térmica es un área muy amplia. El modelo propuesto, aunque es fiable y suficiente para los objetivos propuestos en la tesis, podría ampliarse para permitir el cálculo de aspectos más concretos de la transmisión de calor en el interior de las celdas, o para predecir de antemano los posibles perfiles de temperatura existentes entre componentes de la pila.

Los aspectos de operación de la pila también forman una amplia temática de estudio. El trabajo con el prototipo de pila de 2 kW ha demostrado la posibilidad (y necesidad) de optimizar los procesos de refrigeración y purga, ya que pueden definir el buen funcionamiento del dispositivo. Aunque para la puesta en marcha de la pila de 2 kW ha sido necesario establecer ciertos criterios preliminares para el tiempo de apertura y la frecuencia de venteo de la electroválvula de salida en el ánodo, estos pueden ser optimizados en función de la respuesta de la pila.

Por otro lado, los estudios realizados han evidenciado la existencia de anomalías ocasionales de operación en las celdas y se han analizado algunas de las posibles causas de las mismas. Sin embargo, aún debe profundizarse más, porque el conocimiento de estos fenómenos puede esclarecer no solo sus causas, sino también aportar posibles soluciones o métodos de prevención, ya que la degradación del electrodo, como se ha visto, es irreversible.



## CONCLUSIONS AND FUTURE WORKS

---

### 8.1. CONCLUSIONS

The main results obtained in this thesis amply fulfill the objectives described in Chapter 1. In order to achieve them, it has been necessary to count with an experimental facility to perform safe and reliable fuel cell tests. In this thesis, two different test benches have been designed and developed. The initial one has been a simple manual installation while the final test bench is a fully automated facility that allows the characterization of fuel cells up to 3 kW of electrical power.

As a distinct feature that makes it a unique design, this second test bench has two independent lines (dual system) for each one of the reactant gases (oxygen and hydrogen), because a single commercial mass flow controller is not capable to cover the full dynamic range available in the bench with the desired accuracy. It also has a humidification system that ensures the correct temperature and humidity conditions in the reactant gas streams, and a dehumidification system to recover and quantify the amount of water generated by chemical reaction in the stacks. The facility includes two other systems: first, the measurement and control subsystem to ensure that the reactant gases are supplied to the fuel cell at the required temperature, pressure, relative humidity and flow rate conditions; and second, the security subsystem to prevent any type of accidents or minimize the damages if they actually occur.

#### 8.1.1. Water management in PEM fuel cells for different flow field geometries

An experimental study on the formation, condensation and water management in two single cells with different flow field geometry (serpentine-parallel and cascade) has been carried out, based on flow visualization, image analysis and pressure drop measurements. In order to evaluate the water dynamic behavior inside the cell, direct visualization with CCD cameras has been used. For this purpose, the flow field geometries of the two cells have been machined on methacrylate plates, and copper collector plates have also been used to extract the electric current. To complete the study, measurements of the pressure drop between the cell inlet and outlet using differential manometers have been performed.

Taking in account the established working conditions (open anode and cathode exit ports), it has been verified that water in the anode comes from the previous hydrogen humidification stage. Additionally, water condensation from the two-phase flow inlet depends on the type of flow field geometry, and consequently, this phenomenon causes transitional effects on the pressure drop measurements that are different for each cell. In case of the serpentine-parallel plates, pressure fluctuations are due to the formation of water meniscus that blocks some channels along the cell. However, in case of the cascade prototype, the formation of a water drop at the inlet section of the chemical reaction area that grows and eventually breaks is the cause of the observed fluctuations.

As expected, it has been demonstrated that most water on the cathode side is produced by chemical reaction. On this side of the cells a dense fog has been observed in certain zones, which ends up depositing on the bipolar plate surface. At the end of the experiments, it has been verified that the water quantity inside the serpentine cell is higher than that in the cascade one. This conclusion is consistent with the pressure drop measurements for both geometries, suggesting that water is better managed by the cascade flow field topology.

In summary, the results obtained show that the cascade flow geometry with a proper placement of the lateral channels, can provide a quick and efficient drainage of the condensed water, avoiding water accumulation, as well as flooding of channels or gas diffusion layers.

### **8.1.2. Thermal management in a PEM fuel cell: development of a theoretical 1D model and selection of the cooling system for open cathode architecture stacks. Analysis of pressure drop in cathode channels**

One important result of this thesis has been the development of an electrochemical 1D theoretical model to predict the electrical response of the system and to calculate the cooling requirements as a function of the working conditions. This model has been validated with experimental measurements in a commercial 2 kW fuel cell. Moreover, its capability to design a proper cooling system for medium power open cathode PEM fuel cells with a low computational cost has also been proved.

However, for the proper design of cooling systems in open cathode stacks, it is also necessary to accurately calculate the pressure drop imposed by the cathode channels, which depends on the friction factor. Therefore, it has been necessary to perform an experimental study in order to obtain an empirical correlation for the friction factor specific for these geometries, something never achieved before. It has been verified that for laminar flow, which has been demonstrated to occur for Reynolds numbers below 500, the expression depends on the channel geometry,

$$Re \cdot f_D = 58.95 + 49.16 \exp\left(\frac{-3.4}{w_c / h_c}\right)$$

whereas for higher  $Re$ , corresponding to transitional and turbulent regimes, the equation is only function of this previous parameter,

$$\frac{1}{\sqrt{f_D}} = -10 \cdot \log \left( 0.218 + \frac{65.6}{Re \sqrt{f_D}} \right)$$

In addition, the capabilities of 2D infrared thermography to validate the cooling system design and detect operational failures on the performance of individual cells or groups of them have been demonstrated. These studies have shown how the temperature of the plates of different cells varies both in space and time. Generally, the hotter cells have been those with a lower voltage. Potential inversion phenomena have even been observed in some cells. Despite trying to solve the possible causes of these failures, in some cases it has not been possible to recover the proper performance of these cells because potential inversion periods can damage the polymeric membrane chemical structure.

### 8.1.3. Design and development of low and medium power stacks

Several prototypes have been assembled with close cathode configuration for small fuel cells, and open cathode architecture for medium power devices, including in this last case, the development and integration of the cooling system, based on compact axial fans.

With the accumulated experience, the design of several components has been gradually optimized, especially improving the assembly and closing methods, and the geometry and functionality of the end plates. Furthermore, protocols for dimensioning both flow field and reactant distribution channels have also been established.

Finally, a 2 kW open cathode PEM fuel cell (in fact, two identical units) has been designed and manufactured using technology fully developed at LITEC. These devices will be integrated in a four-wheel-drive vehicle that can be used, for example, in transport and loading in warehouses. This is the first time that a project of this scale has been developed in Spain, joining different research groups. Using the dual test bench the fuel cell performance has been partially optimized. After several conditioning cycles with different moisture content, the device has been able to deliver 1.3 kW at a safe operating range (0.42 V/cell and 0.23 A/cm<sup>2</sup>).

### 8.1.4. Optimization of sealing systems and integration of membrane-electrode assembly (MEA) elements

A simple but effective sealing system based on silicone sheets have been used for small stacks with close-cathode architecture. In these cases, in which the 5-layer MEA formation is made by hot pressing, working conditions for this process have been examined in order to obtain MEAs with low and homogeneously distributed contact resistance over the surface. Finally, the best

conditions have been established at 120 bar, 80°C, and 3 minutes, using the auscultation technique to study the contact resistance.

In the case of stacks with large electric power, and especially in open cathode systems, the use of silicone sheets is not economically viable, and presents many practical problems. Therefore, a new system for MEA formation has been developed, glueing them to the anode side of the bipolar plates. It is based on the application of an adhesive fluid (MS-30 modified sylane) that seals the gas diffusion pores and avoids leaks towards the outside. By glueing the MEA to the bipolar plate, leaks out of the stack and between electrodes are avoided. This process is further improved when a hot pressing step is applied first to the MEA and then to the MEA/bipolar plate system because the increase in temperature and pressure facilitates the inclusion of the glue in the small pores of GDLs. This novel sealing system developed in this thesis includes the use of O-rings to prevent hydrogen leaks from distribution manifolds.

#### **8.1.5. Experimental study of several surface coatings for metallic bipolar plates**

In this thesis four different types of surface coatings for metallic plates to be used in PEM fuel cells have been analyzed: chemical nickel, tungsten carbide, chromium nitride and a two-layer zirconium and chromium nitride. Four small stacks have been design, manufactured and tested operating during 100 hours. Bipolar and end plates have been manufactured using AL-5083 aluminum alloy, and then the surface coatings have been deposited. After finishing the durability tests, it has been observed that the plates covered by chemical nickel showed some blackened areas, probably coming from catalyst layers, and other whitish ones that indicate the formation of aluminum oxide. Both phenomena have been present more severely in the cathode side, where the whole coating has disappeared in some points revealing the metal base underneath. As a result, the migration of metallic ions toward the electrodes has been confirmed by SEM-EDX microscopy.

In case of the stack with the two-layered nitride coating (Cr-Zr nitride), no degradation on the plates has been visually detected. This coating can be suitable used only in the anode side, as some damage on the surface of the cathode plates has been verified by SEM microscopy.

Finally, the plates coated with tungsten carbide (WC) and chromium nitride (CrN) have shown the best results after the 100 hours of continuous working. In these cases, no degradation has been detected by any of the analytical techniques employed. However, the performance of the stack coated with CrN fuel cell is better than that obtained with the WC one.



## 8.2. FUTURE WORK

Although great advances have been achieved in all topics studied, further research is still required in order to develop and optimize some of the processes that have been described.

Regarding water management in PEM fuel cells, it would be advisable to perform more detailed studies on its formation and exit through the diffusion layer pores, especially in the cascade flow field geometry. On the other hand, more specific experiments to characterize water transport across the membrane and how it could be influenced by the working conditions would be of interest. Moreover, these studies should be completed with a quantitative analysis of water generated by chemical reaction, using the water collector system integrated in the automatic test bench. These studies would serve to estimate the efficiency of cathode reactions, and to detect possible membrane and catalyst layer degradation effects.

Thermal management is a wide and interesting area that, sometimes, defines the efficiency of a PEMFC stack. Although the proposed theoretical model is reliable and covers the objectives raised in the thesis, it could be extended to allow more specific heat transfer calculations inside the cells or to predict in advance the temperature profiles between cell elements.

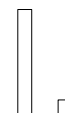
Operational aspects also are a broad topic of study. Working with the 2 kW prototype has shown the possibility (and necessity) to optimize the cooling and purge processes because they can define the device efficiency. Although some preliminary criteria about the opening time and frequency of the stack venting valve have been established, they can be optimized depending on the response of the fuel cell.

In addition, these studies have demonstrated the existence of occasional performance failures in some cells, and their possible causes have been analyzed. Nevertheless, a deeper knowledge has to be acquired, to clarify the causes of these problems and to provide possible solutions and prevention methods in order to avoid the electrode degradation, which can be irreversible as has been verified.



# ANEXOS





# PLANOS DE DISEÑO

---

## **I.1. PLANOS DE LA INSTALACIÓN**

- Plano del humidificador
- Plano del deshumidificador

## **I.2. PLANOS DE LOS PROTOTIPOS PARA VISUALIZACIÓN**

- Plano de la placa con geometría en cascada
- Plano de la placa con geometría serpentín-paralelo
- Plano del colector para la geometría en cascada
- Plano del colector para la geometría serpentín-paralelo

## **I.3. PLANOS DEL PROTOTIPO 1**

- Plano de la terminal
- Plano de la placa bipolar

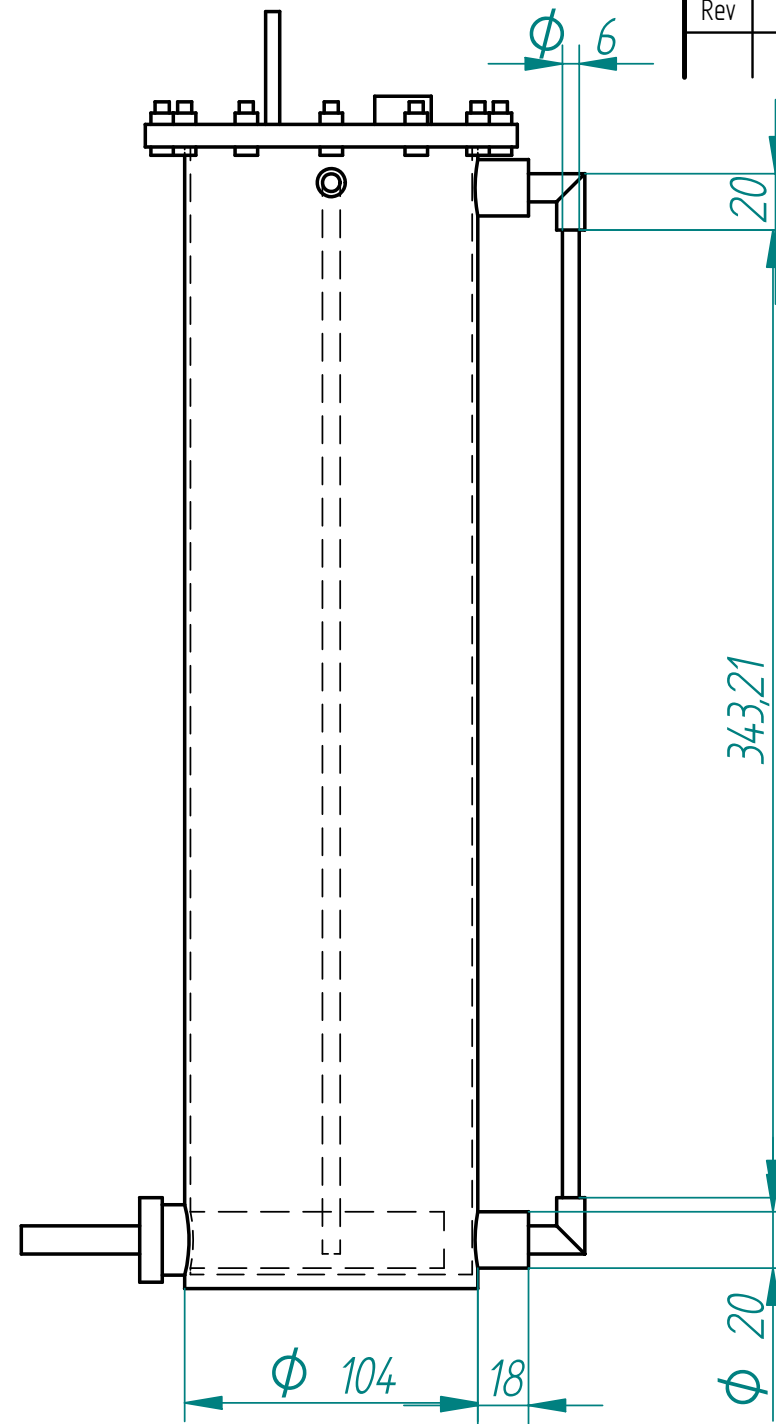
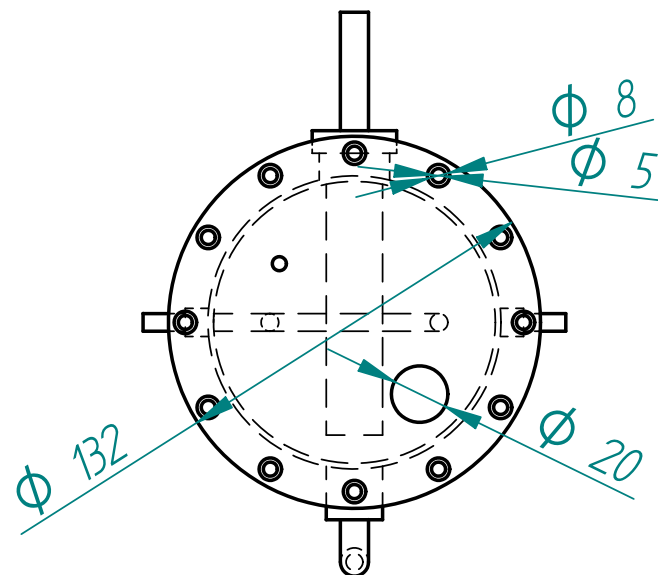
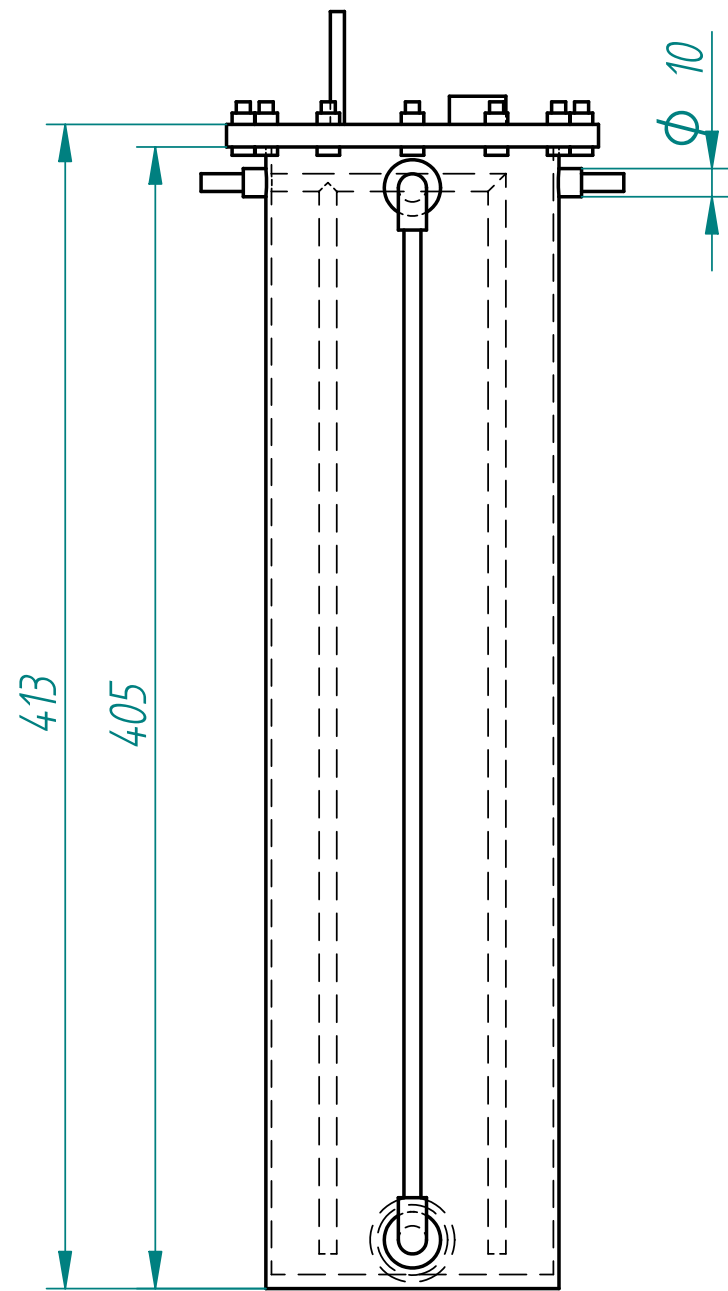
## **I.4. PLANOS DEL PROTOTIPO 2**

- Plano de la terminal
- Plano de la placa bipolar

## **I.5. PLANOS DE LA PILA DE 2 KW**

- Plano de la terminal
- Plano de la placa de presión
- Plano del colector de corriente
- Plano de la placa monopolar ánodo
- Plano de la placa monopolar cátodo
- Plano de la placa bipolar





Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado

**MATERIALES**

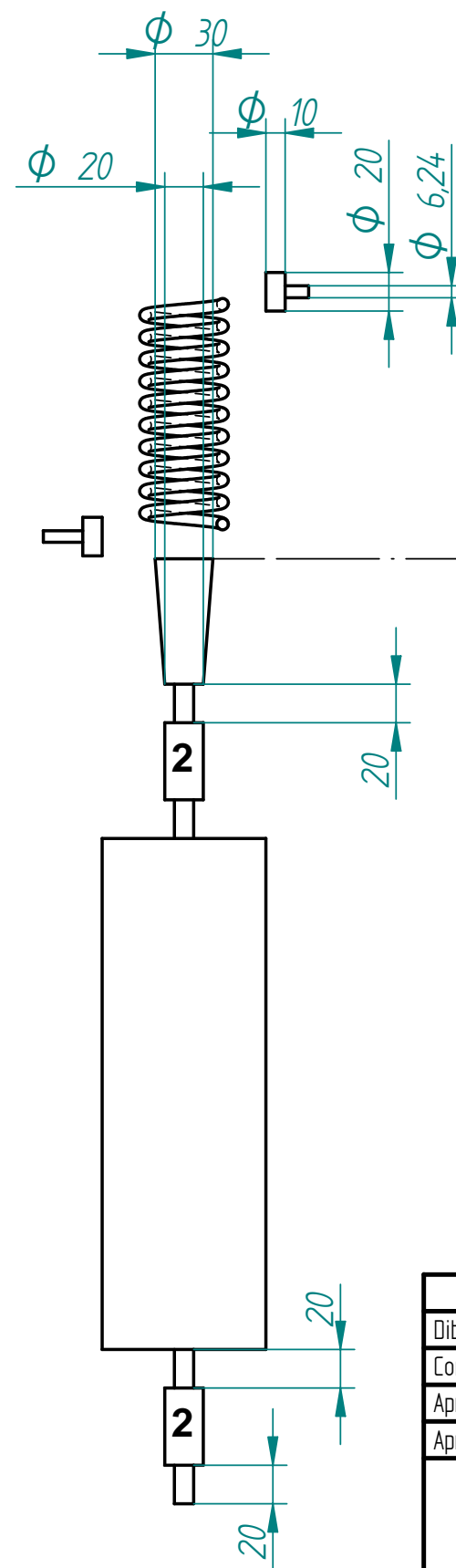
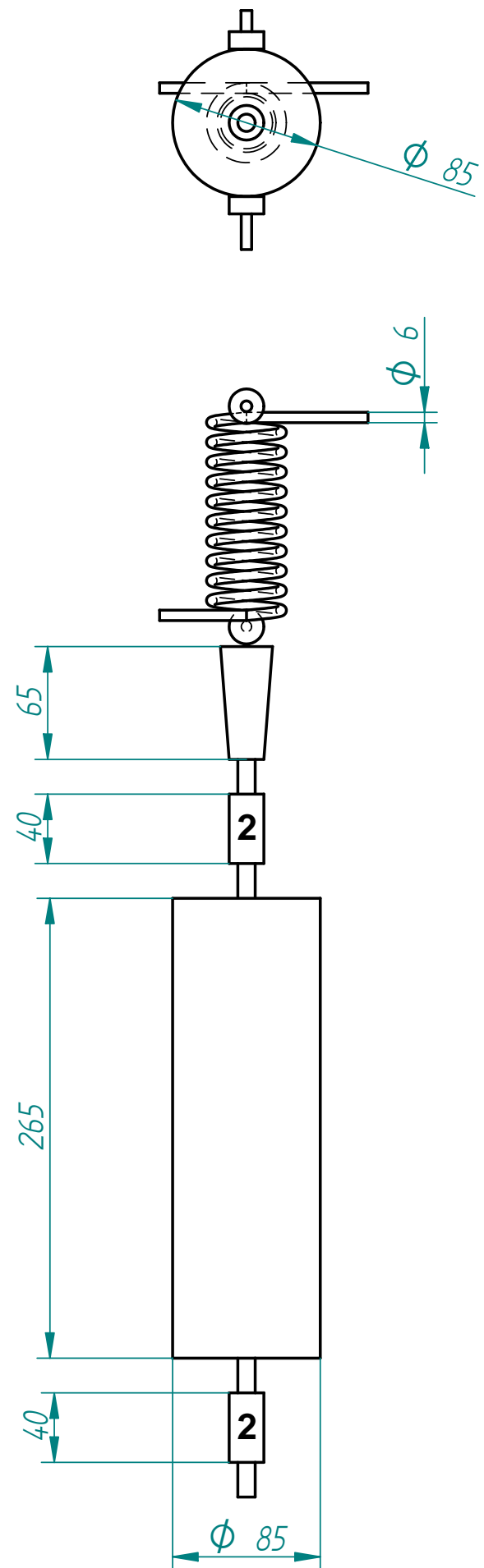
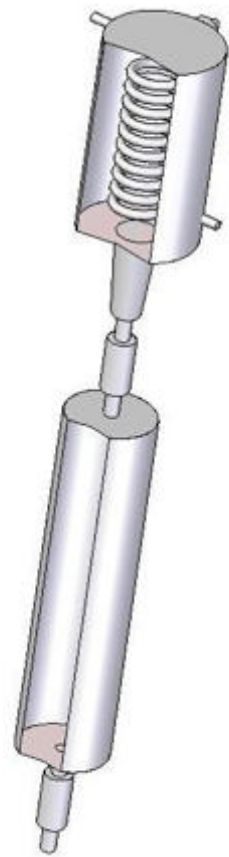
**Cuerpo**  
Acero inoxidable

**Visor lateral de líquido**  
Teflón translúcido



1:5

Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS		
Dibujado	anamaria			
Comprobado		Título		
Aprobado 1		<b>HUMIDIFICADOR DE GASES</b>		
Aprobado 2		A3	Plano	Rev
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias ±0,5 y ±1°		Archivo: humidificador.dft		
		Escala 1:2.5	Peso	Hoja 1 de 1



Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado

**NOTAS:**

1. Recipiente sólido.  
Se ha retirado de las vistas generales para dar claridad al plano

2. Válvula manual

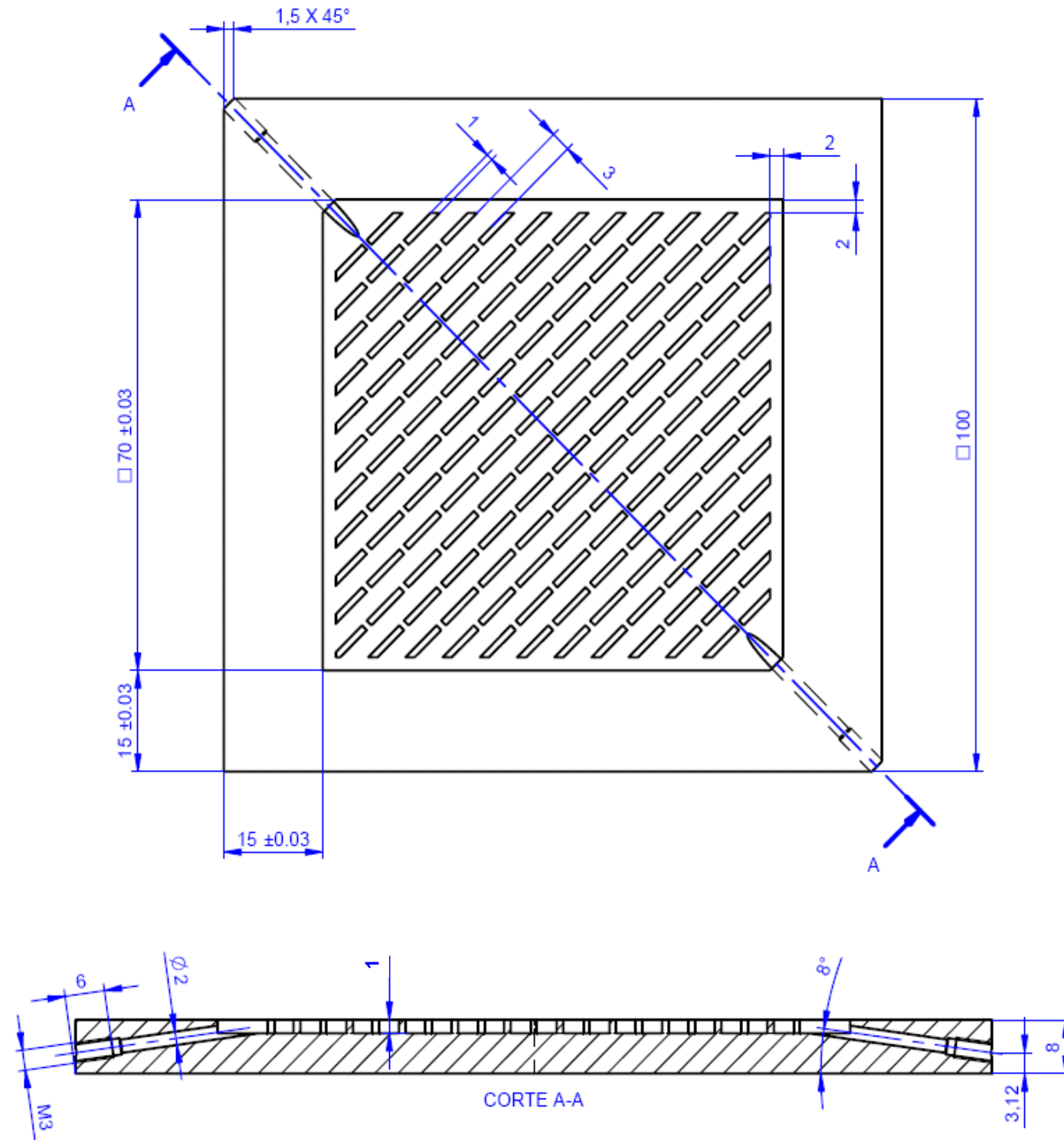
**MATERIAL:**

Acero inoxidable

Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS	
Dibujado	anamaria		
Comprobado		Título	
Aprobado 1		<b>DESHUMIDIFICADOR</b>	
Aprobado 2		A3	Plano
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias ±0,5 y ±1°		Rev	
Archivo: deshumificador2.dft		Escala: 1:3.33	Peso
Hoja 1 de 1			



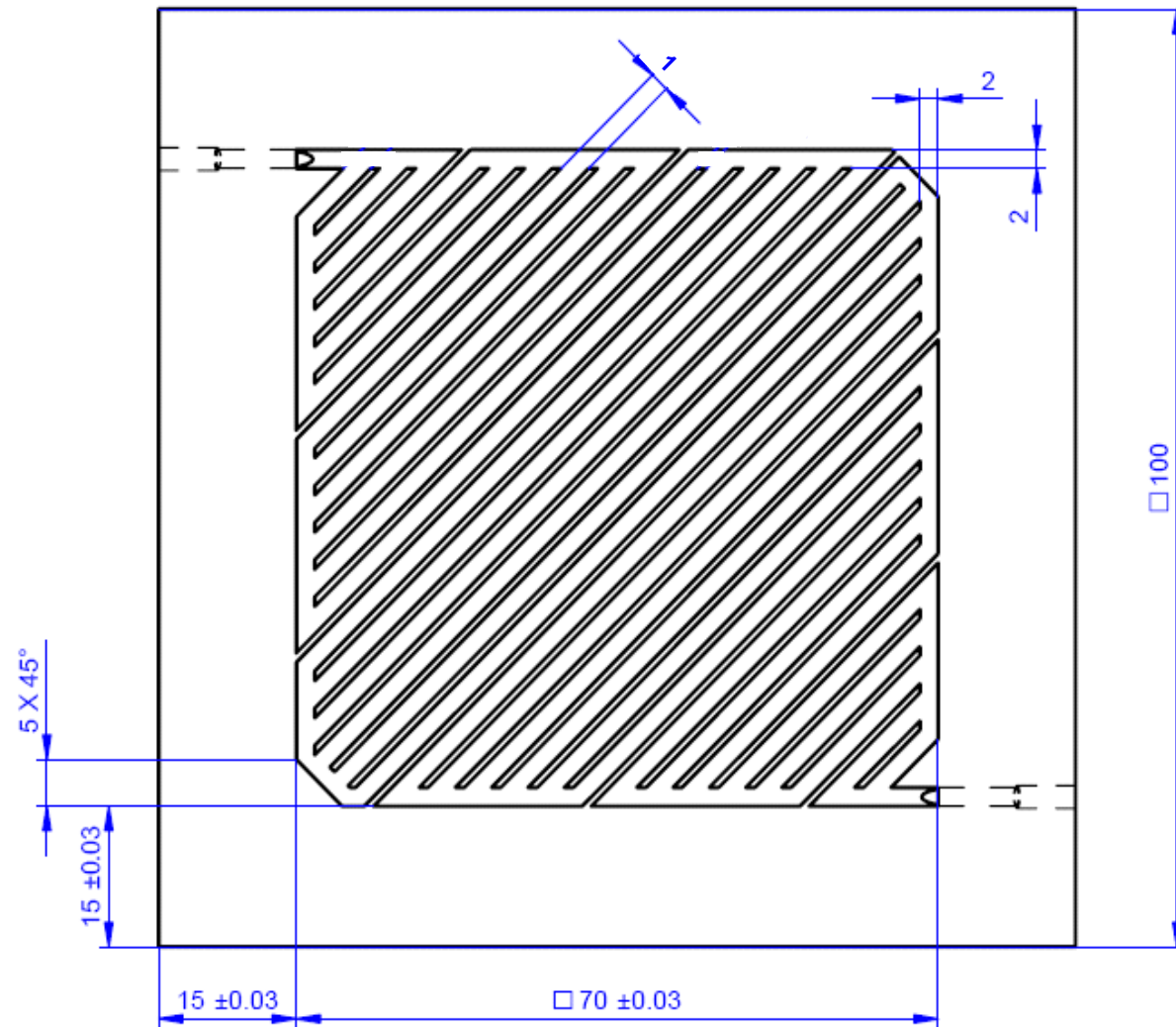
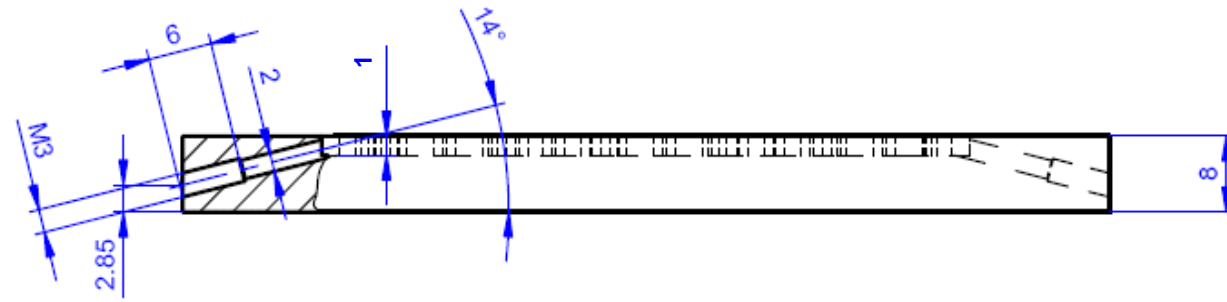
Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



**MATERIAL**  
Metacrilato

Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS	
Dibujado: <i>anamaria</i>			
Comprobado		Título: <b>PLACA EN CASCADA</b>	
Aprobado 1		A3 Plano	
Aprobado 2		Rev	
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias ±0,5 y ±1°		Archivo: Visualizacion_cascada.dft	
Escala	Peso	Hoja 1 de 1	

Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



**MATERIAL**

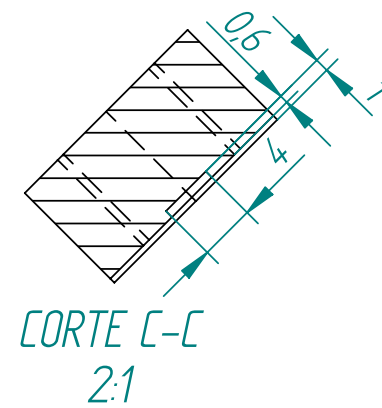
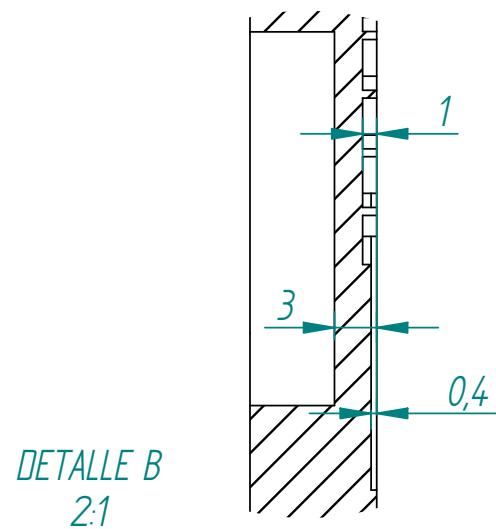
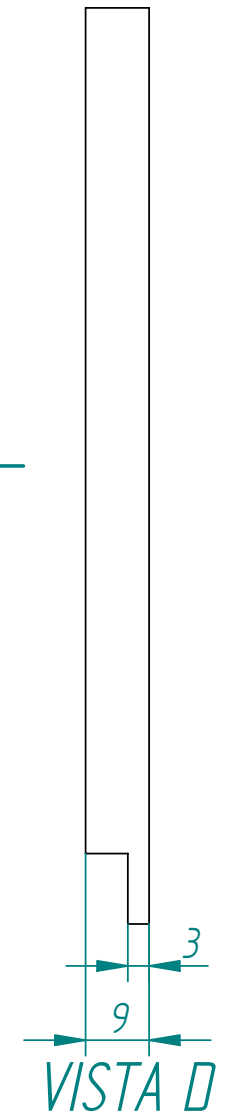
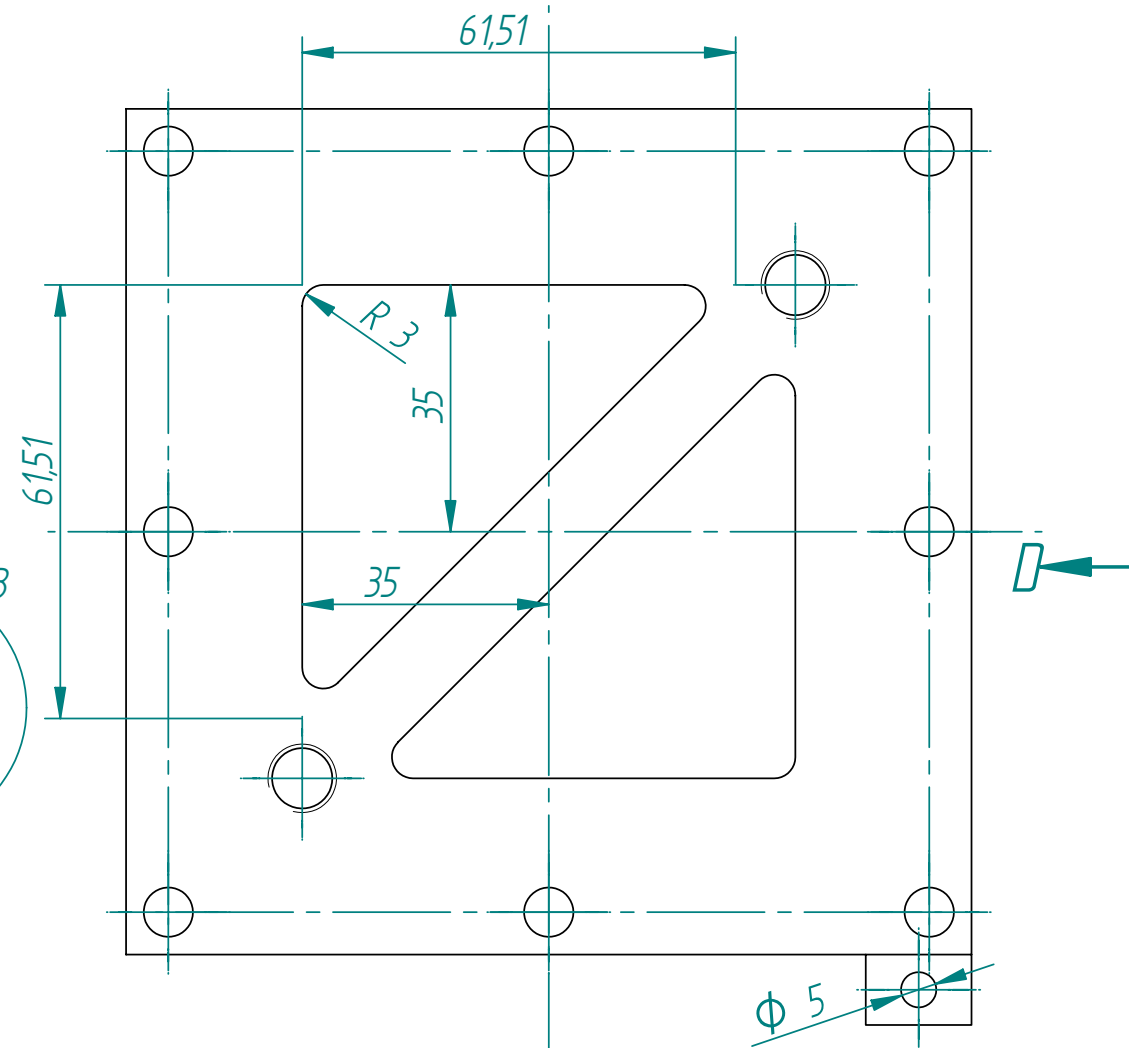
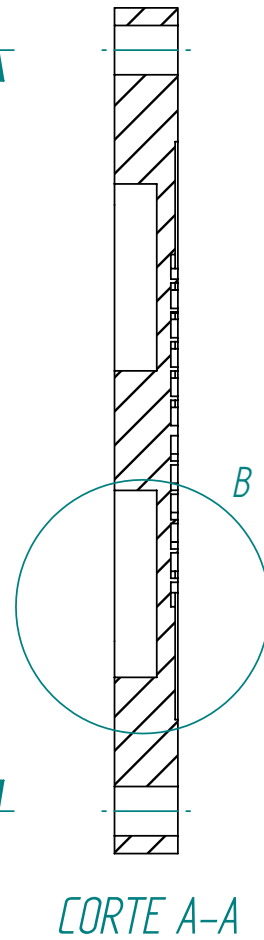
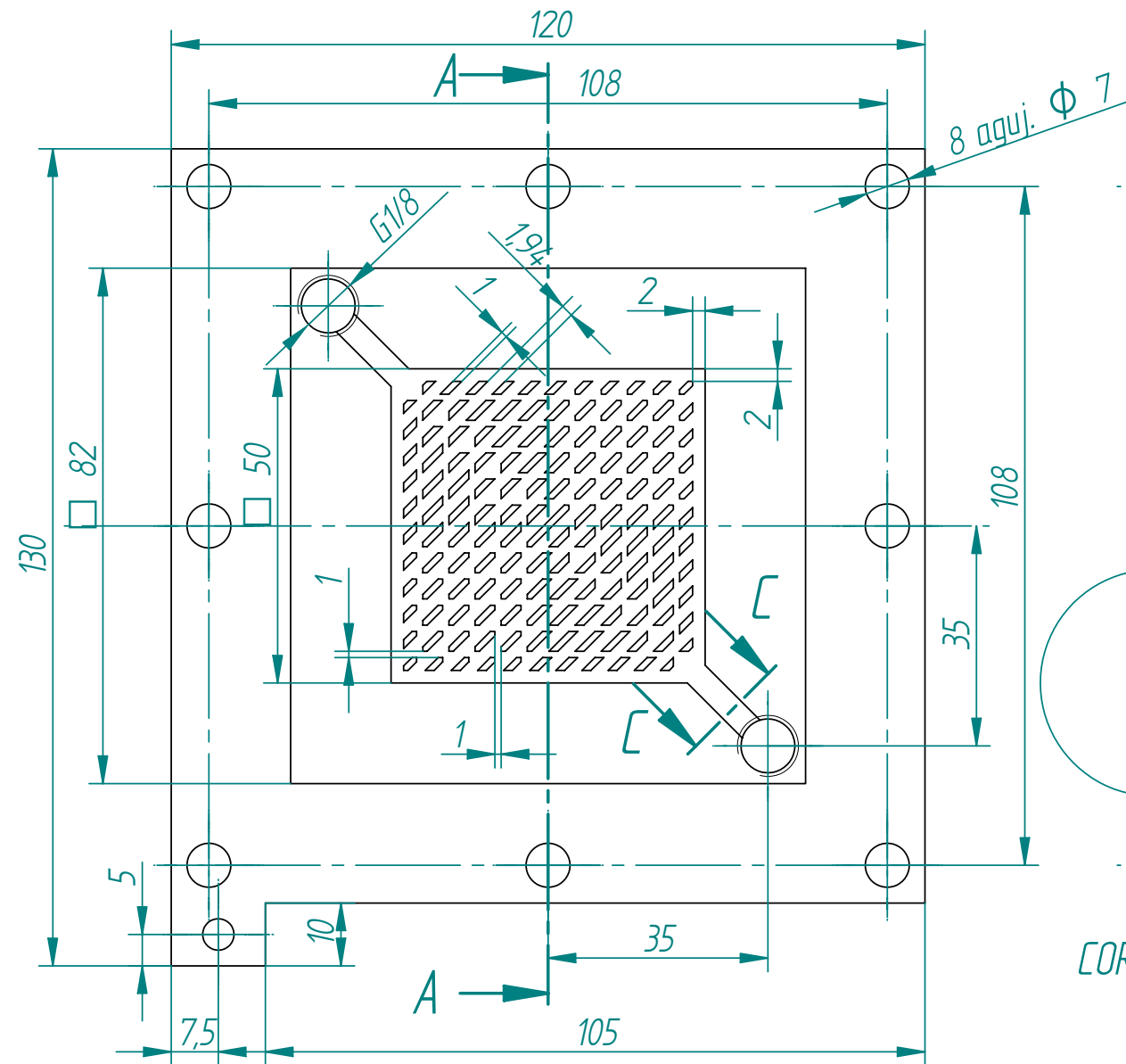
Metacrilato

Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS		
Dibujado	anamaria			
Comprobado		Título <b>PLACA SERPENTÍN-PARALELO</b>		
Aprobado 1				
Aprobado 2		A3	Plano	Rev
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias ±0,5 y ±1°		Archivo: Visualizacion_serpentin-paralelo.dft		
		Escala	Peso	Hoja 1 de 1



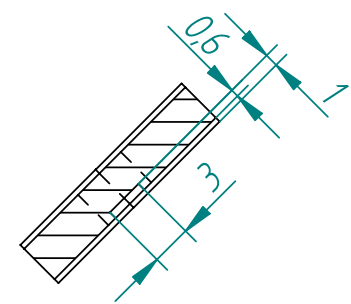
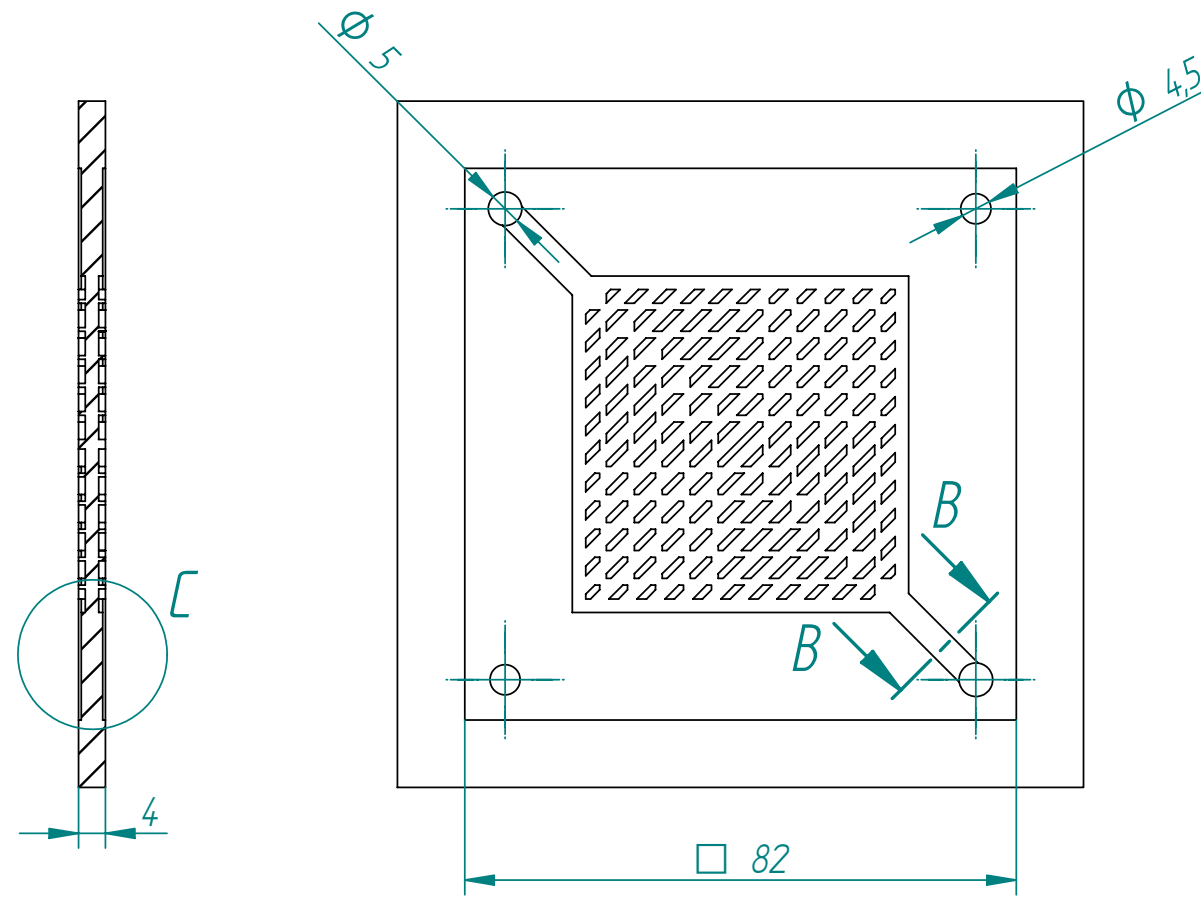
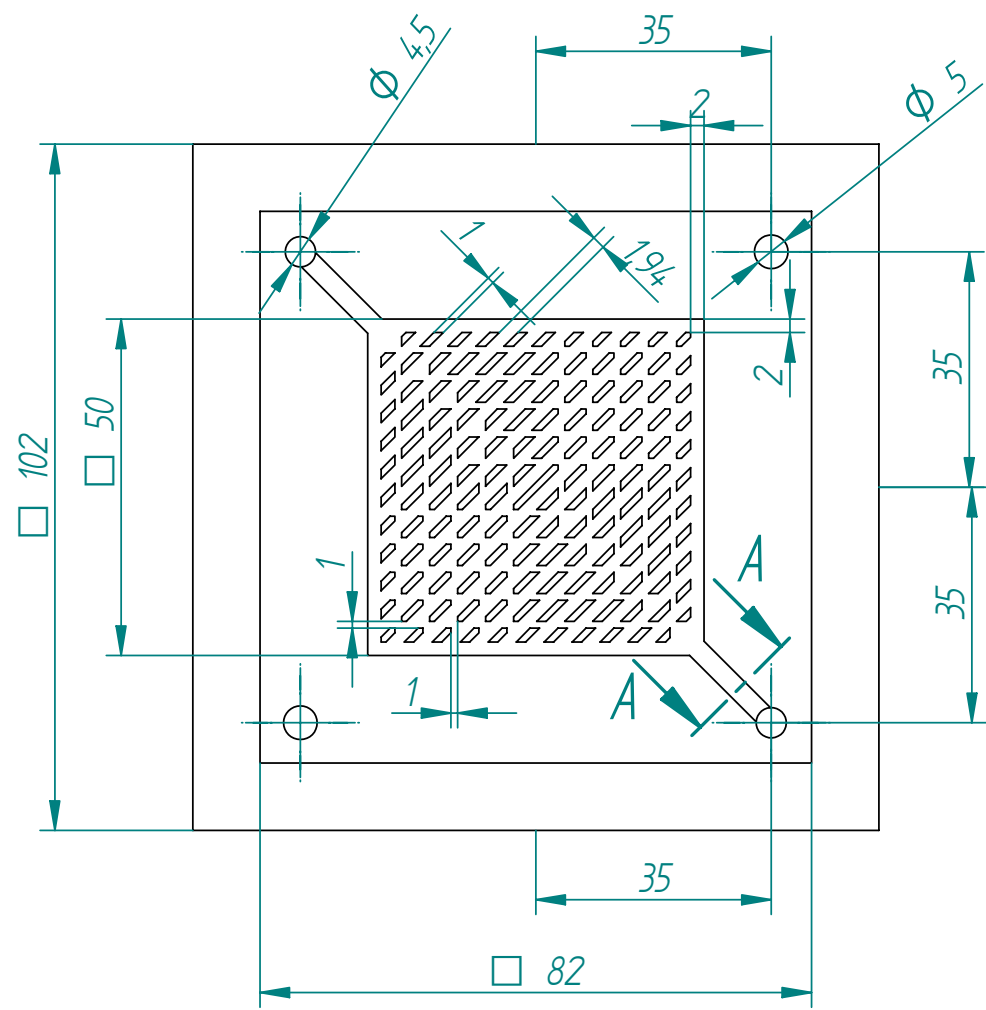


Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado

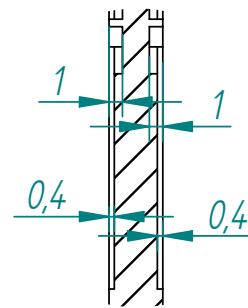


Nombre	Fecha	SOLID EDGE EDS-PLM SOLUTIONS	
Dibujado: anamaria		Título: <b>PROTOTIPO 1 Placa Terminal</b>	
Comprobado		A3	Plano
Aprobado 1		Rev	
Aprobado 2		Archivo: Prototipo1_Terminal CÁTODO.dft	
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias $\pm 0,5$ y $\pm 1^\circ$		Escala	Peso
		Hoja 1 de 1	

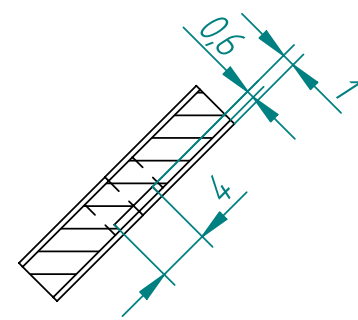
Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



CORTE A-A  
2:1



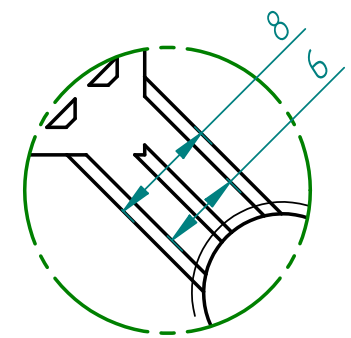
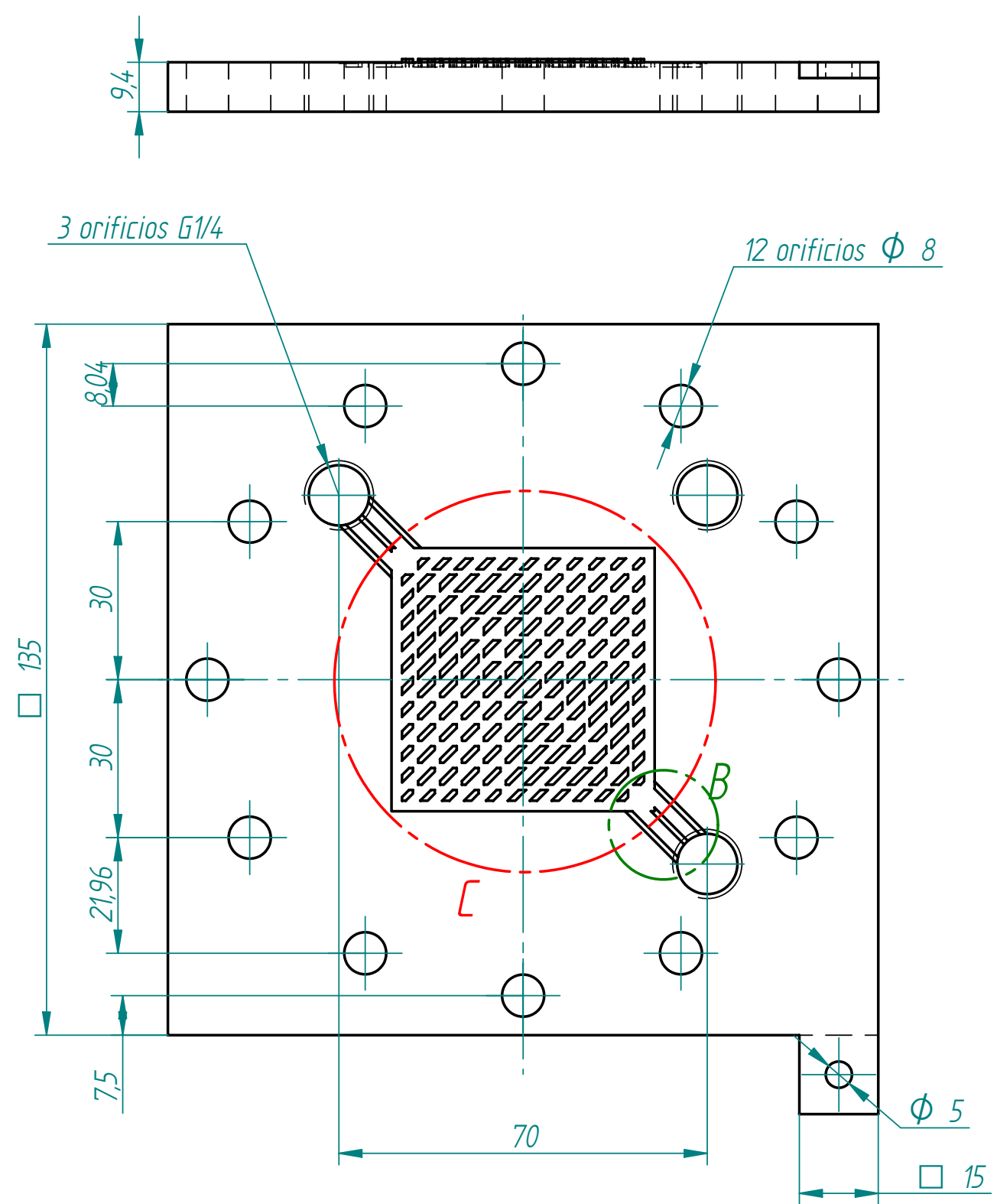
DETALLE C  
2:1



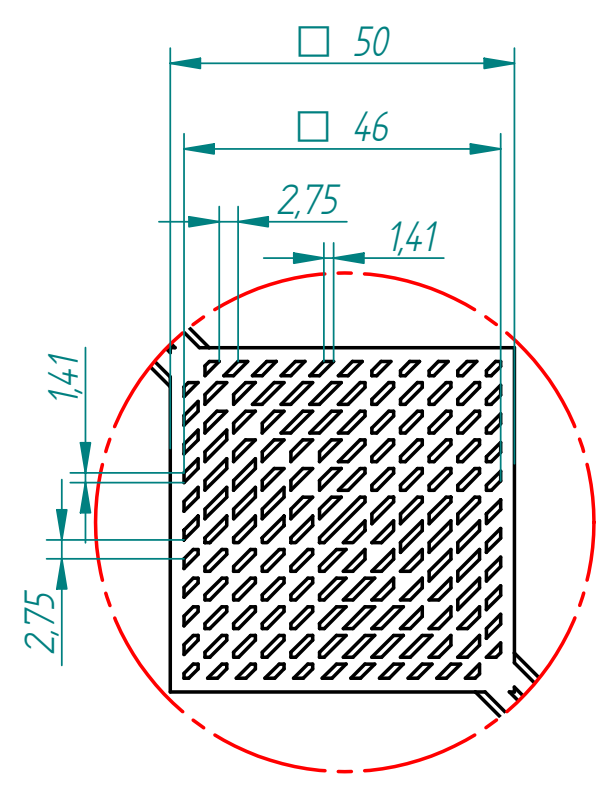
CORTE B-B  
2:1

Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS		
Dibujado	anamaria			
Comprobado		Título <b>PROTOTIPO 1</b> <b>Placa bipolar</b>		
Aprobado 1		A3	Plano	Rev
Aprobado 2				
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias $\pm 0,5$ y $\pm 1^\circ$		Archivo: Prototipo1_Placa bipolar.dft		
Escala		Peso	Hoja 1 de 1	

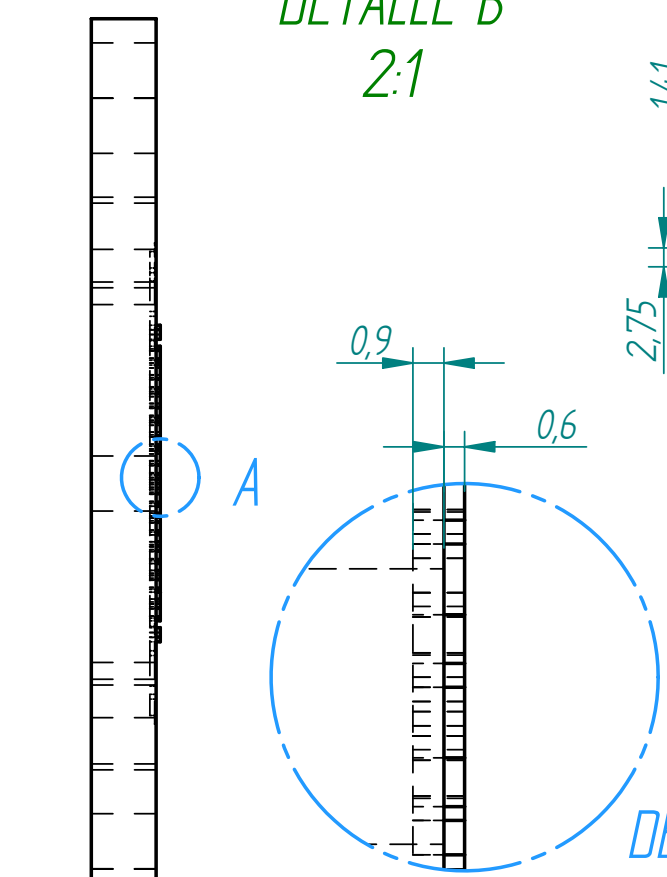
Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



DETALLE B  
2:1



DETALLE C  
1:1



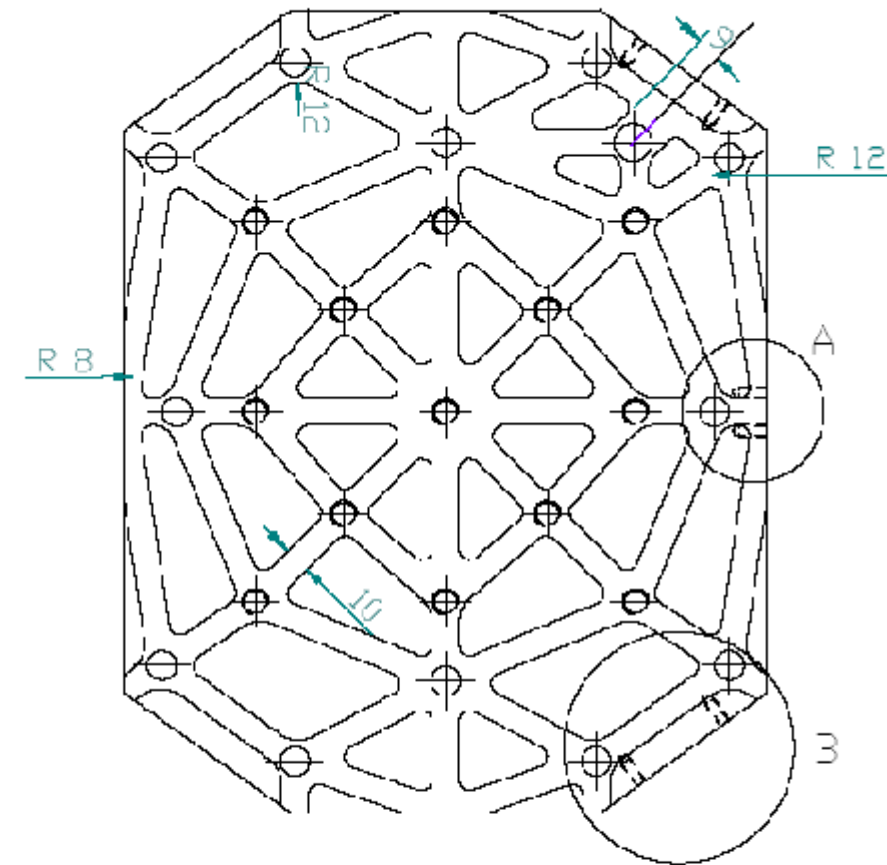
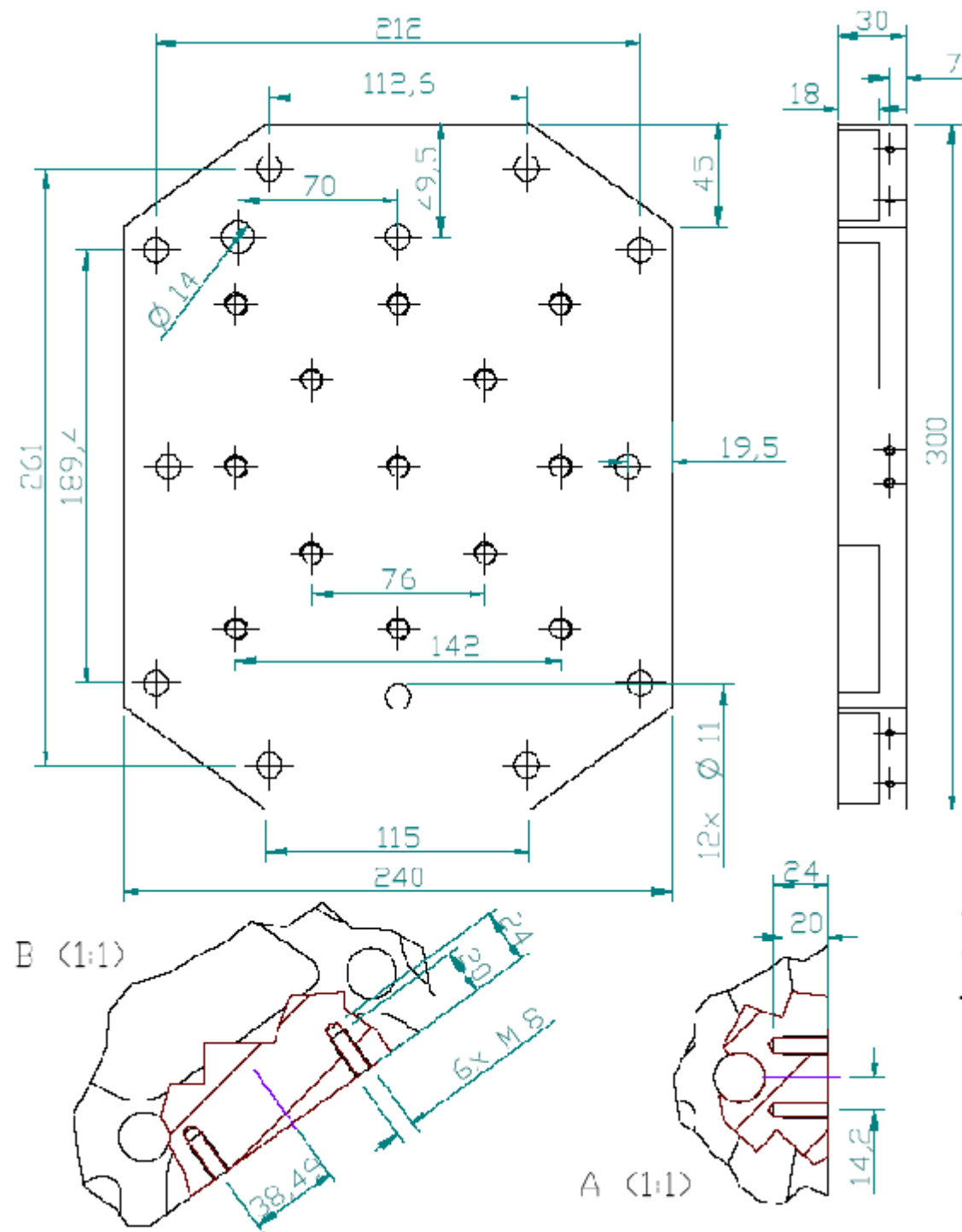
DETALLE A  
5:1

Dibujado	Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS		
Comprobado	anamaria				
Aprobado 1			Título <b>PROTOTIPO 2</b>		
Aprobado 2			<b>Placa Terminal</b>		
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias $\pm 0,5$ y $\pm 1^\circ$			A3	Plano	Rev
			Archivo: Prototipo2_Terminal CÁTODO.dft		
Escala <b>1:1</b>			Peso	Hoja 1 de 1	





Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



Todos los nervios tienen un espesor de 10 mm, excepto el nervio del agujero de 14 mm, que es de 18 mm

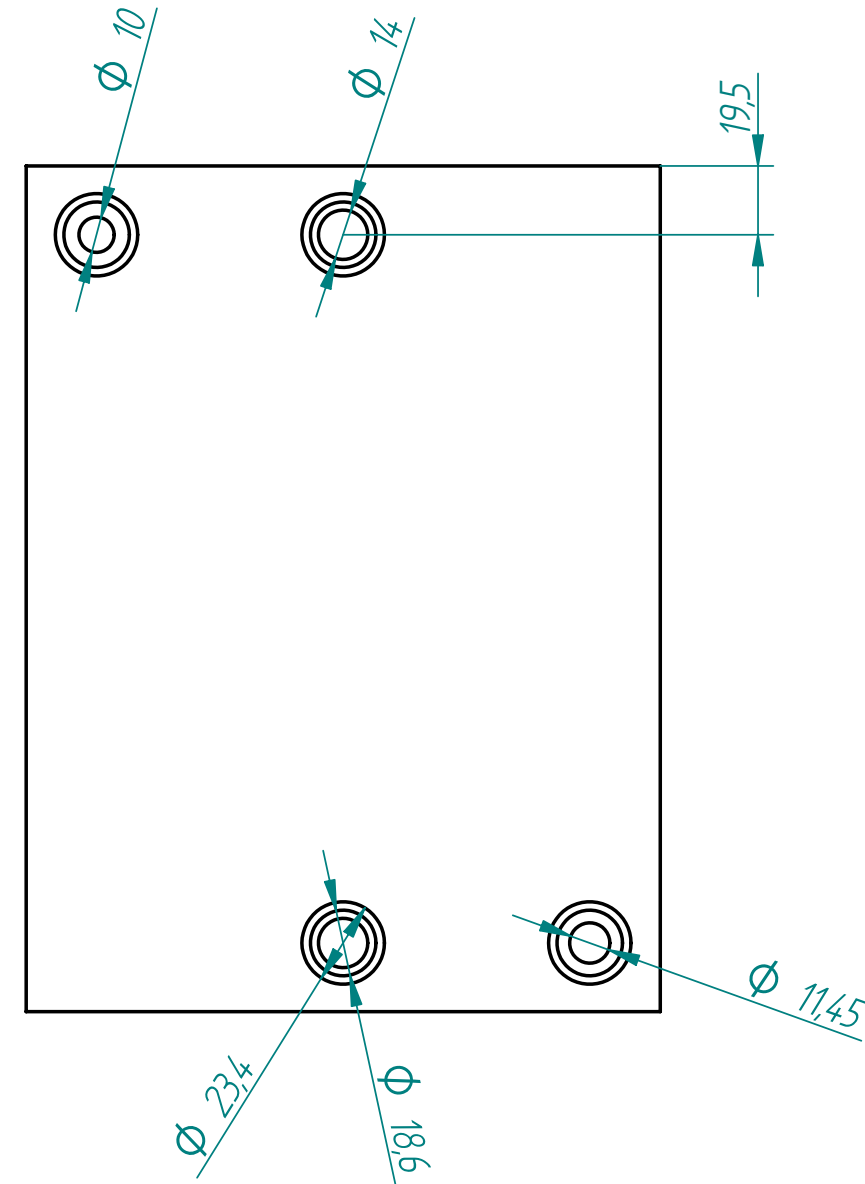
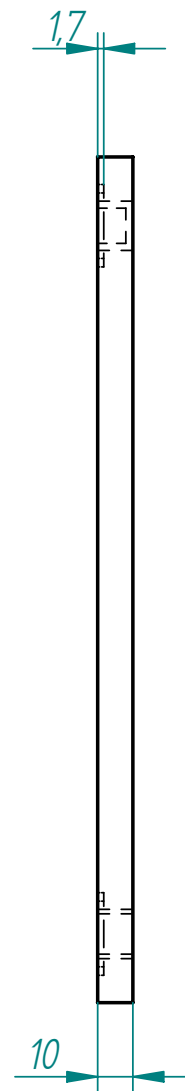
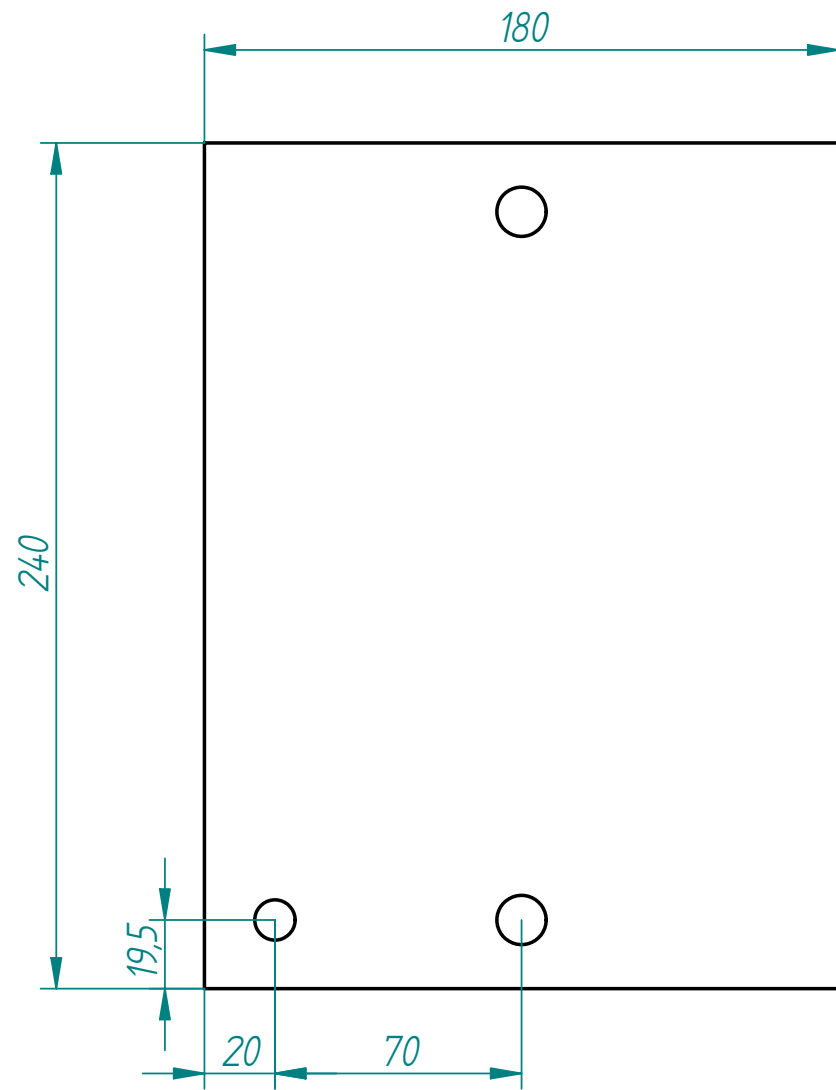
Todos los radios no acotados de los vaclados miden 12 mm.

**Material: Aluminio**

Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS		
Dibujado: <i>anamaria</i>				
Comprobado		Título <b>PILA 2kW</b> <b>Placa terminal</b>		
Aprobado 1				
Aprobado 2		A3	Plano	Rev
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias ±0,5 y ±1°		Archivo: Pila 2kW_placa terminal.dft		
		Escala	Peso	Hoja 1 de 1

Material: Delrin

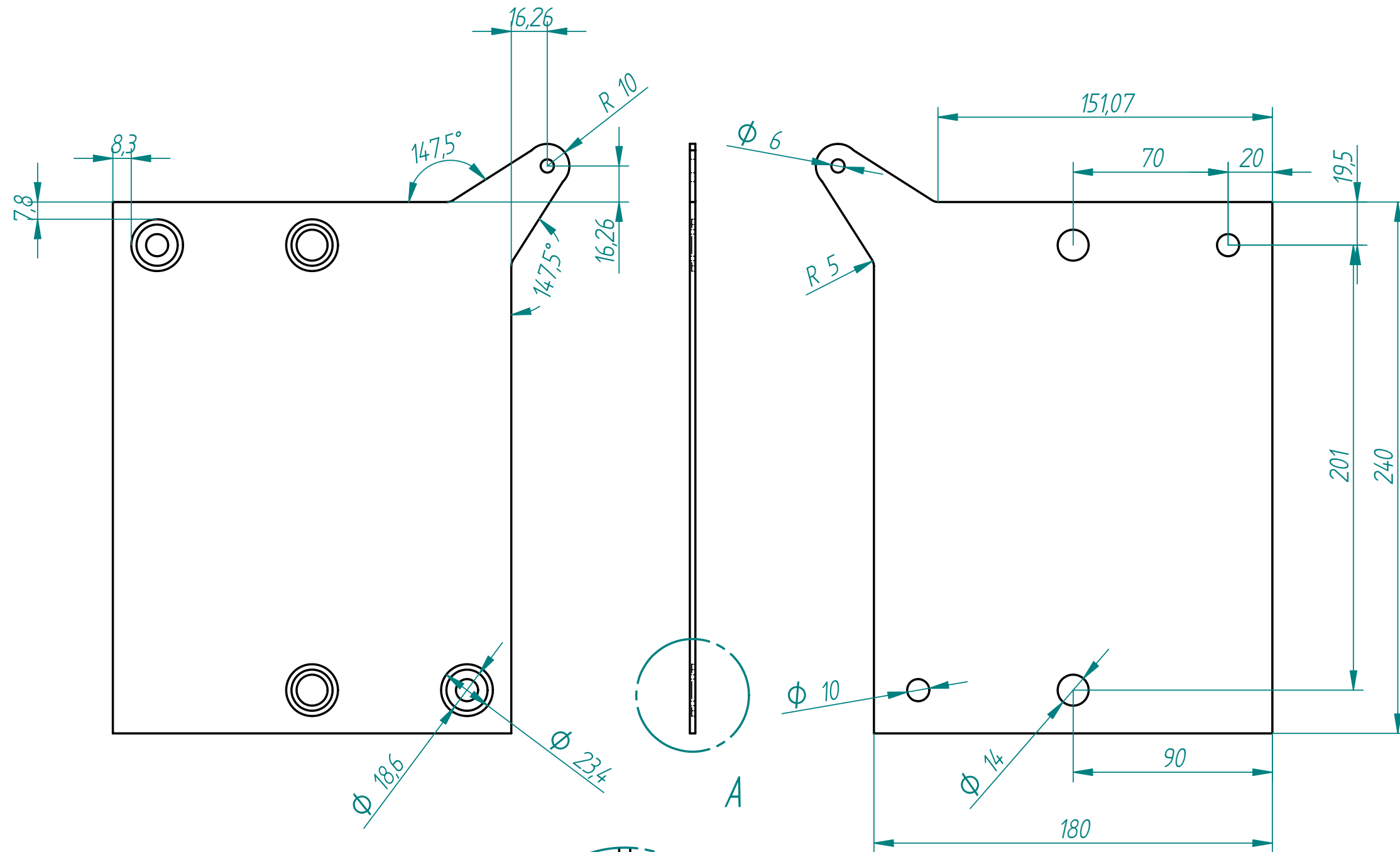
Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS		
Dibujado	anamaria			
Comprobado		Título <b>PILA 2kW</b> <b>Placa de presión</b>		
Aprobado 1				
Aprobado 2		A3	Plano	Rev
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias $\pm 0,5$ y $\pm 1^\circ$		Archivo: Pila 2kW_placa presion.dft		
		Escala <b>1:2</b>	Peso	Hoja 1 de 1

Material: Aluminio recubierto de oro

Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



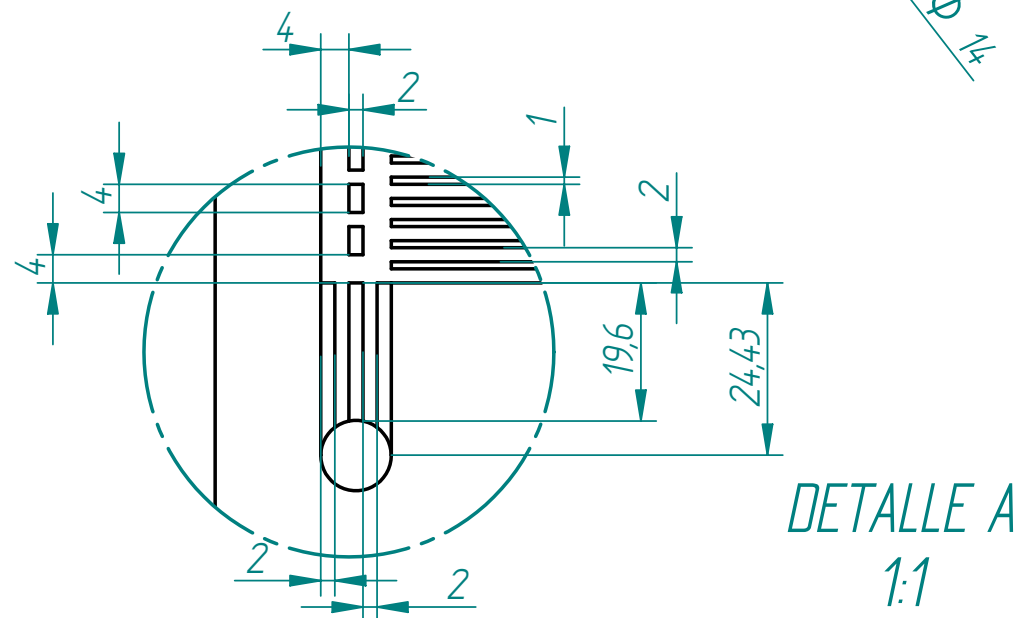
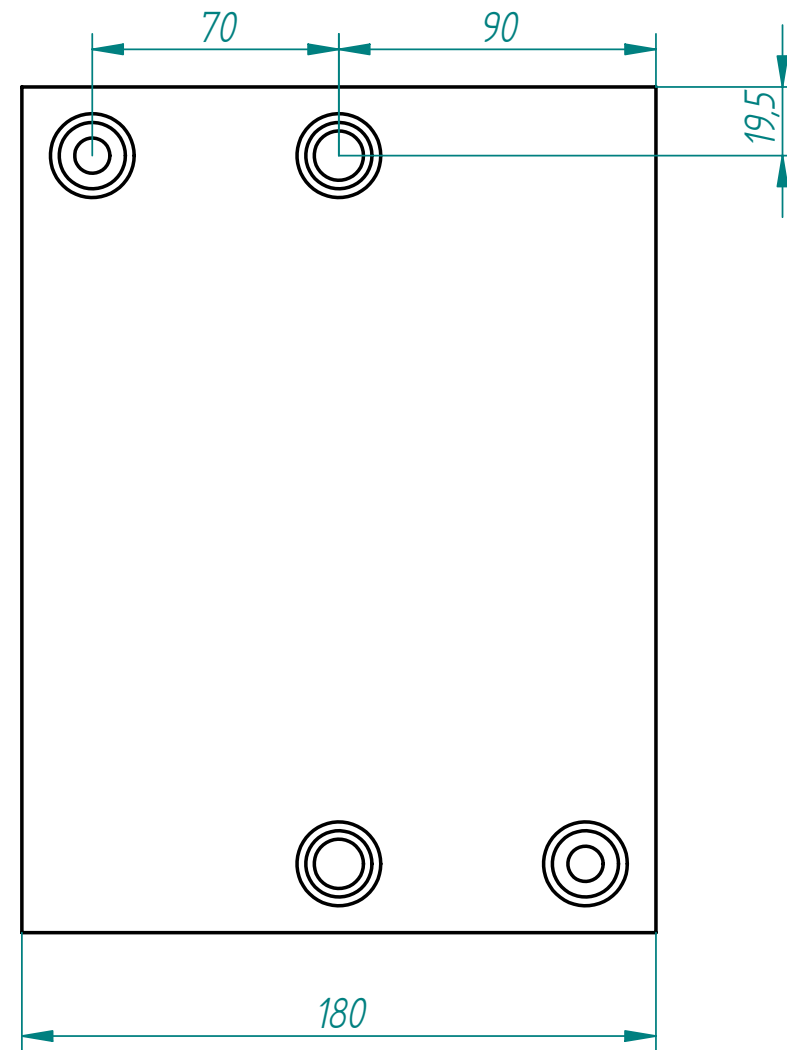
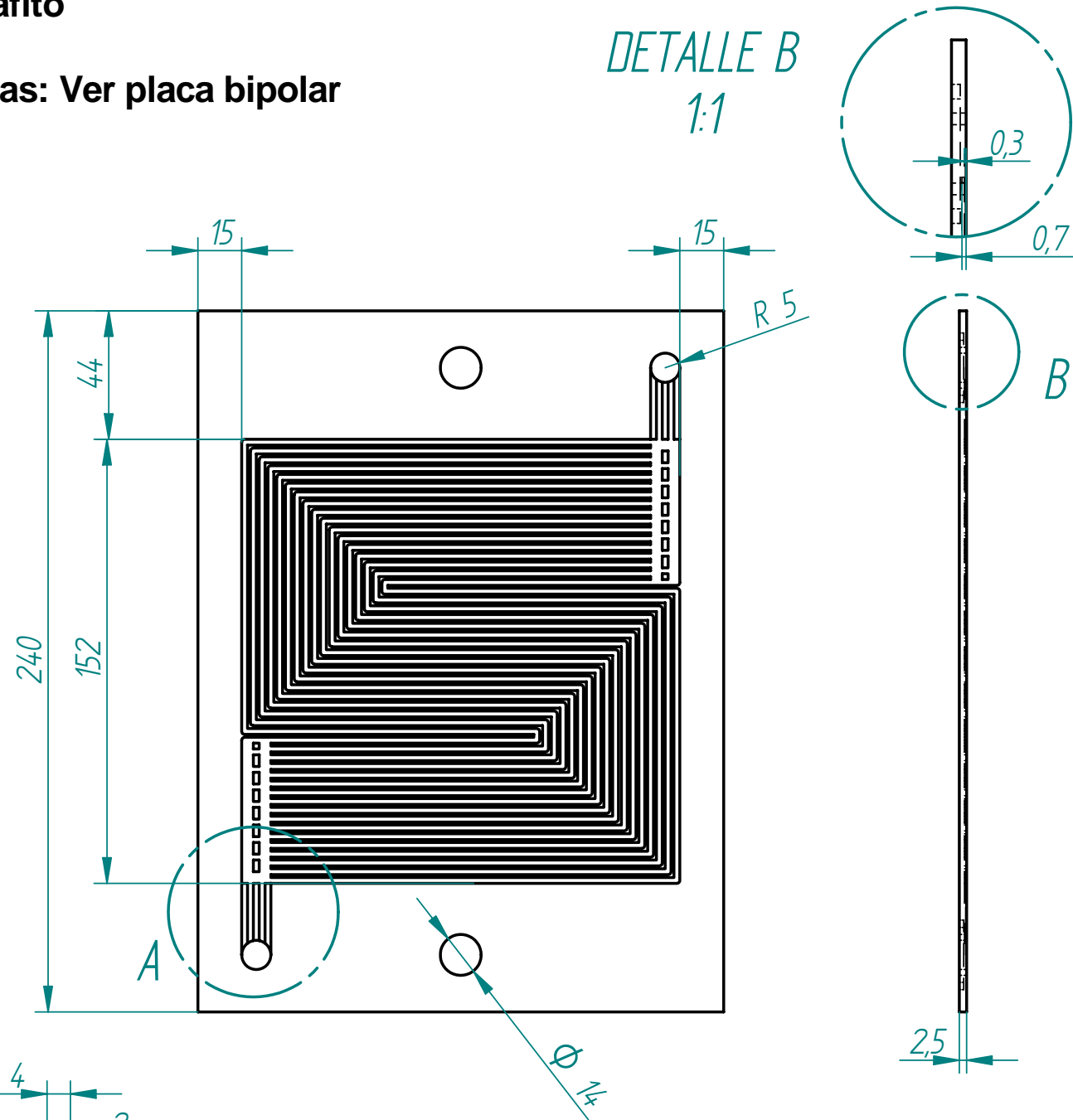
DETALLE A

Nombre	Fecha	SOLID EDGE	
Dibujado: <i>anamaria</i>		EDS-PLM SOLUTIONS	
Comprobado		Título: <b>PILA 2kW</b>	
Aprobado 1		<b>Colector de corriente</b>	
Aprobado 2		A3	Plano
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias $\pm 0,5$ y $\pm 1^\circ$		Rev	
		Archivo: Pila 2kW_colector.dft	
		Escala <b>1:2</b>	Peso
		Hoja 1 de 1	

**Material: Grafito**

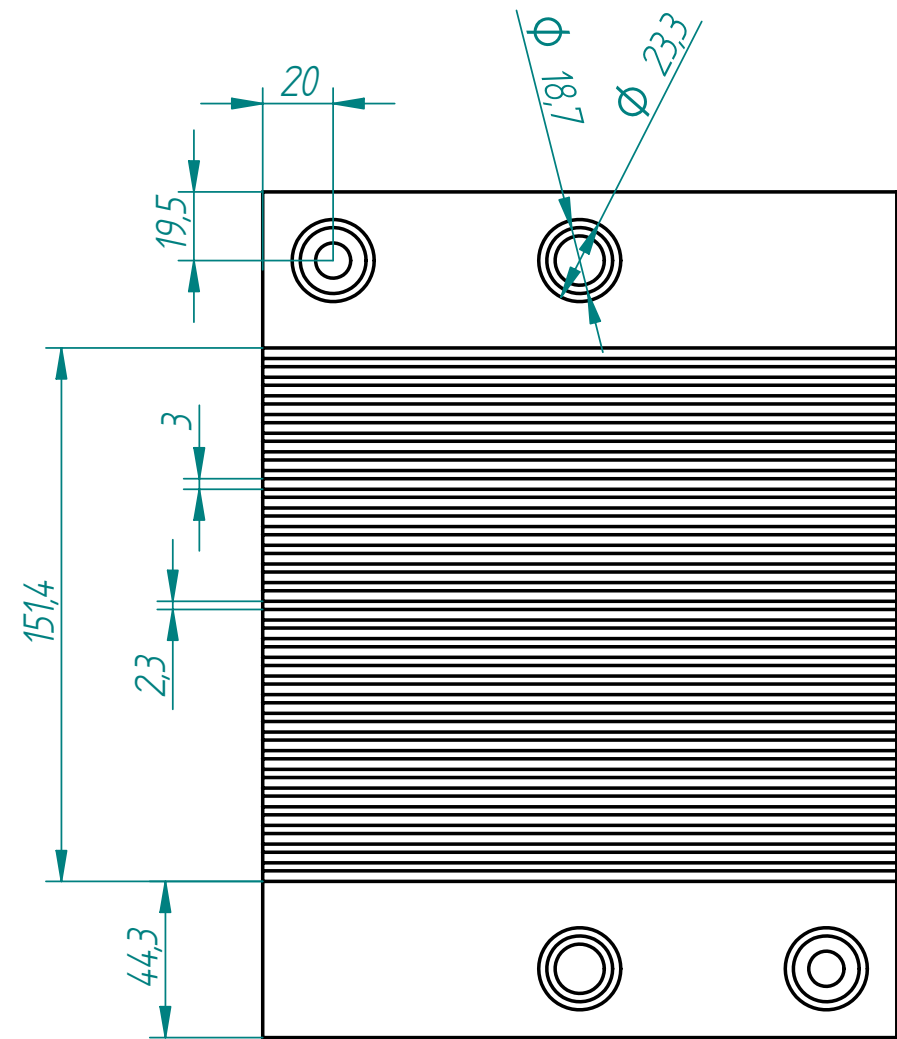
**Otras medidas: Ver placa bipolar**

Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado

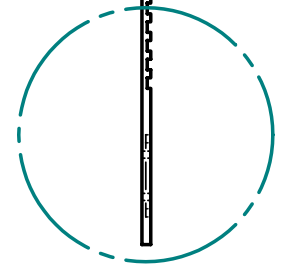


Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS		
Dibujado	anamaria			
Comprobado		Título		
Aprobado 1		<b>PILA 2kW</b>		
Aprobado 2		<b>Monopolar ánodo</b>		
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias ±0,5 y ±1°		A3	Plano	Rev
		Archivo: Pila 2kW_Monopolar_anodo.dft		
		Escala <b>1:2</b>	Peso	Hoja 1 de 1

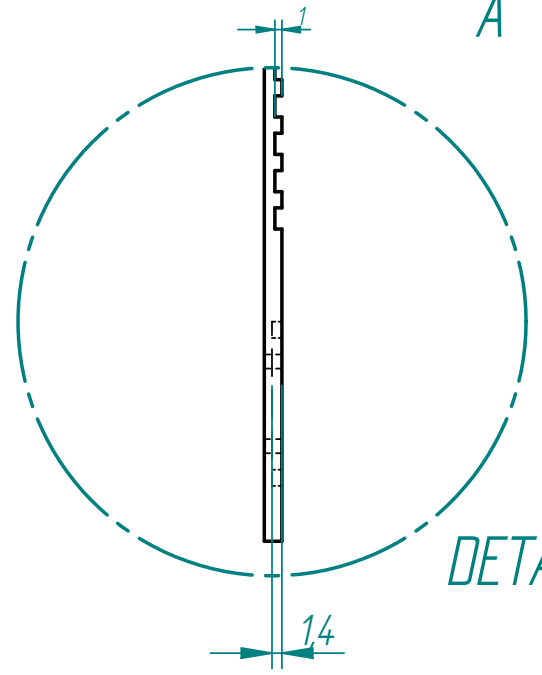
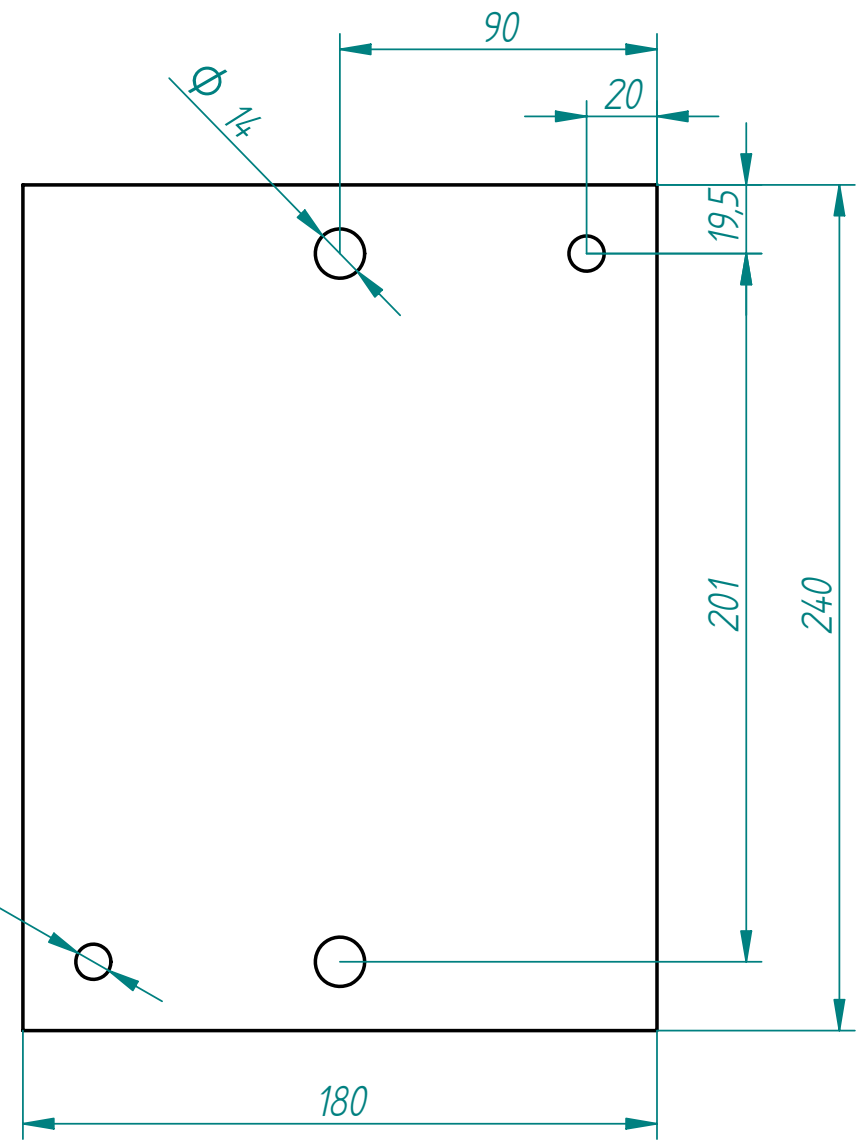
Revisiones			
Rev	Descripción	Fecha	Aprobado



25



A



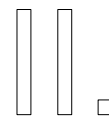
DETALLE A  
1:1

Material: Grafito

Otras medidas: Ver placa bipolar

Nombre	Fecha	<b>SOLID EDGE</b> EDS-PLM SOLUTIONS	
Dibujado	anamaria		
Comprobado		Título	
Aprobado 1		<b>PILA 2kW</b> <b>Monopolar cátodo</b>	
Aprobado 2		A3	Plano
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias ±0,5 y ±1°		Archivo: Pila 2kW_Monopolar_catodo.dft	
		Escala <b>1:2</b>	Hoja 1 de 1





## CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

---

### II.1. ARTÍCULOS EN REVISTAS INDEXADAS

- Félix Barreras, Ana M. López, Antonio Lozano, José E. Barranco. Experimental Study of the Pressure Drop in the Cathode Side of Air-forced Open-cathode Proton Exchange Membrane Fuel Cells. International Journal of Hydrogen Energy. Aceptado para publicar
- J. Barranco, F. Barreras, A. Lozano, A.M. Lopez, V. Roda, M. Maza, G.G.Fuentes, E. Almandoz. Cr and Zr/Cr nitride CAE-PVD coated aluminum bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, 11489-11498, 2010
- A.M. López, F. Barreras, A. Lozano, L. González, J.A. García, L. Valiño, R. Mustata. Experimental Study of the Durability of two different Coatings for Aluminum-based Bipolar Plates used in PEM Fuel Cell Stack. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, vol.12 (2-3), 97-102, 2009
- A.M. López, F. Barreras, A. Lozano, J.A. García, L. Valiño, R. Mustata. Comparison of Water Management between Two Bipolar Plate Flow-Field Geometries in Proton Exchange Membrane Fuel Cells at Low-density Current Range. Journal of Power Sources, vol. 192, 94-99, 2009

Estas publicaciones están anexadas en las páginas sucesivas.

## II.2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS Y CONFERENCIAS

- Ana M. López, J. Barroso, V. Roda, J. Barranco, F. Barreras, A. Lozano. *Design and development of the cooling system of a 2 kW open cathode polymer electrolyte fuel cell*. Ponencia aceptada. HYCELTEC 2011. Zaragoza, España.
- Ana M. López, Vicente Roda, José Barranco, Jorge Barroso, Félix Barreras, Antonio Lozano, Mario Maza. *Determination of Friction Factors and Pressure Drop in the Cathode Side of Air-Cooled PEM Fuel Cell Stacks*. Poster. A Grove Fuel Cell Event 2010. Zaragoza, España.
- J. Barranco, F. Barreras, A. Lozano, M. Maza, V. Roda, A.M. López. *Resistencia frente a la corrosión de un matriz de aluminio con recubrimientos de CrN para placas bipolares de pilas tipo PEM*. Ponencia (Dr. J. Barranco). CONAPPICE 2010. Sevilla, España.
- J. Barranco, A.M. López, F. Barreras, A. Lozano, M. Maza. *Cr and Cr/Zr Nitride Coated Aluminium Bipolar Plates for PEM Fuel Cells*. Ponencia (Dr. J. Barranco). HYCELTEC 2009. Vila Real, Portugal.
- Ana M. López, José E. Barranco, Félix Barreras, Antonio Lozano, Vicente Roda. *Design of high-power density cooled PEMFC prototypes*. Poster. HYCELTEC 2009. Vila Real, Portugal.
- José E. Barranco, Ana M. López, Félix Barreras, Antonio Lozano, Mario Maza Frechin, G. G. Fuentes, R. Pierrugues, E. Almandoz. *Influence of PVD coating in aluminium-based PEM fuel cell bipolar plates on the corrosion resistance*. Poster. HYCELTEC 2009. Vila Real, Portugal.
- Félix Barreras, Antonio Lozano, Ana M. López, José Barranco. *Different Coatings for Aluminium Bipolar Plates*. Poster. European Fuel Cell Forum, EFCF 2009. Luzern, Suiza.
- Ana M. López, Félix Barreras, Antonio Lozano, Juan A. García, Luis Valiño, Radu Mustata. *Efecto de la geometría del flujo de distribución de los gases reactantes en el manejo del agua en pilas de tipo PEM*. Ponencia (Dr. Félix Barreras). CONAPPICE 2008. Zaragoza, España.
- Ana M. López, Leandro González, Félix Barreras, Antonio Lozano, Juan A. García, Luis Valiño, Radu Mustata. *Estudio experimental de la formación y manejo del agua en monoceldas de pilas poliméricas*. Poster. HYCELTEC 2008. Bilbao, España.
- Ana M. López, Leandro González, Félix Barreras, Antonio Lozano, Juan A. García, Luis Valiño y Radu Mustata. *Diseño y fabricación de pilas PEM de alta densidad de potencia. Evaluación del Funcionamiento de los sistemas*. Ponencia. HYCELTEC 2008. Bilbao, España.



# Experimental Study of the Pressure Drop in the Cathode Side of Air-forced Open-cathode Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Félix Barreras<sup>1,\*</sup>, Ana M. López<sup>1</sup>, Antonio Lozano<sup>1</sup>, José E. Barranco<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LITEC, CSIC - Univ. Zaragoza. Maria de Luna, 10. 50018 – Zaragoza (Spain)

<sup>2</sup> Univ. Zaragoza, School of Engineering. Department of Mechanical Engineering. Maria de Luna, 3. 50018 – Zaragoza (Spain)

## ABSTRACT

An experimental work has been performed in order to study the pressure drop in air-forced open-cathode PEMFC architectures. Measurements have been obtained in an experimental setup specifically designed for the present research. Three different cathode configurations with aspect ratios ( $w_c/h_c$ ) from 0.83 to 2.5, as well as different flow conditions have been studied, varying the Reynolds number from 45 to 4,000. It has been verified that for the laminar region the pressure drop is proportional to the air velocity. For the present experiments, the boundary between the laminar and the transitional-turbulent region has been established for a Reynolds number of 500. Two different equations have been obtained to estimate the friction factor,  $f$ , one for the laminar flow and the other for the transitional-turbulent region. Using these equations, an excellent agreement between measured and predicted friction factors has been achieved for the entire range of experimental conditions ( $Re$ ,  $w_c$ ,  $h_c$ ) tested in this research.

**Keywords:** open-cathode, fuel cells, PEMFC, pressure drop, friction factor

---

\* Corresponding author. E-mail: felix@litec.csic.es.  
Ph.: (+34) 976 506 520. Fax: (+34) 976 506 644

## NOMENCLATURE

### Latin alphabet

$A$	cross-sectional flow area [ $m^2$ ]
$A_c$	cross-sectional flow area of one channel [ $m^2$ ]
$B$	constant dependent on the geometry of the channels
$D$	pipe diameter [ $m$ ]
$D_H$	hydraulic diameter for non-circular channels [ $m$ ]
$f$	friction factor, or Darcy friction factor
$f_F$	Fanning friction factor
$h_c$	channel depth [ $m$ ]
$K_L$	minor loss coefficient
$K_{L_G}$	minor loss coefficient for the grid-bars method
$K'_{L_G}$	equivalent minor loss coefficient for a perforated plate or dense grid
$l_c$	channel length [ $m$ ]
$N$	number of cells of the stacks
$n_c$	number of channels in cathode side
$p_{a_i}$	measured inlet pressure [ $bar$ ]
$p^{Std}$	standard pressure [ $bar$ ]

$\Delta P$	pressure drop [ $bar$ ]
$Q$	volumetric flow rate [ $m^3/h$ ]
$Q'_a$	measured volumetric air flow rate [ $Nm^3/h$ ]
Re	Reynolds number
$T_{a_i}$	measured temperature [ $^{\circ}C$ ]
$T^{Std}$	standard temperature [ $^{\circ}C$ ]
$v$	velocity [ $m/s$ ]
$w_c$	channel width [ $m$ ]

### Greek symbols

$\beta_2$	geometry parameter
$\varepsilon/D$	relative roughness
$\xi_0$	parameter used for $K'_{L_G}$ calculation
$\xi_{\gamma}$	tabulated value for $K'_{L_G}$ calculation
$\varepsilon_0$	tabulated value for $K'_{L_G}$ calculation
$\phi$	flow area ratio
$\rho$	density [ $kg/m^3$ ]
$\mu$	dynamic viscosity [ $Pa\cdot s$ ]
$\theta$	flow incidence angle

## 1.- INTRODUCTION

Open-cathode is an architecture that has become very popular for a wide power range in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) [1-13]. Free air-breathing PEMFCs are very attractive for small portable power applications due to their simple construction and minimum balance of plant. In this type of fuel cells, the oxygen needed for the electrochemical reactions is taken directly from the surrounding air by diffusion and natural convection in an entirely passive manner. Thus, parasitic power losses introduced by auxiliary components (fans, compressors, etc.) can be avoided. Similarly, the water produced in the fuel cell reaction is removed by evaporation from the open cathode side. However, if the open-cathode architecture is used in medium power stacks (from 100 W to 2 kW) the heat released in the electrochemical reaction plays an important role in the overall efficiency of the device, and has to be actively removed. So, an air stream has to be forced to flow throughout the cathode channels, in what is usually denoted as air-forced open-cathode configuration. As this air flow is used both to supply the amount of oxygen needed for cathodic reaction, and to maintain the stack temperature in the suitable range, the stoichiometry rate, that is, the ratio between the amount of air actually supplied to the stack and that consumed (oxygen) in the electrochemical reaction, reaches very large values typically from 10% up to 60% [14].

Heat and water management in PEMFC stacks using air-forced open-cathode architecture is not easy, and the air flow can cause adverse effects to the stack performance. An air flow lower than that needed for cooling purposes will produce an increase in the stack temperature. This situation can provoke a permanent degradation of the electrolyte membrane if it exceeds the glass transition temperature, or if it is sustained for a very long time. On the other hand, an excess air flow will reduce the average temperature of the stack, causing a decrease in the chemical reaction rate. Moreover, if the air flow through the cathode channels is large enough, the water balance in the stack can be altered. Water produced by the electrochemical reaction in this side of the stack is easily dragged and evaporated, the overall humidity is reduced, and eventually the polymeric membrane dries up causing a dramatic reduction to its proton conductivity.

Hence, the importance of the control of the air flow on the optimal performance of open-cathode PEMFCs is evident. Moreover, for practical applications, the total air flow is closely related to the total pressure drop that in turn depends on the friction factor. It is for all these reasons that the present experimental research is devoted to the analysis of the effect of

different channel cross-sections and volumetric flow rates on the pressure drop imposed to the air flow. New empirical correlations have been obtained for the friction factor as a function of the Reynolds number and the channel geometry for both laminar and transitional-turbulent flow conditions. Results obtained could have a direct influence on the appropriate selection of the air fan systems for open-cathode PEMFCs.

## **2.- PROBLEM STATEMENT**

The air system of a medium power open-cathode PEMFC stack is usually formed by several compact axial fans. These types of fans are characterized by a minimum audible noise, low power consumption, and small size. Besides, control of the air flow supplied is easily performed by changing the rotation speed (r.p.m) varying the supplied voltage. This is very important in order to cover the different operating conditions of the stacks. Axial fans can yield relatively large air flows overcoming pressure drops ranging from 70 Pa to 3 kPa. In PEMFC applications, they are typically placed in the outlet side of the cathode channels forcing the air to pass through them working in the suction regimen, as depicted in Fig.1. To ease the understanding of this configuration, the frontal end plate, and the current collector have been removed to allow visual access to the bipolar plates and fans.

### **2.1. Performance curve and operating point**

The performance curve of a fan depicts the volumetric flow rate as a function of pressure for the nominal rotation speed, represented by the solid line in Fig. 2. The air flow that the device can supply is strongly coupled with the total pressure drop imposed: the lower the pressure drop, the higher the actual flow rate. This relationship is very relevant to the selection of the air fan system for an air-forced open-cathode PEMFC stack. A typical performance curve for an axial fan is schematically depicted in Fig. 2.

In open-cathode PEM fuel cells, the total air flow needed to maintain the temperature in the working range of the electrolytic material is established by the heat balance as a function of the demanded current. Similarly, the pressure drop to be overcome by the air fan system is a function of the flow rate, the friction coefficients (which depend on the materials used in the bipolar plates and gas diffusion layers), the plate channel geometry (width, depth, and length), and the total number of cells in the stack. Nevertheless, the pressure drop imposed to the air flow by the air channels depends on the friction factor,  $f$ , or Darcy friction factor,  $f_D$ . This relationship is represented as the dotted lines in Fig. 2 for the pressure drop

calculated for different volumetric flow rates considering two friction factors. For a given value of the friction factor, the pressure drop imposed by the stack to the air flow (see eq. (1) lines below) intersects the performance curve of the fan system in a point, what is usually known as “operating point”. As shown in Fig. 2, for two different pressure drop curves, the fan will propel two different air flow rates for the same rotation speed.

Hence, friction factor has to be properly estimated to ensure the performance of an air-forced open-cathode PEMFC stack. For example, if it is underestimated (e.g. point 1 in Fig. 2) the predicted air flow rate,  $Q_1$ , would be much higher than that actually supplied by the fan system ( $Q_2$  in the same figure). If the total air flow rate is lower than that required by the heat balance calculation, the stack temperature will increase endangering the performance of the device.

## 2.2. Pressure drop in the air channels

A flowfield geometry typically used in the cathode side of open-cathode PEMFCs is formed by several parallel straight channels with rectangular or square cross-section traversing the plate. The total pressure drop includes the friction loss due to the fluid flow along the channels, as well as the minor losses at the entrance and exit sections due to the sudden change in flow area, and is expressed by the equation,

$$\Delta P_{Total} = \Delta P_{friction} + \Delta P_{minors} = f \frac{l_c}{D_H} \frac{\rho v^2}{2} + \sum K_L \frac{\rho v^2}{2}. \quad (1)$$

Here, the first term of the right-hand side corresponds to the very well known Darcy-Weisbach expression, which is normally used to calculate the head loss of a steady flow of an incompressible fluid with density,  $\rho$ , and velocity,  $v$ .  $D_H$ , and  $l_c$  are the hydraulic diameter and the length of the channels, respectively. The hydraulic diameter can be easily calculated as,

$$D_H = \frac{4(w_c \cdot h_c)}{2(w_c + h_c)}. \quad (2)$$

where  $w_c$  and  $h_c$  are the channel width and depth, respectively. The second term of the right-hand side in eq. (1) corresponds to minor losses, where  $K_L$  is the loss coefficient.

As fluid density and velocity are directly imposed by the given flow conditions, and geometric values are intrinsic to the geometry of the bipolar plate channels, there are only two unknown parameters in eq. (1):  $f$  and  $K_L$ . For flow in round pipes, it has been found that

the friction factor is only function of the Reynolds number,  $f = f(\text{Re})$  if the flow is laminar, where

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\mu}. \quad (3)$$

If the flow is moderately turbulent, the friction factor depends on both the Reynolds number and the relative roughness,  $f = \phi(\text{Re}, \varepsilon/D)$ . For fully turbulent flows,  $f$  is independent of the Reynolds number [15]. A typical example that summarizes these features is the Moody chart that covers an extremely wide range of flow parameters for circular pipes. For steady laminar flows the friction factor can be estimated by

$$f = \frac{64}{\text{Re}}, \quad (4)$$

while the entire non-laminar range is normally described by an empirical fit of the pipe flow pressure drop data

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2.0 \log \left( \frac{\varepsilon/D}{3.7} + \frac{2.51}{\text{Re} \sqrt{f}} \right), \quad (5)$$

also known as the Colebrook-White formula [16].

A difficulty when using eq. (5) is that an iterative scheme is needed to calculate the friction factor, due to the implicit dependence on itself. Because of different inherent inaccuracies involved (relative roughness, experimental data, etc.), as a rule of thumb, no more than a 10% accuracy can be expected when using the Moody chart or the equivalent Colebrook-White formula to calculate  $f$ .

Since the work of Moody in 1944 [17], a large variety of empirical correlations based on eq. (5), can be found in the Literature to estimate the friction factor in round pipes [18-28]. For fully developed turbulent flows, these empirical equations can be used for noncircular channels with more or less precision. However, all of them fail dramatically when used for laminar and moderately turbulent regions, reporting deviations above 30% when compared to experimental measurements. Nevertheless for laminar flows in PEMFC applications where channels have a rectangular/square cross section, the inverse dependence between friction factor and Reynolds number in eq. (4) can be maintained including a geometric correction factor  $f = K/\text{Re}$  that accounts for the channel aspect ratio,  $w_c/h_c$ . An application example for steady laminar Hagen-Poiseuille flow is eq. (6) [29], which is an empirical correlation using the Fanning friction factor first reported by Kays and Crawford [30],

$$\text{Re } f_F = 13.84 + 10.38 \exp\left(\frac{-3.4}{w_c/h_c}\right), \quad (6)$$

or the equivalent eq. (7) using the Darcy friction factor as reported by Barbir [14],

$$\text{Re } f = 55 + 41.5 \exp\left(\frac{-3.4}{w_c/h_c}\right), \quad (7)$$

where the Darcy friction factor is 4 times the Fanning one [31].

To estimate the second term in the right-hand side of eq. (1), the coefficient for minor losses for sudden expansions or contractions,  $K_L$ , has to be determined. In fact, standard methods to calculate  $K_L$  can be found in any Fluid Mechanics textbook. For a sudden expansion, and Reynolds number in the range  $10 < \text{Re} < 3,500$ , the pressure loss coefficient  $K_{L_1}$  can be estimated using tabulated values as a function of both Re and the area contraction ratio [32]. A similar procedure has been used for the sudden contraction pressure loss coefficient,  $K_{L_2}$ , but in this case the Reynolds range of validity is extended from 10 to 10,000. For flow conditions out of that range,  $K_{L_1}$  and  $K_{L_2}$  can be approximated by

$$K_{L_1} = \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)^2, \text{ and} \quad (8)$$

$$K_{L_2} = 0.5 \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right), \quad (9)$$

In both cases,  $A_1$  refers to the small section area, and  $A_2$  to the large one. The Reynolds number is calculated using the flow conditions at the small cross-section area ( $A_1$ ).

### 3.- EXPERIMENTAL PROCEDURE

Three different channel configurations for an open-cathode PEMFC stack have been studied, as can be observed in Table 1. The width and depth of the channels have been varied, but keeping the same total air flow area ( $A_{Air}^{Total} \cong 0.0006 \text{ m}^2$ ), defined as

$$A_{Air}^{Total} = A_c \cdot n_c \cdot N,$$

where  $A_c = w_c \cdot h_c$  is the cross-sectional flow area of one channel,  $n_c$  is the number of channels in the cathode side of each plate, and  $N$  is the number of cells in the stack.

For all configurations, both the channel length,  $l_c$  (equal to the length of the plate), and the number of channels in each plate have also been kept fixed to 125 mm and 20, respectively. The definition of these parameters is schematically represented in Fig. 3.

It is important to note that the following experiments have been performed without electrochemical reaction, because no hydrogen was supplied to the stack, even when materials typically used in membrane electrode assemblies have been used to form the cells. Hence, the measured inlet air flow is the actual one circulating across the plates, and no corrections are required for the pressure drop estimation.

### 3.1. Experimental facility

As can be observed in Fig. 4, polyvinyl chloride (PVC) pipes have been connected to the inlet and outlet of the stacks. The inner diameter of each pipe is 105 mm, and they are large enough to guarantee fully developed flow inside them. Special care has been taken to ensure the perfect sealing at the joining sections. The air flow has been supplied using a pressurized line connected to a multistage compressor capable of delivering a maximum flow rate of 100 m<sup>3</sup>/h at 8 bar. The injected air flow conditions (volumetric flow, pressure, and temperature) have been measured with a rotameter, a manometer, and a PT-100 resistance thermocouple. As the air volumetric flow is measured with a rotameter calibrated for standard conditions, the readings have to be corrected for the actual pressure and temperature values

$$Q_{a_i} = Q'_a \sqrt{\frac{p^{Std}}{p_{a_i}} \frac{T_{a_i}}{T^{Std}}} \quad (10)$$

where  $Q'_a$  is the measured air volumetric flow rate,  $p^{Std}$  and  $T^{Std}$  the standard pressure and temperature, and  $p_{a_i}$  and  $T_{a_i}$  the measured pressure and temperature, respectively. The density of the air flow is calculated using the ideal gas equation.

The pressure drop imposed to the air flow by the flowfield geometry of the different cathode configurations has been measured with the inclined column manometer also depicted in Fig. 4. Even when the measurement points have been placed as close as possible to the inlet and outlet sections of the stack, the measured pressure drop includes the minor losses caused by adapting the round section of the pipes to the square ones in the stack inlet and outlet. Nevertheless, as the geometry of every section is known, minor losses can be analytically calculated. Then, using eq. (1), the friction factor is determined by



$$f = \frac{D_H}{l_c} \left( \frac{2 \Delta P_{measured}}{\rho v^2} - \sum K_L \right) \quad (11)$$

### 3.2. Determination of minor losses

In order to determine the minor losses, a detailed analysis of both inlet and outlet joint sections have been performed. Each one of them has been divided into 2 subsections as shown in Fig. 5. The inlet section is divided into a sudden contraction from the pipe inlet diameter (105 mm) to the diameter of the plate connecting to the stack (67 mm), from section I to section II, and a sudden expansion in section II-III from the cross-section of the plate to the total frontal open flow area of the cathode. Section III corresponds to the flow inside the straight cathode channels where only friction head loss has to be considered. The outlet section is then composed by a sudden contraction (section III-IV) from the total frontal open flow area of the cathode to the diameter of the plate that connects to the stack, and finally section IV-V considers an expansion to fit the inner diameter of the PVC pipe.

The determination of minor losses coefficients for sudden expansions or contractions (I-II, and IV-V) has been discussed in section 2.2. However, to calculate the minor losses at the inlet and outlet section of the channels (II-III, and III-IV), the grid-bar method suggested by Idelcki [32] has been used. This method represents more accurately the pressure drop at the inlet and outlet of the cathode channels, instead of considering a total flow area resulting from the sum of the individual cross-sectional area of each channel. Then, minor head losses associated to the entrance and exit of the cathode are estimated considering the air flowing through a grid formed by straight bars aligned to the flow direction. The minor loss coefficient corresponding to the grid-bar method,  $K_{LG}$ , can be calculated by the equation

$$K_{LG} = \beta_2 \cdot K'_{LG} \cdot \sin \theta \quad (12)$$

where  $\beta_2$  is a parameter that depends on the geometry, which is equal to 1 for a straight bar,  $K'_{LG}$  is the loss coefficient equivalent for perforated plate or dense grid, and  $\theta$  the flow incidence angle (0 in our experiments). For  $Re < 10^5$ , the loss coefficient equivalent for a perforated plate or dense grid,  $K'_{LG}$ , is calculated as

$$K'_{LG} = \left( \xi_\gamma + \varepsilon_0^{-Re} \cdot \xi_0 \right) \frac{1}{\phi^2} \quad (13)$$

Here  $\xi_\gamma$  and  $\varepsilon_0^{-Re}$  are tabulated values also dependent on the Reynolds number at the inner section, and on the flow area ratio ( $\phi$ ) defined as

$$\phi = \frac{A_{T_c}}{A_{T_{oa}}}, \quad (14)$$

where  $A_{T_c}$  is total flow area of the cathode channels, and  $A_{T_{oa}}$  the total frontal open area of the cathode, including the frontal area of the channel walls. For the three cathode geometries, the flow area ratios are 0.21, 0.28, and 0.3, respectively. On the other hand,  $\xi_0$  can be calculated using the expression

$$\xi_0 = \left( 0.5 + \frac{l_c}{D_H} \sqrt{(1-\phi)} \right) (1-\phi) + (1-\phi)^2. \quad (15)$$

For the grid-bar method, the average velocity corresponding to the total frontal open flow area of the cathode has been used during the calculation of this minor loss.

#### 4.- RESULTS

Results obtained for the pressure drop, including both friction and minor losses, using the discussed methodology are displayed in Fig. 6a). Friction factor coefficients have been calculated using eq. (11), and are depicted in Fig. 6b).

A key point when estimating the friction factor is to determine if the flow is either laminar or turbulent. Since the pioneering experiments of Osborne Reynolds in 1883 on the transition from laminar to turbulent flow in a round pipe [33], several research works have been performed in order to obtain the transition point (or region) for different experimental configurations. It has been concluded that the Reynolds number at which such transition takes place depends on both the flow conditions and the geometry bounding the fluid flow. So, it has been established that the critical Reynolds number is 2,300 for circular pipes, and only 1,400 if the fluid flows between two parallel plates [34]. These values can also be altered if the conditions at the inlet section change.

Similarly to what has been demonstrated for other flow configurations [34], in the present experiments the pressure drop is proportional to the air velocity for low values of this parameter. However, for high air velocity this behavior changes, and the pressure drop becomes proportional to  $v^{1.75}$ . Between these two limiting cases there exists a transitional zone where the flow is neither laminar nor fully turbulent, but that can be approximated to the turbulent one. As can be observed in Fig. 7, two different zones are considered for the three cathode configurations. The Reynolds number where the flow moves from laminar to

turbulent is around 500. Below this value, a linear relationship between air velocity and pressure drop has been verified, while a power dependence has been obtained for values above 500. The corresponding limiting velocities for the three cases studied are summarized in Table 2.

Once the limiting Reynolds number is established, empirical correlations can be obtained for both laminar and transitional-turbulent zones based on physical reasoning. First, it could be expected that the inverse dependence between friction factor and Reynolds number typical for laminar flows, expressed in the form  $f = B/Re$ , should be fulfilled. The dependence of the friction factor on Reynolds number for the experimental data corresponding to the laminar region of the three channel configurations is plotted in Fig. 8. The  $B$  values obtained for the three cathodes are 72.61 for cathode 1 (Fig. 8a), 64.06 for cathode 2 (Fig. 8b), and 60.53 for cathode 3 (Fig. 8c). This result indicates that there is a strong dependence of the constant  $B$  on the geometry of the channels, as also expressed in eqs. (6) and (7).

In order to determine the influence of the geometric ratio ( $w_c/h_c$ ) on the  $B$  factor, the corresponding points for the three configurations studied are plotted in Fig. 9. Fitting an exponential trend to them, the following equation is obtained:

$$Re f = 58.91 + 50.66 \exp\left(\frac{-3.4}{w_c/h_c}\right). \quad (16)$$

Using eq. (16) the relative error for the estimation of the friction factor is always below 5% for the range of Reynolds numbers, width and depth of the channels used in the experiments. It should also be pointed out that for square channels the friction factor can be estimated as  $f = 60/Re$ .

In Fig. 10, the predicted values for friction factor,  $f$ , using eqs. (7) and (16) are compared with those calculated using eq. (11) for all the experimental measurements corresponding to the laminar region of the three cathode configurations. The straight line corresponds to a perfect agreement between predicted and experimental values. As can be observed, a reasonably good fit is obtained for eq. (7) derived by Barbir [14], except for Reynolds numbers lower than 100, located at the right of the dotted line in Fig. 10. In this range, corresponding to a stoichiometric ratio lower than 15 for a stack of 1 kW, the predicted  $f$  is underestimated. On the other hand, friction factor values are accurately predicted using eq. (16), even for low Reynolds numbers.

For the transitional-turbulent flow range, the aim is to fit the experimental data to an equation with the form

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = a \cdot \log \left( b + \frac{c}{\text{Re} \sqrt{f}} \right) \quad (17)$$

where  $a$ ,  $b$  and  $c$  are constants [34]. This equation is similar to the Colebrook-White formula used in the Moody chart for the whole non-laminar range, where the influence of the relative roughness is included into the  $b$  constant. This assumption is correct because the materials used in bipolar plates and gas diffusion layers are the same for all the cathode configurations. The plot of the experimental points corresponding to the transitional-turbulent region (see Fig. 7) is depicted in Fig. 11. As can be observed, the experimental results for this zone fit reasonably well ( $R^2 = 0.95$ ) to the trend predicted by eq. (17), when constants  $a$ ,  $b$  and  $c$  are 10, 0.218, and 65.6, respectively, so that

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -10 \cdot \log \left( 0.218 + \frac{65.6}{\text{Re} \sqrt{f}} \right) \quad (18)$$

Applying eq. (18), the predicted friction factor values,  $f$ , have a relative error below 8% for the whole set of experimental conditions studied. It should also be noted that in this range the friction factor,  $f$ , is independent of the geometric parameters.

The methodology developed in this work enables an accurate calculation of the friction factor using eqs. (16) and (18) for laminar or turbulent flow, respectively. This value is required in eq. (1) to derive the pressure drop introduced by an air-forced open-cathode PEMFC stack. The pressure drop, in turn, is needed to determine the operating point of the fan system capable of supplying the flow rate required to remove the excess heat of the stack maintaining the adequate temperature, obtained from a thermal balance. In this way, results obtained in the present research are important, especially during the initial design stage of an air-forced open-cathode stack, for the optimization of the flowfield geometry for cathodic air channels (number, width, depth, and length of the channels). This will allow the suitable selection of the air fan system that will ensure the safe and efficient performance of the stack.

However, it is important to note that during normal stack operation the actual value of the pressure drop may vary due to, for example, alterations in the channel cross sections if water gets accumulated. Even when water accumulation in the cathode side of air-forced open-cathode stacks is highly unlikely due to the large amount of air flowing along the cathodic

channels, this fact has to be considered during the design stage, increasing the calculated pressure drop by a small safety factor. In this case, during normal operation the rotation speed of the fans will be slightly lower than the nominal one for dry channels, so that there will be a margin to reach a higher speed for the exceptional condition of water accumulation in one or several channels. These situations require *in situ* modifications of the air flow rate, by changing the voltage supplied to the fans. All these considerations should be accounted for in the stack control protocols.

## 5. CONCLUSIONS

The present experimental research has been focused on the estimation of friction factors for air-forced open-cathode PEMFC architectures. Contrary to other previous works, this research covers a wide range of both channel aspect ratios (from 0.83 to 2.5) and Reynolds numbers (from 45 to 4,000). To the authors' knowledge, it is the first time that the limiting Reynolds number between laminar and transitional-turbulent regions for open-cathode PEMFCs has been determined. A critical Reynolds number of 500 has been established. Below it, in the laminar regime, a linear proportionality between air velocity and pressure drop has been verified. Two different equations, one for laminar flow and other for the transitional-turbulent region, have been obtained to estimate the friction factor,  $f$ . For the laminar region, the equation establishes that the friction factor depends on both the Reynolds number and the geometry of the channels. On the contrary, for the transitional-turbulent region  $f$  is independent of the channel geometric aspect ratio. Using eqs. (16) and (18), an excellent agreement between measured and predicted friction factors has been obtained for the entire range of the experimental conditions ( $Re$ ,  $w_c$ ,  $h_c$ ) tested in this research. These equations can be used to accurately design air fan systems for air-forced open-cathode PEM fuel cell stacks where the flowfield is formed by parallel channels in the cathode side. Currently, this is the most common architecture in medium-power PEMFC stacks.

### Acknowledgements

This work has been partially supported by the Spanish Ministry of Science and Technology under projects CIT-370000-2008-11, and ENE2009-14750-C05-02/CON. Authors are also indebted to Mr. Vicente Roda for the assistance during the measurement campaign.

## REFERENCES

- [1] D. Chu, R. Jiang, Polymer electrolyte membrane fuel cells for communication applications, *J. Power Sources*, vol. 83 (1), pp. 128–33, 1999
- [2] S. Morner, S.A. Klein, Experimental evaluation of the dynamic behavior of an air-breathing fuel cell stack, *J. Sol. Energy Eng.-Trans. ASME*, vol. 123 (3), pp. 225–31, 2001
- [3] M. Noponen, T. Hottinen, T. Mennola, M. Mikkola, P. Lund, Determination of mass diffusion overpotential distribution with flow pulse method from current distribution measurements in a PEMFC, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32 (10), pp. 1081–89, 2002
- [4] T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen, P. Lund, Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, *J. Power Sources*, vol. 112 (1), pp. 261–72, 2002
- [5] P.-W. Li, T. Zhang, Q.-M. Wang, L. Schaefer, M.K. Chyu, *J. Power Sources* 114 (2003) 63–69
- [6] A. Schmitz, M. Tranitz, S. Wagner, R. Hahn, C. Hebling, Planar self-breathing fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 118 (1-2), pp. 162–71, 2003
- [7] A. Schmitz, S. Wagner, R. Hahn, H. Uzun, C. Hebling, Stability of planar PEMFC in Printed Circuit Board technology, *J. Power Sources*, vol. 127 (1-2), pp. 197–205, 2004
- [8] T. Hottinen, M. Mikkola, P. Lund, Evaluation of planar free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell design, *J. Power Sources*, vol. 129 (1), pp. 68–72, 2004
- [9] T. Hottinen, I. Himanen, P. Lund, Effect of cathode structure on planar free-breathing PEMFC, *J. Power Sources*, vol. 138 (1-2), pp. 205–210, 2004
- [10] A. Schmitz, M. Tranitz, S. Eccarius, A. Weil, C. Hebling, Influence of cathode opening size and wetting properties of diffusion layers on the performance of air-breathing PEMFCs, *J. of Power Sources*, vol. 154 (2), pp. 437–47, 2006
- [11] T. Fabian, R. O’Hayre, S. Litster, F.B. Prinz, J.G. Santiago, Passive water management at the cathode of a planar air-breathing proton exchange membrane fuel cell, *J. of Power Sources*, vol. 195 (10), pp. 3201–06, 2010
- [12] T. Fabian, R. O’Hayre, S. Litster, F.B. Prinz, J.G. Santiago, Active water management at the cathode of a planar air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell using an electroosmotic pump, *J. of Power Sources*, vol. 195 (11), pp. 3640–44, 2010

- [13] A.P. Sasmito, K.W. Lumb, E. Birgerssonc, A.S. Mujumbara, Computational study of forced air-convection in open-cathode polymer electrolyte fuel cell stacks, *J. of Power Sources*, vol. 195 (17), pp. 5550–63, 2010
- [14] F. Barbir, *Fuel Cells. Theory and Practice*, Ed. Elsevier Academic Press, 2005
- [15] B.R. Munson, D.F. Young, T.H. Okiishi, *Fundamentals of Fluid Mechanics*, Ed. John Wiley & Sons, 1990
- [16] C.F. Colebrook, C.M. White, Experiments with fluid friction in roughened pipes, *Proc. R. Soc. Ser. A-Math. And Physical Sci.*, vol. 161 (A906), pp. 367-81, 1937
- [17] L.F. Moody, Friction factors for pipe flow, *Trans. ASME*, vol. 66 (8), pp. 671-84, 1944
- [18] D.J. Wood, An explicit friction factor relationship, *Civil Engrs.-Trans. of ASCE*, vol. 36 (12), pp. 60-61, 1966
- [19] S.W. Churchill, Empirical Expressions for Shear-Stress in Turbulent-flow in Commercial Pipe, *AIChE J.*, vol. 19 (2), pp. 375-76, 1973
- [20] A.K. Jain, Accurate Explicit Equation for Friction Factor, *Proc. ASCE J. Hydraulics Div.*, vol. 102 (5), pp. 674-77, 1976
- [21] S.W. Churchill, Friction-factor Equation Spans all Fluid-flow Regimes, *Chemical Engineering*, vol. 84 (24), pp. 91-92, 1977
- [22] N.H. Chen, Explicit Equation for Friction Factor in Pipe, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 18 (3), pp. 296-97, 1979
- [23] G.F. Round, An Explicit Approximation for the Friction Factor-Reynolds Number Relation for Rough and Smooth Pipes, *Canadian J. Chem. Engineering*, vol. 58 (1), pp. 122-23, 1980
- [24] D.I.H. Barr, Solutions of the Colebrook-White Function for Resistance to Uniform Turbulent-Flow, *Proc. Inst. Civil Engineers Part 2-Research and Theory*, vol. 71 (JUN), pp. 529-35, 1981
- [25] D.J. Zigrang, N.D. Sylvester, Explicit Approximations to the Solution of Colebrook Friction Factor Equation, *AIChE J.*, vol. 28 (3), pp. 514-15, 1982
- [26] S.E. Haaland, Simple and Explicit Formulas for the Friction Factor in Turbulent Pipe-Flow, *J. Fluid Engineering-Trans. ASME*, vol. 105 (1), pp. 89-90, 1983
- [27] G. Manadilli, Replace implicit equations with signomial functions, *Chem. Engineering*, vol. 104 (8), pp. 129-31, 1997

- [28] E. Romeo, C. Royo, A. Monzon, Improved Explicit Equations for Estimation of the Friction Factor in Rough and Smooth Pipes, *Chem. Engineering J.*, vol. 86, pp. 369–74, 2002
- [29] R. J. Kee, R. Korada, K. Walters, M. Pavol, A generalized model of the flow distribution in channel networks of planar fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 109 (1), pp. 148-59, 2002
- [30] W.M. Kays, E. Crawford, *Convective Heat and Mass Transfer*, Ed. McGraw-Hill, 1980
- [31] J.A. Schetz, A.E. Fuhs (editors), *Fundamentals of Fluid Mechanics*, Ed. John Willey & Sons, 1999
- [32] I.E. Idelcik, *Memento des Pertes de Charge*, Ed. Eyrolles Editeur, 1979 (in French)
- [33] O. Reynolds, An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water in parallel channels shall be direct or sinuous and of the law of resistance in parallel channels, *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 174, pp. 935–82, 1883
- [34] F.M. White, *Fluid Mechanics*, Ed. McGraw-Hill, 1994



## TABLE CAPTIONS

Table 1. Different channel configurations used in the experiments

	$w_c$ (mm)	$h_c$ (mm)	$D_H$ (m)	$N$ (cells)	$A_c$ (m <sup>2</sup> )
Cathode 1	2.5	1	0.00143	12	0.0000025
Cathode 2	3	1.8	0.00225	6	0.0000054
Cathode 3	3	3.6	0.00327	3	0.0000108

Table 2. Experimental limit velocity separating laminar to transitional-turbulent flow, corresponding to a Reynolds number of 500 for the three cathode configurations

	$w_c/h_c$	$v_{lim}$ (m/s)
Cathode 1	2.50	5.69
Cathode 2	1.67	3.51
Cathode 3	0.83	2.42

## FIGURE CAPTIONS

Figure 1. 3D drawing depicting the positioning of the fan system in a typical air-forced open-cathode PEMFC stack

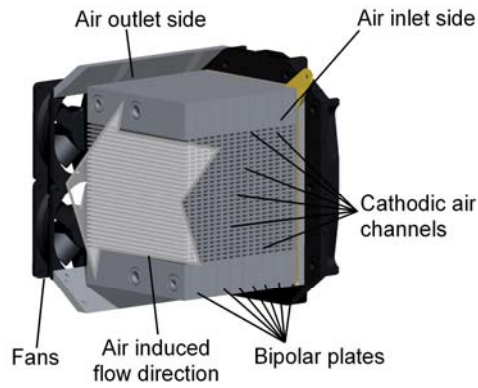


Figure 2. Schematic of the performance curve of a fan system for a given rotation speed and different operating points as a function of the predicted pressure drop of a PEMFC stack

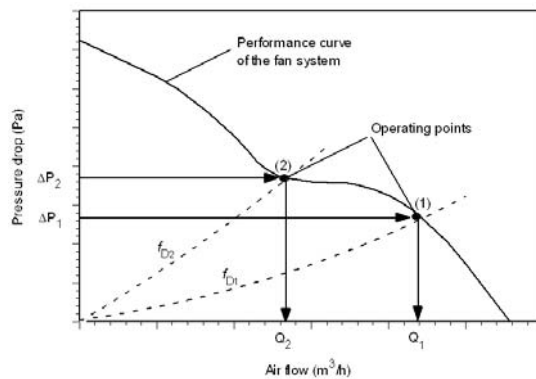


Figure 3. Definition of the main channel dimensions used for pressure drop calculation

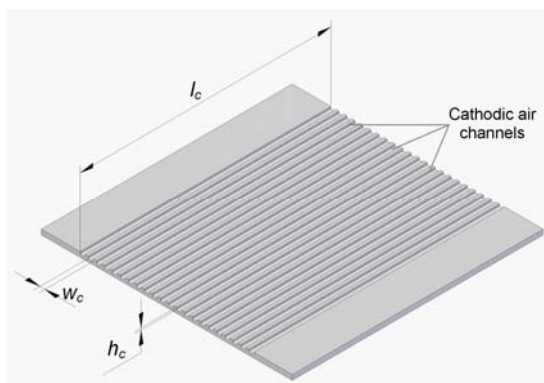


Figure 4. Experimental setup used for the pressure drop measurements

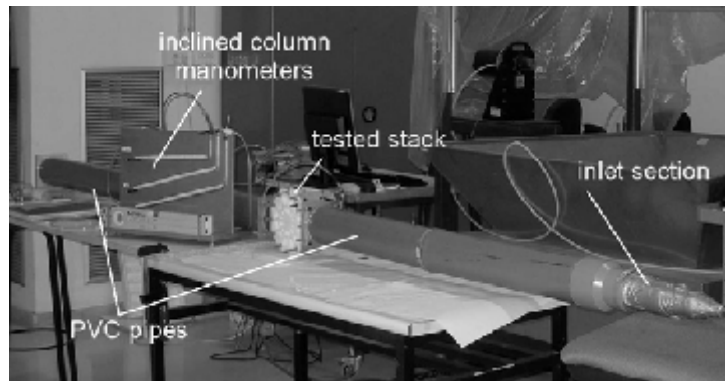


Figure 5. Different subsections considered for the calculation of minor losses at the inlet and outlet joint sections

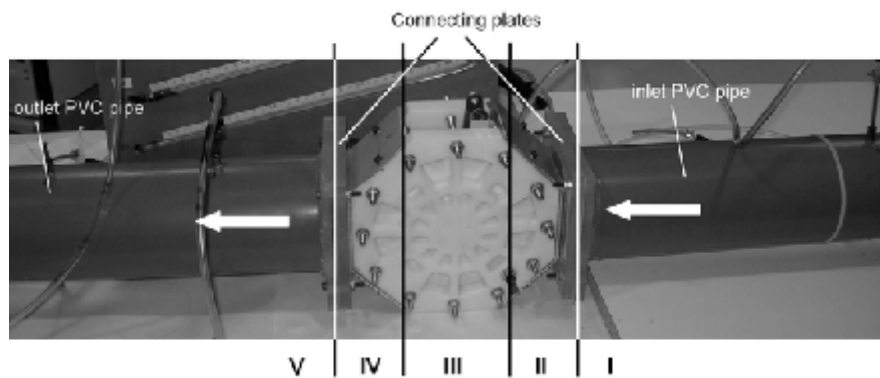
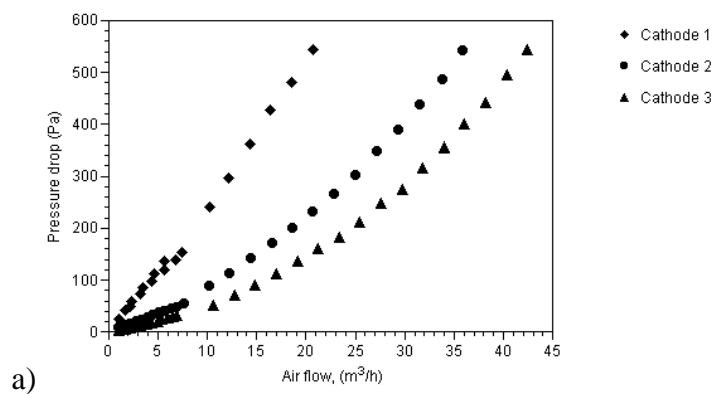


Figure 6. Measured pressure drop (a) and calculated friction factor (b) as a function of the air flow rate and the equivalent Reynolds number respectively



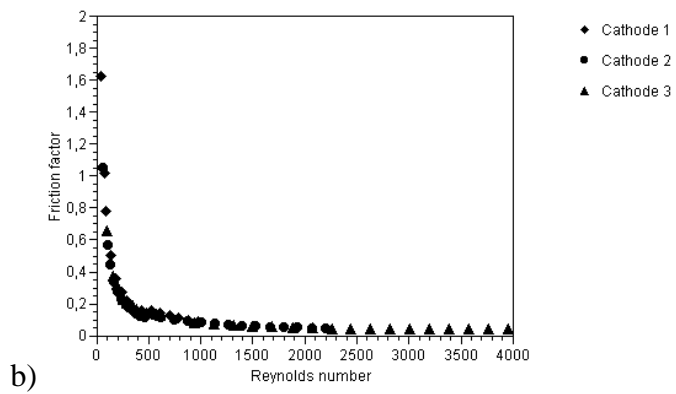


Figure 7. Behavior of the pressure drop as a function of the air Reynolds number, depicting the two different regions for the three cathode configurations tested

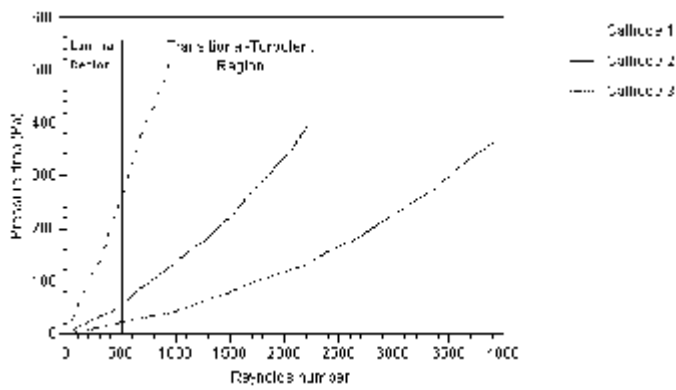


Figure 8. Empirical correlation between friction factor ( $f$ ) and the Reynolds numbers the laminar region: a) cathode 1, b) cathode 2, and c) cathode 3

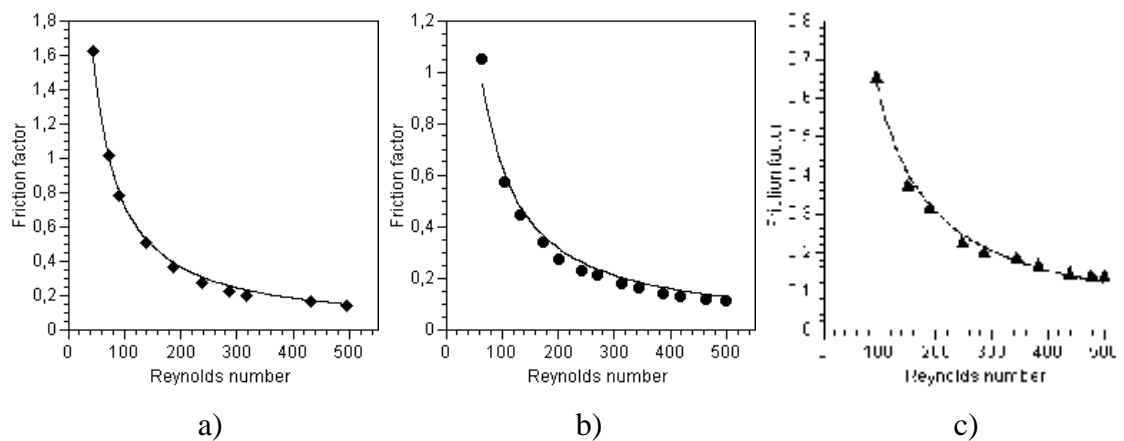


Figure 9. Influence of the geometry ratio ( $w_c/h_c$ ) on the  $B$  factor, the corresponding points for the three configurations studied

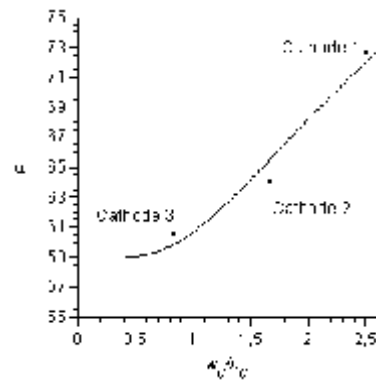


Figure 10. Comparison between calculated and predicted friction factors,  $f$ , by eqs. (7) and (16) in the laminar region for the three cathode configurations

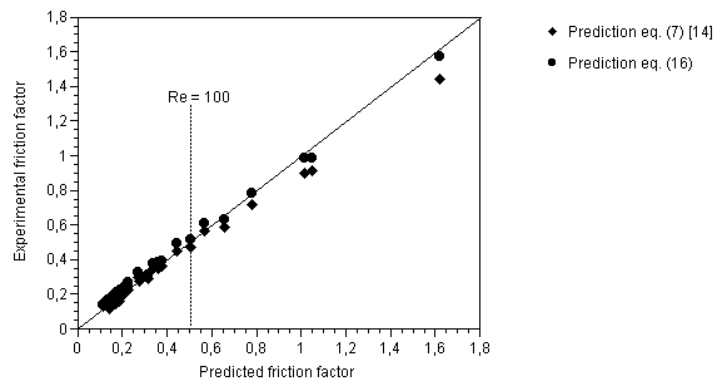
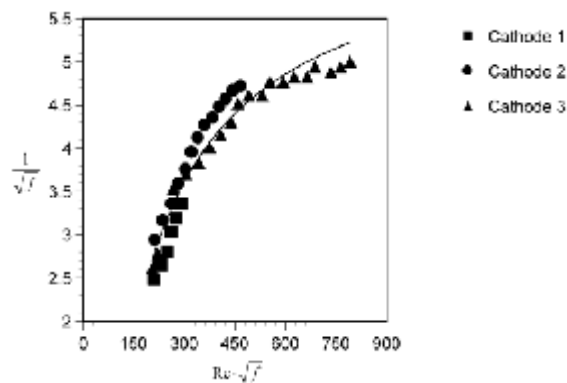
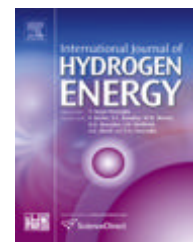


Figure 11. Plot of the experimental points for the transitional-turbulent region. The line represents the fit to the behavior predicted by eq. (18)





Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijhe](http://www.elsevier.com/locate/ijhe)

# Cr and Zr/Cr nitride CAE-PVD coated aluminum bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells

José Barranco<sup>b,\*</sup>, Félix Barreras<sup>a</sup>, Antonio Lozano<sup>a</sup>, Ana M. Lopez<sup>a</sup>, Vicente Roda<sup>a</sup>, Jesús Martín<sup>a</sup>, Mario Maza<sup>b</sup>, Gonzalo G. Fuentes<sup>c</sup>, Eluxka Almandoz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>LITEC-CSIC, Univ. Zaragoza, María de Luna 10, ES-50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup>University of Zaragoza, Department of Mechanical Engineering, María de Luna 3, ES-50018 Zaragoza, Spain

<sup>c</sup>AIN, Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies, Cordovilla, ES-31191 Pamplona, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 December 2009

Received in revised form

7 May 2010

Accepted 8 May 2010

Available online 9 June 2010

### Keywords:

Hydrogen

Fuel cells

Bipolar plates

Corrosion

PVD coatings

## ABSTRACT

In this work, two nitride coatings deposited on aluminum-based bipolar plates via cathodic arc evaporation physical vapor deposition (CAE-PVD) have been evaluated using two different techniques. The coating materials, a multi-layer chromium-zirconium nitride (ZrN–CrN) and a monolayer chromium nitride (CrN) have been exposed to electrochemical polarization tests for corrosion resistance simulating the typical environment in the anode and cathode sides in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Besides, two 3-cell PEMFC stacks, one per each coating material, have been formed. The migration of metal cations toward both the gas diffusion layers (GDL) and catalyst layers have been analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), after 100 h of continuous operation of the stacks. Results have shown that the two coatings applied over the Al-plates satisfy the corrosion resistance requirements in the short-term tests performed at the two stacks. Moreover, results obtained from electrochemical polarization tests have revealed that the CrN-coating confers a good corrosion resistance to the Al-based metal plate, achieving values of corrosion potential and corrosion current two orders of magnitude lower than the ones obtained for the Al alloy as-received.

© 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays a great variety of materials are susceptible to be used as bipolar plates (BP) for polymer electrolyte fuel cells (PEMFC) [1,2]. The bipolar plate is one of the most important components of the PEMFC, which constitutes almost 80% of the weight and nearly 40% of the cost of the total stack [3]. Graphite [1] is the most popular material used as bipolar plate due to its low interfacial contact resistance, low density and high corrosion resistance to PEMFC environment under normal operational conditions. However, its brittleness as well as the large amount of abrasive dust

produced during its machining, makes this material inadequate for low-scale production. It is also remarkable that in order to obtain a suitable durability for graphite BP under shock and vibration, as well as a hydrogen permeability comparable to those values given by the metallic ones, it is necessary to increase the thickness and volume of the graphite-based BP, which could eventually decrease the gravimetric specific power density of the PEMFC. In this sense, metallic materials have become a suitable option, due to their low price, easy machining, and good electrical and thermal conductivity. On the contrary, a significant disadvantage that might decrease the performance of metal

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 506 520; fax: +34 976 506 644.

E-mail address: [barranco@litec.csic.es](mailto:barranco@litec.csic.es) (J. Barranco).

0360-3199/\$ – see front matter © 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.050

bipolar plates is the susceptibility to corrosion when exposed to the harsh environment of PEMFC.

In the specific application of PEMFC, water formed by electrochemical reaction in  $H_2/O_2$  stacks could contain some residual sulfuric acid at the beginning of the operation resulting from the membrane activation process (pH 1–4) [2]. Moreover, the acidity of this media is increased by the formation of hydrofluoric (HF) acid (in the ppm range) due to the fluoride leached from the prefluorinated polymeric membrane. In such aggressive and relatively high temperature (70–80 °C) environment, a dramatic material degradation for uncoated metallic plates can be expected. Thus, metallic bipolar plates have been subjected to thorough studies in recent years in order to better understand the corrosion mechanisms.

The consequences of corrosion of metal bipolar plates (BP) in an operating PEMFC environment can be observed in different ways as, for instance; the appearance of cracks or pinhole-like structures that affect the material itself causing a dramatic fail in the performance of the BP [4], or the increase of the interfacial contact resistance between the BP and the electrodes due to the formation of a protective oxide film in such corrosive environment. Another, but less evident, damage derived from the corrosion of the BP, is the migration of metal ions from the plates to the membrane electrode assembly (MEA) [5]. As it has been verified, sulfonated sites that constitute the prefluorinated membrane, and which provides the water absorption for the membrane hydration, have a stronger affinity to metal ions with higher valences than to  $H^+$  ions, leading to the exchange of protons by metal ions when present [6,7]. Besides, the lower hydrophilicity of metal ions in comparison to protons can cause the partial drying of the membrane, consequently reducing the proton conductivity. Thus, the achievement of such effects will inevitably increase the ohmic losses of the PEM fuel cell stack. Moreover, dissolved corrosion products may be adsorbed onto the electrode catalyst layers, reducing their capabilities, what, added to the above mentioned limitation of the proton conductivity of the polymeric membrane, may cause a drastic decrease of the stack performance.

Mono- and multilayered coatings are of great interest because they have demonstrated the enhancement of both mechanical and corrosion resistance properties of the modified surfaces of metallic BPs [8,9]. To attain such purpose, different coating techniques have been used, for instance, electroless deposition processes [10], bi-pulse electrodeposited polymers [11] or carbon [12,13], electrodeposition of noble metals [14,15], and physical vapor deposition (PVD) of metal nitrides [16–22], and metal carbides [23–26].

H. S. Choi et al. [27] showed that ternary titanium-chromium nitride [(Ti, Cr) $N_x$ ]-coatings obtained by inductively coupled plasma magnetron sputtering, enhanced the corrosion and conductive performance of the 316 stainless steel substrate. They showed that such coating exhibits excellent stability during potentiostatic polarization tests in both anode and cathode environments. Moreover, the ICR decreased with the deposition of the (Ti,Cr) $N_x$  film, with a minimum value observed at a compaction force of  $150\text{ N cm}^{-2}$ , which indicated that the formation of the oxide film can be successfully prevented by the (Ti, Cr) $N_x$  film.

Y. Hung et al. [28] compared the effects of coated aluminum and graphite bipolar plates on hydrogen consumption, fuel cell

efficiency and durability over a wide range of power density outputs. Although neither the coating method nor the Al alloy or coating materials were revealed, the study showed that the cells of aluminum-coated bipolar plates achieved higher efficiencies and durability performance, compared to that obtained with the graphite ones.

J. Hu et al. [29] reported the improvement on corrosion resistance of an aluminium matrix composite BP coated with chromium nitride (CrN) by magnetron sputtering. Potentiodynamic polarization curves confirmed that the CrN-coated composite shows not only much lower susceptibility to pitting corrosion but also a significantly improved corrosion resistance with respect to untreated composites when immersed in a corrosive solution.

ZrN films have several interesting applications. Among them, hard wear-resistance coatings on cutting tools [30], decorative purposes due to its high hardness and golden color, and high corrosion resistance [31]. In spite of that, little studies have been performed on ZrN coatings since Zr showed higher melting point, lower vapor pressure and a higher sensitivity to contamination by oxygen and carbon, which makes it more difficult to deposit it by physical vapor deposition (PVD) than other nitride coating, for instance TiN. Larijani et al. [32] studied the effect of nitrogen flow rate on the microstructure and the corrosive behavior in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution of ZrN coatings deposited on AISI SS by the ion beam sputtering technique. They suggested that the corrosion resistance increased when increasing the preferred (111) crystalline closed packed structure of the ZrN. Such crystalline orientation was predominant at higher nitrogen's flow rate,  $F(N_2)$ . Nevertheless, they observed that at such higher  $F(N_2)$  (80%), the thickness of the film was thinner than those obtained at lower flow rates, and consequently some local damages of the ZrN films appeared. They finally concluded that the mechanical and chemical properties of the coating films depended on both, the crystalline structure and the thickness of the ZrN films. The effect of substrate bias on the ZrN mechanical and chemical properties of ion-plating ZrN coatings has been investigated in current decades. In this sense, parameters like hardness, resistivity, and brilliance of the ZrN coating deposited by hollow cathode ion-plated technique using bias substrate were studied by Chou et al. [33]. The hardness and brilliance of the deposited film increased when increasing the packing factor. However, the resistivity decreased linearly with increasing packing factor. The dominant orientation in ZrN films in the bias range from 0 to –250 V was (111), although this orientation changed to (220) as the bias increased from –200 V up to –300 V. Apparently, the former orientation showed better crystalline structure, as observed by the full-width at half-maximum diffraction peaks obtained by X-ray diffraction, leading to a higher packing density of the growing ZrN films and thus better properties of the coating. A similar study was developed by Huang et al. [34]. They studied the effect of bias on the microstructure and chemical properties of ZrN deposited on Si (100) and AISI stainless steel 304 by means of hollow cathode discharge ion plating (HCD-IP). They found that the corrosion resistance behavior of the ZrN coating is a consequence of the high density and thicker films were obtained when increasing the bias. The defined factor (packing factor  $\times$  thickness) is shown



as an intent to provide some relation between the ZrN properties and the applied bias. Nevertheless, such factor could not explain the corrosion behavior of the specimen without bias and  $-150\text{V}$  bias.

In the present research, the corrosion resistance of two nitride coatings deposited on aluminum-based bipolar plates via cathodic arc evaporation physical vapor deposition (CAE-PVD) has been evaluated. The coating materials, a multi-layer zirconium-chromium nitride (ZrN–CrN) and a monolayer chromium nitride (CrN) have been exposed to electrochemical polarization tests for corrosion resistance analysis simulating the typical environments in the anode and cathode sides of a PEMFC. At the same time, in order to perform low-term durability tests under PEMFC real conditions, two stacks formed by 3 cells each have been assembled for both, the monolayer and multi-layer coatings. Analysis of the migration of cations towards the gas diffusion layer (GDL) and catalyst layer (CL) have been performed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The corrosion behavior of coated samples has also been analyzed using a potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT302) instrument.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Coating process

Due to the difficulty in polishing the machined aluminum alloy (Al 5083) bipolar plates, the coating process has been applied over the metal surface as-received, while the Al alloy samples for electrochemical analysis consisted of mirror polished probes. For these experiments, Al-probes have been previously sanded with SiC paper, and subsequently polished using a diamond paste in order to obtain a final roughness of  $R_a < 0.2$  microns. Prior to the coating process, substrates have been ultrasonically washed in acetone in order to clean up the surface from any organic or oily waste substances.

The Al alloy employed in both bipolar plates for PEM fuel cell stack tests and probes for electrochemical analysis, have been coated with a CrN monolayer and a ZrN/CrN bilayer using the cathodic arc evaporation process (CAE-PVD). The PVD coatings were developed in a METAPLAS IONON MZR 323 equipped with 6 arc evaporators and a  $500 \times 500 \times 500$  mm vacuum chamber. The purity of the Cr and Zr targets in the present experiments are 98.48% and 96.48%, respectively. Concerning the purity of the Zr target, it should be taken into account that this specimen includes up to 0.48% of Hf, which appears naturally with Zr. Other major impurities are Cr (0.43%), Ni (0.9%), and C (0.47%). All processes included 5–10 min substrate Ar-plasma etching process in order to remove surface contamination to improve coating adherence. The chamber was fed with pure  $\text{N}_2$  up to  $5 \times 10^{-3}$  mbar. In addition, the Al-plates and samples were biased to  $-50\text{V}$  to enhance the ion bombardment during the film growth.

### 2.2. Surface characterization

Different experimental techniques have been applied to characterize the surface of both probes and coated bipolar plates, before and after the cell operation. Chemical

composition–depth profiles of the coatings were carried out by the Glow discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES) technique, using a JY 10000 RF instrument. The observation of the roughness of the surfaces and pinhole defects, as well as the composition analysis of the plates after 100 h of continuous operation of the stacks, have been carried out by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray technique (EDX), using a Hitachi S-3400 N with a Röntec XFlash Si(Li) EDX analyzer equipment. The crystalline structures of the two coatings prepared for this research have been analyzed by X-ray diffraction patterns using a Bruker D8 Advance Series 2. This equipment consists of a monochromatic  $\text{Cu K}\alpha$  radiation source with a characteristic wavelength of  $1.542 \text{ \AA}$ , and a scintillation detector.

### 2.3. Electrochemical measurements

Since the electrochemical reactions on the surface are the main cause of corrosion, an electrochemical technique has been used to perform a complete study of the corrosion behavior of the two ceramic coatings, to find their corrosion parameters in order to compare the two samples. Corrosion properties of the different probes have been measured in acid media, corresponding to a  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ ppm HF}$  solution at  $70^\circ\text{C}$ . A stream of either hydrogen or oxygen was continuously bubbled to the solutions in order to simulate real PEMFC anode and cathode environments, respectively. To this end, an electrochemical reactor with a conventional three-electrode system, formed by an Ag/AgCl (0.210 V vs RHE) reference electrode, a carbon rod and the coated samples, as the counter and working electrodes, respectively, has been used. In this study, all potentials are referred to the Ag/AgCl electrode.

Measurements have been carried out using an Autolab Instrument potentiostat/galvanostat (PGSTA 302). Samples have been stabilized at the open-circuit potential values (OCP) for 2 min. Corrosion parameters were obtained from the polarization curves carried out to well-polished probes of Al 5083 as-received and Al-coated alloys by means of linear sweep voltammetry (LSV). The potential was scanned from  $-0.3\text{V}$  vs. OCP to  $+0.3\text{V}$  vs. OCP at a scanning rate of  $1.5 \text{ mV s}^{-1}$ . A corrosion surface area of  $1 \text{ cm}^2$  has been considered for the coated samples, and  $2 \text{ cm}^2$  for the as-received Al probes. Due to the fact that the probes are only coated in one of their faces, the uncoated face has been covered and protected with an epoxy resin. This technique is typical in corrosion studies [9,35], and allows predicting which one of the two coatings is going to perform better when used in a PEMFC.

### 2.4. Polarization curves of the PEMFC stacks

Two 3-cells PEMFC stacks, one for each coating material, have been assembled with BPs with an active area of  $25 \text{ cm}^2$ , with a cascade-type flow field. This particular flow field topology ensures a homogeneous distribution of reactant gases over the catalyst layers [36,37], as well as an efficient water management [38]. A 5-layer membrane electrode assembly configuration has been used, with  $0.3 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  catalysts load (commercial Pt supported on Vulcan XC-72 carbon; BASF chemical company). Both stacks have been preconditioned before initiating the durability tests to ensure

the optimum degree of hydration. To this end, the stacks were fed with a proper flow of fuel ( $H_2$ ) and oxidant ( $O_2$ ), with both gases 100% humidified, during 1 h, fixing a constant potential of 0.9 V.

The 100 h durability short-term tests have been carried out in a dual test bench designed and manufactured in our laboratory, and controlled by LabVIEW software. The bench has a double line for both oxygen and hydrogen gases allowing to test from single cells to stacks up to 2 kW. Polarization curves have been performed using a dynamic load (IT 8512C) connected to the current collector plates of the PEMFC stacks. The nominal potentials were fixed according to a cycle of two values, namely: 1.35 V during 12 h and 1.8 V for 12 h. Such potentials correspond to cycles of day and night, while keeping the stack temperatures at 70 °C and 23 °C, respectively. It should be noted that the total voltage of the stacks has been raised during the unattended night cycles (and consequently reducing the demand of current by the electronic load) in order to avoid any accident. Polarization curves corresponding to the durability test have been registered at the end of the tests.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Surface analysis

Fig. 1 shows a SEM image corresponding to the surface of the as-received manufactured aluminum alloy (Al 5083) BP. An uneven surface can be observed, consisting in some marks caused by the machining tool. The chemical composition of the Al 5083 obtained by EDX analysis is depicted in Table 1. As can be observed, the Cu content in the Al alloy is below 0.1% wt. Thus, the copper precipitation, which actually disturbs passivation reactions during coating procedure, is not enhanced. This fact makes this type of Al alloy easier to protect against pitting corrosion processes compared to other Al-alloys.

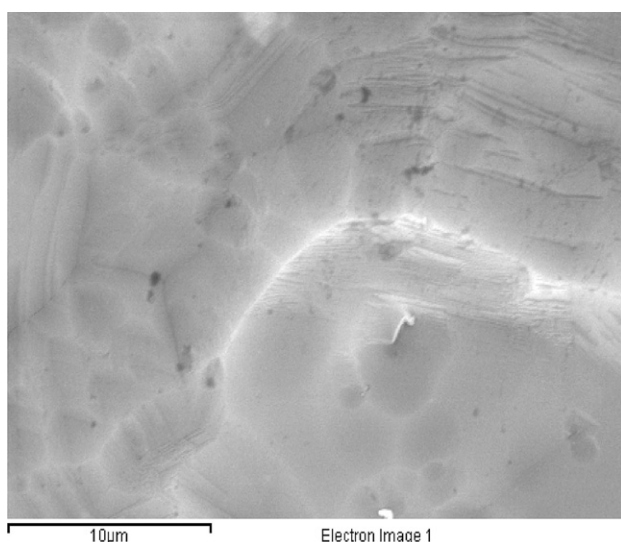


Fig. 1 – SEM image of a zone of the Al bipolar plate after machining.

Table 1 – Chemical composition of the Al 5083 alloy used in the bipolar plates.

Elements	Weight %
Si	0.4
Fe	0.4
Cu	0.06
Mn	0.5
Mg	4.2
Zn	0.25
Ti	0.15
Cr	0.05
Al	93.99

Fig. 2a and b show in-depth profile compositions of both coated layers measured by GD-OES. As can be observed, the measured thickness of the CrN coating is 2.5  $\mu\text{m}$ , whereas the thickness for the ZrN/CrN coating is 1.5  $\mu\text{m}$ . The ZrN outer coating layer was deposited over a 1  $\mu\text{m}$  thick CrN base layer in order to enhance the adhesion strength between the coating and the Al substrate. Although all parameters of the coating process used for both bipolar plates and probes were kept unchanged, it was observed a slight difference in the thickness of the deposited layers. Thus, in-depth profile composition of the different probes used for the electrochemical studies showed a depth of 2.3  $\mu\text{m}$  for the CrN coating, whereas a 0.5  $\mu\text{m}$  film of ZrN was deposited on top of an inner 1  $\mu\text{m}$  CrN layer for the bilayer one.

X-ray analysis has been performed on both CrN and ZrN/CrN BPs coatings before the durability test. The depicted patterns for the CrN–Al coating, Fig. 3a, show sharp peaks of

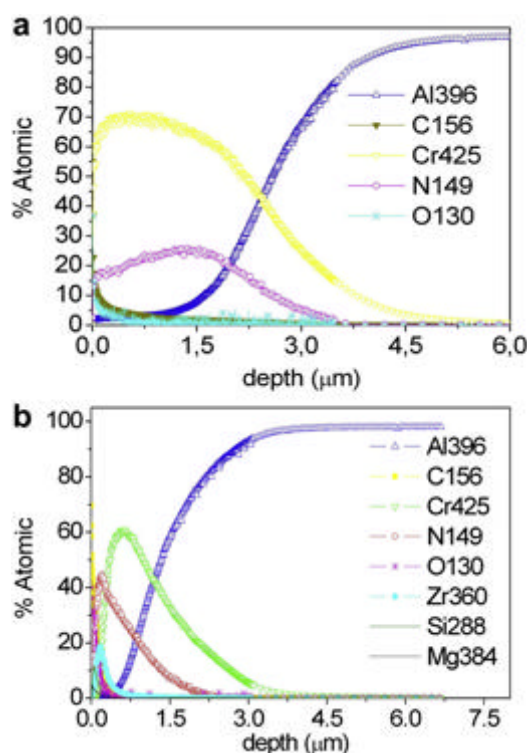


Fig. 2 – Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES) of both CrN (a) and ZrN/CrN (b) coated aluminium bipolar plates.

Al substrate with preferential face-centered cubic (fcc) crystals. The CrN–Al coating spectrum reveals the presence of weak and broad peaks due to small CrN crystalline size and the insertion of nitrogen atoms in the CrN structure, which may cause high non-uniform stresses. X-ray spectrum of the multi-layer-coated Al sample, Fig. 3b, also shows sharp peaks containing fcc Al crystals, CrN and ZrN fcc crystals, as well as atomic Cr body-centered cubic (bcc) specimen.

### 3.2. Corrosion tests

The potentiodynamic polarization curves are shown in Fig. 4a and b. As can be observed, the polarization curve for the Al–CrN coated sample at anodic environment, Fig. 4a, clearly shifts towards more positive corrosion potential values ( $E_{\text{corr}}$ ), compared to the other two samples. Besides, the existence of a passive-like behavior in the anodic branch of the polarization curves for all samples previous to the oxygen evolution reaction can be observed. The passive-like zone has also been shifted towards more positive values, depicting a similar behavior to the  $E_{\text{corr}}$ . In Fig. 4b, it can be observed how this passivation zone seems to be stabilized along the anodic or more positive potential range, where no oxygen evolution is observed.

Table 2, summarizes the corrosion parameters for the aluminum alloy as-received and Al-coated samples, obtained from the polarization curves by the extrapolation of the Tafel regions at both anodic and cathodic environments. As already mentioned, the more positive  $E_{\text{corr}}$  value at anodic environment was obtained for the Al–CrN sample,  $-0.616$  V, followed by the Al–ZrN/CrN and the Al as-received samples, whose potentials shifted 39 mV and 48 mV towards more negative values, respectively. Although the  $E_{\text{corr}}$  values of the last two

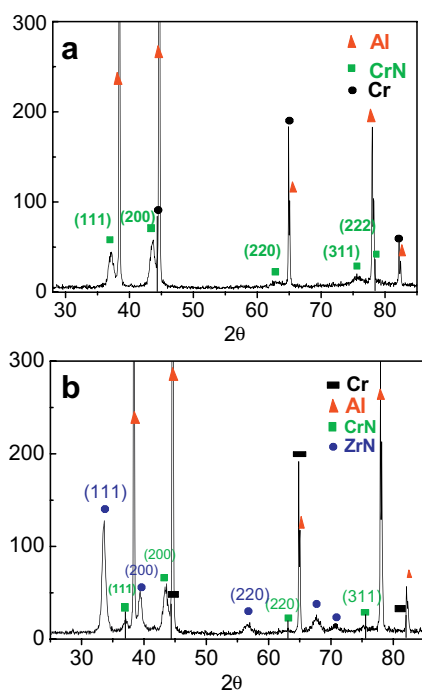


Fig. 3 – X-ray patterns of CrN coated Al bipolar plates (a), and ZrN/CrN multi-layer coated Al bipolar plates (b).

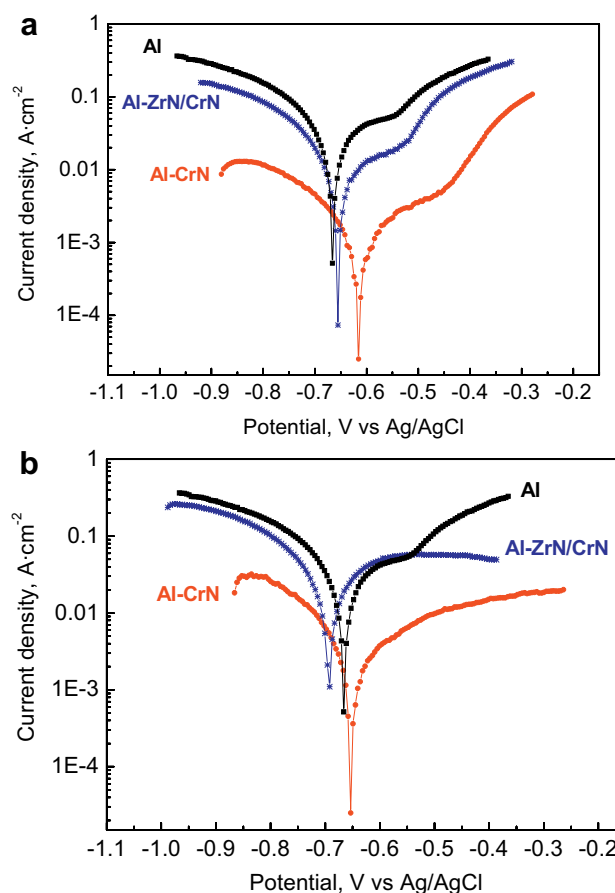


Fig. 4 – Polarization curves of Aluminum as-received and aluminum-coated probes performed in an acid solution of  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ppm HF}$ ,  $0.001\text{ V s}^{-1}$  at  $70^\circ\text{C}$ : (a) anode environment ( $\text{H}_2$  bubbling), and (b) cathode environment ( $\text{O}_2$  bubbling).

samples were slightly similar, the corrosion current value ( $I_{\text{corr}}$ ) of the Al–ZrN/CrN was two orders of magnitude lower than that obtained for the Al 5083 as-received probes, confirming the improved corrosion resistance of the coated probes.

Polarization measurements in cathodic environment showed slightly different behaviors. Al–CrN coated probes yielded about 38 mV and 12 mV more positive  $E_{\text{corr}}$  values than the Al–ZrN/CrN and Al alloy as-received samples, respectively.  $I_{\text{corr}}$  values for the Al–CrN coating were one and two orders of magnitude lower compared to both Al–ZrN/CrN and Al as-received samples. As could be expected, due to the more severe oxidative background to which all the samples are exposed at the cathodic environment, all the  $E_{\text{corr}}$  values measured showed more negative values compared to those registered at the anode environment.

The lower  $E_{\text{corr}}$  values for the Al–ZrN/CrN compared to the Al as-received samples at cathodic environment depicted in Fig. 4b can be explained by the formation of defect sites (pinhole-like structures or isolated islands) during the coating process for this material [39]. SEM images of the mono and multilayer-coated Al alloys of the probes after the coating process are shown in Fig. 5a and b. As can be observed, there

**Table 2 – Corrosion current ( $I_{\text{corr}}$ ), potential ( $E_{\text{corr}}$ ), Tafel plots ( $b_a$ ,  $b_c$ ) and polarization resistance ( $R_p$ ) of the Al 5083 as-received and Al-coated samples at anode and cathode environments.**

	Anodic environment ( $\text{H}_2$ bubbling)					Cathodic environment ( $\text{O}_2$ bubbling)				
	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{A cm}^{-2}$ )	$E_{\text{corr}}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$b_a$ ( $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	$-b_c$ ( $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{A cm}^{-2}$ )	$E_{\text{corr}}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$b_a$ ( $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	$-b_c$ ( $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$ )
Al 5083	$1.915 \times 10^{-3}$	-0.664	$1.953 \times 10^{-2}$	0.012	0.007	$1.038 \times 10^{-3}$	-0.666	$9.984 \times 10^{-3}$	0.005	0.005
Al–CrN	$2.502 \times 10^{-5}$	-0.616	$3.902 \times 10^{-1}$	0.005	0.004	$2.502 \times 10^{-5}$	-0.654	$2.324 \times 10^{-1}$	0.004	0.004
Al–CrN/ZrN	$7.324 \times 10^{-5}$	-0.655	$6.893 \times 10^{-2}$	0.003	0.003	$9.189 \times 10^{-4}$	-0.692	$3.633 \times 10^{-2}$	0.007	0.011

are small structure defects in both coatings, e.g. pinholes or pores, which could be formed during the coating process. However the Al–CrN samples showed a lower defect density than that of the multi-layer coating. Such defect concentration in the multi-layer Al-coated BP can affect the structural stability of the coating in preferential zones, favoring the pitting corrosion due to the galvanic processes. In spite of that,  $I_{\text{corr}}$  and  $E_{\text{corr}}$  values obtained for the Al–ZrN/CrN coatings confirmed the evidence of a better corrosion resistance, compared with those obtained for the Al-alloys as-received.

Polarization resistance,  $R_p$ , can also be used as a quantitative parameter to determine the corrosion resistance of the coated metals under investigation. Moreover, high  $R_p$  of a metal implies high corrosion resistance and low  $R_p$  implies

low corrosion resistance. Thus, the Butler–Volmer equation (1) for small  $\eta$  values, i. e. for potentials close to the corrosion ones, can be reduced to equation (2) which relates the  $R_p$  as a function of  $I_{\text{corr}}$ .

$$I = I_{\text{corr}} \left[ \exp\left(2.303 \frac{\eta}{b_a}\right) + \exp\left(-2.303 \frac{\eta}{b_c}\right) \right] \quad (1)$$

$$R_p = 2.303 \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left( \frac{1}{I_{\text{corr}}} \right) \quad (2)$$

where  $\eta = E - E_{\text{corr}}$  is the over-potential,  $I$  is the measured current,  $I_{\text{corr}}$  the corrosion current, and  $b_a$  and  $b_c$  are the anodic and cathodic Tafel slopes, respectively. Once the Tafel slopes,  $b_a$  and  $b_c$ , are calculated, using the potentiostat/galvanostat analysis software, the  $R_p$  values for all the samples are obtained. Table 2, shows how the polarization resistance increases for the different samples in the sequence Al–CrN > Al–ZrN/CrN > Al as-received, for both, anodic and cathodic environments.

### 3.3. Durability tests

Polarization curves for the two coated stacks after 100 h of continuous work corresponding to the short-term durability tests performed are shown in Fig. 6. The insert plot in this figure, shows the nominal potentials fixed according to a cycle

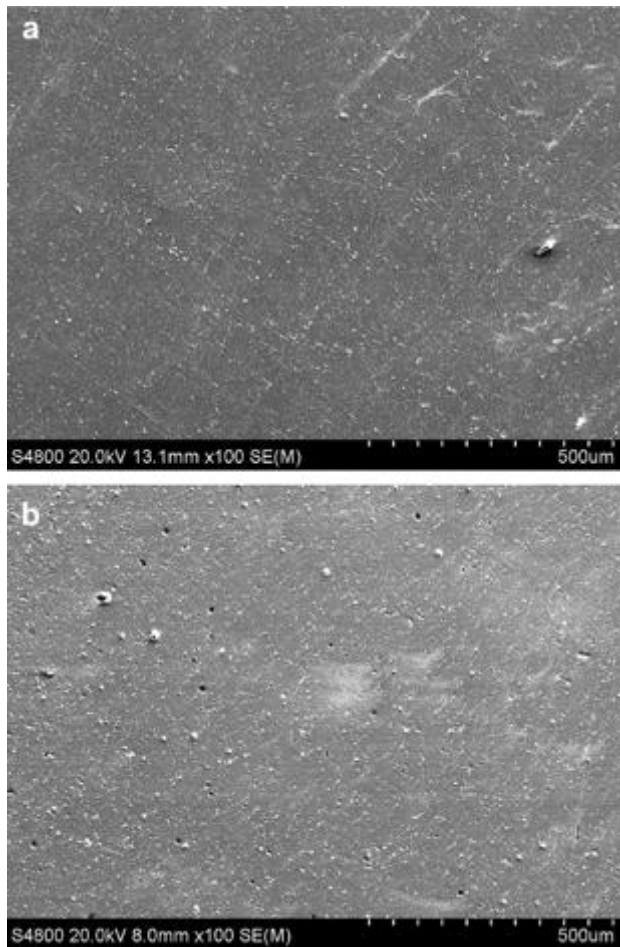


Fig. 5 – SEM images of the Al–CrN (a) and Al–ZrN/CrN (b) coatings after the PVD process.

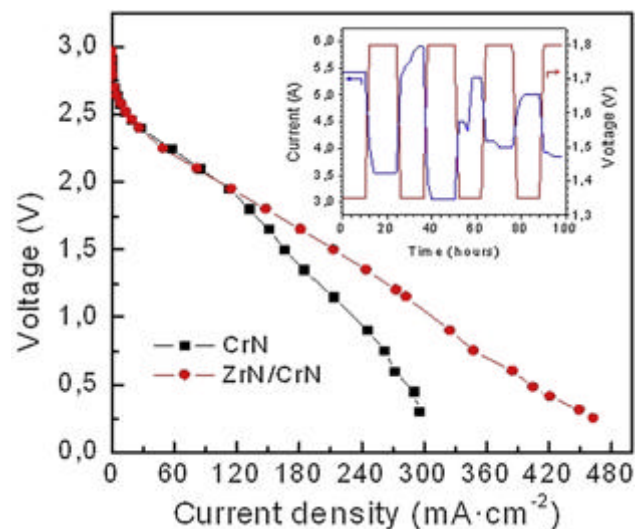


Fig. 6 – Polarization curves for the two coated stacks.  $\text{H}_2/\text{O}_2$  0.5 bar(g) inlet, dead-end. ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $0.3 \text{ mg Pt/cm}^2$ ). Insert plots the potentiostatic working cycle used for the short-term tests of both the ZrN/CrN and CrN coated stacks.

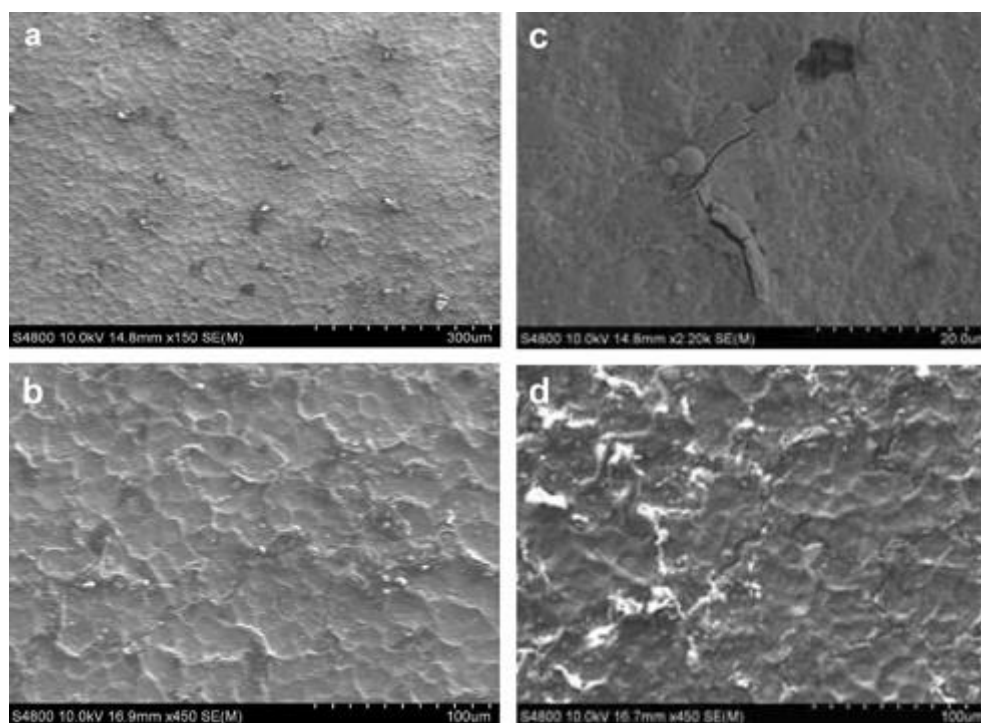


Fig. 7 – SEM images of the Al–ZrN/CrN (a and c) and Al–CrN (b and d) coatings, before and after the short-term tests in the PEMFC stacks.

of two values, namely: 1.35 V during 12 h, and 1.8 V during 12 h which correspond to cycles during the day and unattended night. Due to the fact that these cycles of nominal potentials were the same for both stacks, it is only shown once. A reasonably good performance has been obtained for both stacks. As can be observed, the current density values obtained when a constant voltage of 0.5 V/cells is fixed to the stack varied from  $165 \text{ mA cm}^{-2}$  to  $210 \text{ mA cm}^{-2}$  for the CrN

and ZrN/CrN coated stacks respectively. Moreover, the maximum current density values obtained have been  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  and  $470 \text{ mA cm}^{-2}$  for the CrN and ZrN/CrN coated stacks respectively. These small improvements in the performance of the ZrN/CrN coated stack with respect to the CrN coated one can be explained in terms of a better interfacial contact resistance between BP and GDL for the multi-layer coating. Although no ICR tests have been performed in this

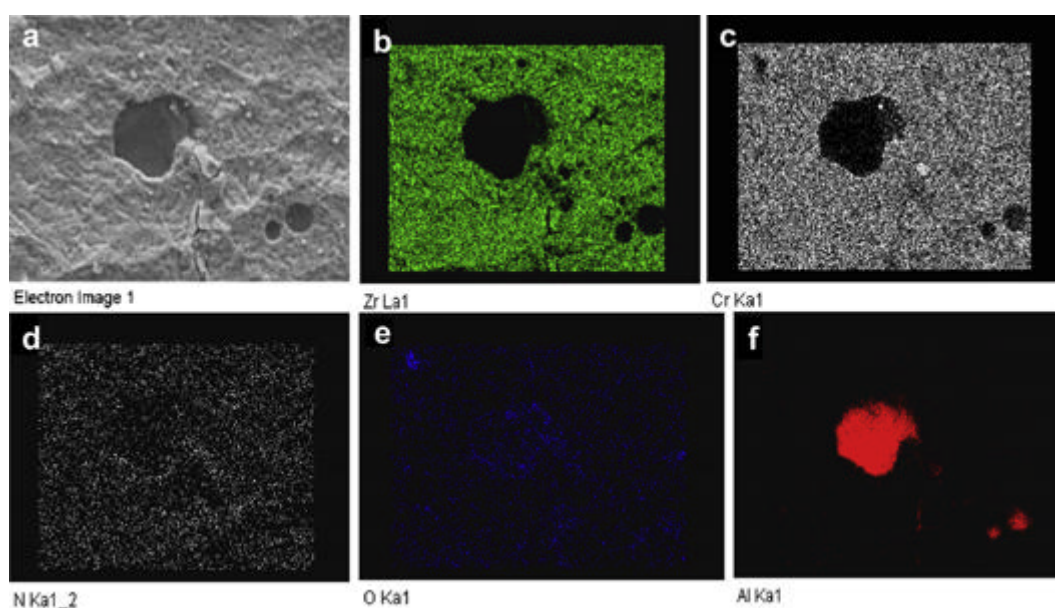


Fig. 8 – SEM images of a damaged cathode side of Al–ZrN/CrN multilayered bipolar plate (a), and images corresponding to the elemental analysis by EDX (b to f).

study that could definitively confirm such hypothesis, it should be considered that the low corrosion currents observed in Fig. 4a and b for Al–CrN samples do not imply a lower ICR with respect to the other samples. Thus, the different coating layers may undergo an electrochemical metal solution leaving a different peeled surface which may show higher or lower ICR, as was also observed by Pozio et al. [40].

By comparing SEM analysis of the two coatings before, Fig. 7a and b, and after, Fig. 7c and d, the durability tests of the PEM fuel cell stacks, it could be observed that after the durability tests, both samples showed micro-scale cracks in the surface of the layers. Moreover, these micro-cracks were less

evident for the Al–CrN coating than for the ZrN/CrN-coated aluminum BP. In this last case, a deep crack that reached the aluminum surface was detected. It should be noted that the irregularities observed over the Al-plates after the machining process could cause the formation of defects in the final coating layer.

A SEM micrograph (Fig. 8a) and the images related to the elemental analysis measured by EDX analysis for the different cracked areas for the Al–ZrN/CrN cathode side coated bipolar plate after the durability test, are presented in Fig. 8. The chemical analysis of the images depicted in Fig. 8b and c, reveal a homogeneous distribution of both Cr and Zr elements over the

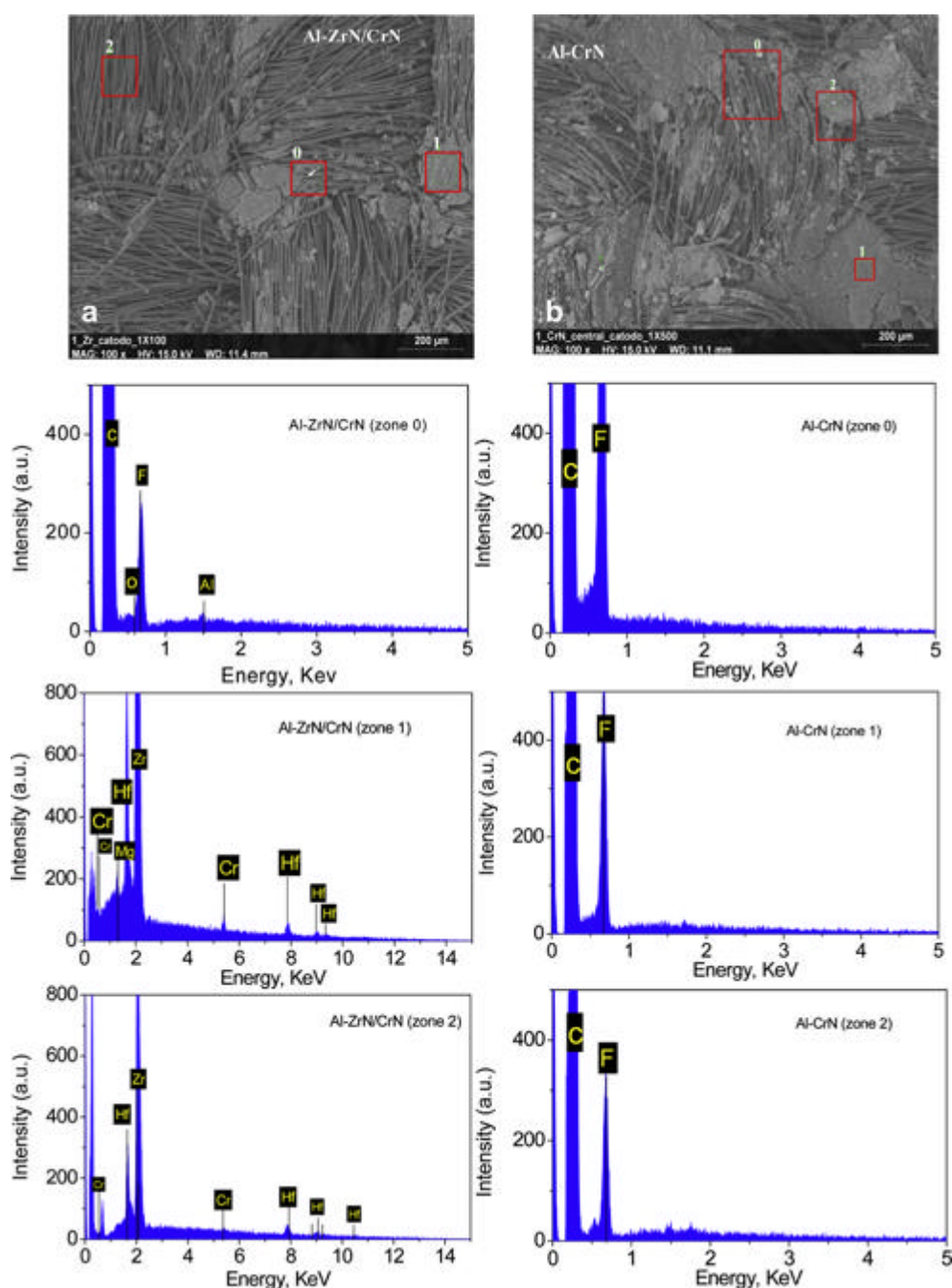


Fig. 9 – SEM images and the corresponding EDX spectrums for the microporous layer of the GDL to both ZrN/CrN and CrN stacks after short-term tests.

whole analyzed surface, which confirms the effectiveness of the PVD as a valid coating technique for bipolar plates in PEMFCs. In Fig. 8d, it is shown how nitrogen element distributes homogeneously over the studied surface, revealing that most of the nitrogen is used for nitration during the deposition procedure, yielding CrN and ZrN species, or even AlN in the damaged areas. The distribution of oxygen is presented in Fig. 8e. As can be observed, this compound is evenly distributed in the whole area, with dense regions corresponding to the pinholes and micro-scale cracks. This particular behavior could be explained due to the thermodynamic preference of zirconium ions to react with the residual oxygen present in both the Zr target and the vacuum chamber, forming Zr(NO) [2]. Moreover, although this oxygen distribution is found in anode and cathode sides for both CrN and ZrN/CrN coatings, the growth of aluminum oxides in the above mentioned deteriorated areas after the durability tests in the 3-cells stacks has not been verified. Analyzing Fig. 8f it is evident that the corrosion resistance in the damaged areas (pinholes and micro-scale cracks) has been enhanced, probably due to the formation of AlN derived from the PVD process [41].

Finally, the migration of metallic ions to GDLs, CLs and MEAs has also been studied after the durability test. Fig. 9a and b, show SEM images of the microporous layer of the GDLs for ZrN/CrN and CrN coated stacks at cathode sides. The EDX analysis corresponding to the marked zones in the images, are also shown. Only three areas have been chosen as a statistical representation of the whole reactive surface. Although it does not represent the entire reactive area, the main purpose of this analysis is to evaluate the existence, or not, of corrosion processes. Thus, the areas are chosen in such a way that they represent the different regions of the GDL, i.e. the microporous carbon layer, the carbon fiber and a mixture of both zones. EDX spectra for the ZrN/CrN coating, Fig. 9a, show the presence of metal ions delivered from the coated, and base metal surfaces (Al, Zr, Hf and Cr) due to the corrosion process. As the presence of oxygen atoms has not been observed in any other EDX analysis, it could be attributed to the contamination of the samples. Thus, Al-ions detected in these analyses could be attributed to the above-mentioned AlN compound due to the PVD process in the damaged areas. Corrosion mechanisms of ZrN–CrN coating layer has not been verified in any other EDX analysis performed to the anode side of the three GDLs. Thus, ZrN/CrN coatings seemed to be corrosion resistant at anode environments, whereas, due to a more oxidant environment at the cathode side, the multi-layer showed lower corrosion resistance.

On the contrary, metallic ion migration from the CrN coating films has not been detected in any of the MEA sides used in the 3-cells PEMFC stack, as can be observed in Fig. 9b.

#### 4. Conclusions

In this work, the corrosion resistance of the aluminum 5083 alloy, and two nitride coatings deposited on Al-based bipolar plates via cathodic arc evaporation physical vapor deposition (CAE-PVD) has been evaluated. Although potentiodynamic analysis has shown that Al–CrN coated samples exhibit better corrosion resistance than the ZrN/CrN coating at the anode

and cathode simulated environments corresponding to those that typically occur at PEMFCs, the stack fabricated with Al–ZrN/CrN BPs has shown a good electric performance during the short-term operation tests. Although no ICR experiments have been carried out in this research, the apparent contradiction could be explained due to the increase of the ICR during the coating process of the metallic plates.

Although the multilayer-coated BP seemed to become more fragile than the monolayer one, as evidenced by SEM images, no significant aluminum oxide has been observed to grow under the micro-scale cracks located on different zones of the active area of the cathode side. Thus, it seems that the corrosion resistance of the aluminum in the damaged (pinholes and micro-scale cracks) zones of the coating layer is improved due to the formation of AlN-like compounds derived from the PVD process. EDX microanalysis has revealed a homogeneous distribution of both the Cr and Zr elements over the studied surface, which emphasizes the effectiveness of PVD as a valid coating technique for bipolar plates in PEMFCs.

The results indicate the suitability of these types of coatings for aluminum-based bipolar plates in PEM fuel cells. Nevertheless, they could be considered as preliminary studies and further long-term tests should be performed in the future to determine the interfacial resistances of both coatings and how the observed metal migration could affect the performance of the ZrN/CrN stack.

#### Acknowledgements

This research has been partially funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation under projects ENE2008-06697-C04-01-CON, ENE2009-14750-C05-02, and CIT-370000-2008-11.

#### REFERENCES

- [1] Hermann Allen, Chaudhuri Tapas, Spagnol Priscila. Bipolar plates for PEM fuel cells: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:1296–302.
- [2] Tawfik H, Hung Y, Mahajan D. Metal bipolar plates for PEM fuel cell: a review. *J Power Sourc* 2007;163:755–67.
- [3] Tsuchiya H, Kobayashi O. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:985.
- [4] Shores DA, Deluga GA. Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and applications, vol. 3. John Wiley & Sons, Ltd; 2003. 273–285.
- [5] Wang H, Sweikart MA, Turner JA. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sourc* 2003;115(2):243–51.
- [6] Okada T. Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and applications, vol. 3. John Wiley & Sons, Ltd; 2003. 628–646.
- [7] LaConti A.B, Hamdan M, McDonald R.C. in Handbook of fuel cells, Fundamentals technology and applications, vol. 3. John Wiley & Sons, Ltd; 2003. 647–662.
- [8] wang H, Brady MP, Teeter G, Turner JA. Thermally nitrated stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates: Part 1: model Ni–50Cr and austenitic 349<sup>TM</sup> alloys. *J Power Sourc* 2004;138:86–93.

- [9] Abo El-Emin Sanaa A, Abdel-Salam Omar E, El-Abd Hammam, Amin ASHraf M. New electroplated aluminum bipolar plate for PEM fuel cell. *J Power Sourc* 2008;117:131–6.
- [10] Bai Ching-Yuan, Chou Yu-Hsien, Chao Chu-Lung, Lee Shuo-Jen, Ger Ming-Der. Surface modifications of aluminum alloy 5052 for bipolar plates using an electroless deposition process. *J Power Sourc* 2008;183:174–81.
- [11] Joseph S, McClure JC, Chianelli R, Pich P, Sebastian PJ. Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:1339–44.
- [12] Fun Y, Hou M, Liang D, Yan X, Fu Y, Shao Z, et al. The electrical resistance of flexible graphite as flowfield plate in proton exchange membrane fuel cells. *Carbon* 2008;46(1):19–23.
- [13] Show Y. Electrically conductive amorphous carbon coating on metal bipolar plates for PEFC. *Surf Coat Technol* 2007;202(4–7):1252–5.
- [14] Koç M, Mahabunphachai S. Feasibility investigations on a novel micro-manufacturing process for fabrication of fuel cell bipolar plates: Internal pressure-assisted embossing of micro-channels with in-die mechanical bonding. *J. Power Sourc* 2007;172:725–33.
- [15] Nam Dae-Geun, Lee Hu-chul. Thermal nitridation of chromium electroplated AISI316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate. *J Power Sourc* 2007;170:268–74.
- [16] Jehn HA. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. *Surf Coat Technol* 2000;125:212–7.
- [17] Wu Guosong, Zeng Xiaoqin, Yuan Guangyin. Growth and corrosion of aluminum PVD-coating on AZ31 magnesium alloy. *Mater Lett* 2008;62:4325–7.
- [18] Cho EA, Jeon U-S, Hong S-A, Oh I-H, Kang S-G. Pressure drop behavior in the anode flow field of liquid feed direct methanol fuel cells. *J Power Sourc* 2005;142:177–83.
- [19] Wang Y, Northwood DO. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. *J Power Sourc* 2007;165:293–8.
- [20] Ho W-Y, Pan H-J, Chang C-L, Wang D-Y, Hwang JJ, Hwang J- J-. Corrosion and electrical properties of multi-layered coatings on stainless steel for PEMFC bipolar plate applications. *Surf Coat Technol* 2007;202:1297–301.
- [21] Li M, Luo S, Zeng C, Shen J, Lin H, Cao C. Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments. *Corrosion Sci* 2004;46(6):1369–80.
- [22] Jeon W-S, Kim J-G, Han J-G. Electrochemical properties of TiN coatings on 316L stainless steel separator for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Thin Solid Films* 2008;516(11):3669–72.
- [23] Bin Zhu, Bingchu Mei, Chuhin Shen, Runzhang Yuang. Study on the electrical and mechanical properties of polyvinylidene fluoroide/titanium silicon carbide composite bipolar plates. *J Power Sourc* 2006;161:997–1001.
- [24] Ren YJ, Zeng CL. Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process. *J Power Sourc* 2007;171:778–82.
- [25] Bai Ching-Yuang, Ger Ming-Der, Wu Min-Sheng. Corrosion behaviors and contact resistances of the low-carbon steel bipolar plate with a chromized coating containing carbides and nitrides. *Int Hydrogen Energy* 2009;34:6778–89.
- [26] Lopez AM, Barreras F, Lozano A, Gonzalez L, Garcia JA, Valiño L, Mustata R. Experimental study of the durability of two different coatings for aluminum-based bipolar plates used in PEM fuel cell stacks. *J New Materials for Electroch Systems* 2009;12:97–102.
- [27] Choi HS, Han DH, Hong WH, Lee JJ. (Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sourc* 2009;189:966–71.
- [28] Yue Hung K, El-Khatib M, Tawfik Hazem. Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of PEM fuel cells operating at 70 °C. *J Power Sourc* 2006;163:509–13.
- [29] Hu J, Li YB, Wang HL, Ren WC. Improvement of the corrosion resistance of Cr–N coated aluminum matrix composite by magnetron sputter. *Mater Lett* 2008;62:1715–7.
- [30] Pilloud D, Pierson JF, Marco de Lucas, Alnot M. Stabilisation of tetragonal zirconia in oxidised Zr–Si–N nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci* 2004;229:132–9.
- [31] Wang S-H, Chang C-C, Chen JS. Effects of substrate bias and nitrogen flow ratio on the resistivity, density, stoichiometry, and crystal structure of reactively sputtered ZrN<sub>x</sub> thin films. *J Vac Sci Technol* 2004;A22:2145–51.
- [32] Larijani MM, Elmi M, Yari M, Ghoranneviss M, Balashabadi P, Shokouhy A. Nitrogen effect on corrosion resistance of ion beam sputtered nanocrystalline zirconium nitride films. *Surf Coating Technol* 2009;203:2591–4.
- [33] Chou Wen-Jun, Yu Ge-Ping, Huang Jia-Hong. Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si(100). *Thin Solid Films* 2002;405:162–9.
- [34] Huang J-H, Hsu C-Y, Chen S-S, Yu G-P. Effect of substrate bias on the structure and properties of ion-plated ZrN on Si and stainless steel substrates. *Matter Chem Physc* 2002;77:14–21.
- [35] Lee Shuo-Jen, Huang Ching-Han, Chen Yu-Pang. Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell. *J Mater Process Tech* 2003;140:688–93.
- [36] Barreras F, Lozano A, Valiño L, Mustata R, Marín C. Fluid dynamics performance of different bipolar plates: part I. Velocity and pressure fields. *J Power Sourc* 2008;175(2):841–50.
- [37] Lozano A, Valiño L, Barreras F, Mustata R. Fluid dynamics performance of different bipolar plates: part II. Flow through the diffusion layer. *J Power Sourc* 2008;179(2):711–22.
- [38] Lopez AM, Barreras F, Lozano A, Garcia JA, Valiño L, Mustata R. Comparison of water management between two bipolar plate flow-field geometries in proton exchange membrane fuel cells at low-density current range. *J Power Sourc* 2009;192(1):94–9.
- [39] Cunha L, Vaz F, Moura C, Rebouta L, Carvalho P, Alves E, et al. Structural evolution in ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films as a function of temperature. *Surf Coat Technol* 2006;200:2917–22.
- [40] Pozio A, Zara F, Masci A, Silva RF. Bipolar plate materials for PEMFCs: a conductivity and stability study. *J Power Sourc* 2008;179:631–9.
- [41] Altun H, Sen S. The effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the corrosion behaviour of magnesium alloys. *Surf Coat Technol* 2005;197:193–200.



## Experimental Study of the Durability of Two Different Coatings for Aluminium-based Bipolar Plates used in PEM Fuel Cell Stacks

Ana M. Lopez, Felix Barreras\*, Antonio Lozano, Leandro Gonzalez, Juan A. Garcia, Luis Valino and Radu Mustata

LITEC, CSIC-Univ. Zaragoza. Maria de Luna 10, 50018, Zaragoza, Spain.

Received: April 2, 2009, Accepted: July 1, 2009

**Abstract:** *This work presents an experimental study of the performance of PEM fuel cell short stacks assembled with aluminum plates. The stacks are formed by five cells with a cascade-type flow-field geometry. To prevent metal surface corrosion, two different coatings have been studied: chemical nickel, and tungsten carbide. The two stacks have been tested for 100 hour of continuous work. The performance of the stacks has been evaluated by constant monitoring of the current and voltage produced. Scanning electron microscopy has also been used to verify the deposition of dissolved metal ions over the catalyst layer and at the polymeric membrane. It has been verified that for the present experimental conditions the plates covered with tungsten carbide appear to have nicely resisted the tests without degradation. SEM-EDX and ICP-OES analyses of the membranes from the chemical nickel stack reveals the presence of Ni, Mg and Al traces that have to come from the plates. On the contrary, SEM-EDX analysis of the MEA corresponding to the tungsten-carbide coated stack does not detect the presence of metals from the superficial coating or those corresponding to the base metal plate.*

*Keywords:* PEM fuel cells, stack performance, surface coating, aluminum plates

### 1. INTRODUCTION

Polymer electrolyte fuel cells (PEMFC) are very promising devices to be used as energy sources in an immediate future [1]. Unlike internal combustion engines, PEMFC convert the chemical energy stored in the fuel directly to electrical energy without intermediate steps and, for this reason, increasing the overall efficiency [2]. Another important characteristic of this kind of fuel cells is its relative low operation temperature, resulting in a good choice for transport applications. For this purpose, a high power density (kW/kg) is needed, to decrease the total weight of the vehicles. Very important components of a PEMFC stack are the bipolar plates (BP) because they account for around 80% of the total weight and close to 50% of the stack cost [3,4]. Among other tasks, these elements are responsible for both separating and electrically connecting adjacent cells, ensuring a correct distribution of the reactant gases over the catalyst layers, facilitating the water management, and removing the heat excess when no dedicated cooling plates are included. To carry out these tasks, both a good flow field plate geometry design and a good choice of materials are needed. Non-porous graphite is probably the most commonly

used material for BP production, but it suffers from low transversal electric conductivity and very limited thermal conductivity [5]. Other materials used are graphite-based composites [6,7] and metals such as stainless steel and Ni-based alloys [8,9]. Even when metallic bipolar plates can be manufactured in very thin sheets, its very high density increases the weight of the stack, reducing the power density ratio.

A very good candidate for metal-based bipolar plates is aluminum, due to its very low density and good electric and thermal conductivity. However, the very harsh environmental conditions inside a PEMFC (pH of 2-3 at a temperature close to 80°C, and high humidity levels) quickly attacks the plate surface, reducing the life-time, and forming a non-conductive oxide layer that increases both the ohmic and contact resistances of the cells. To overcome these problems a surface coating has to be deposited, such as a conductive polymer, a carbon-based compound (including graphite) or a metal nitride or carbide. As a rule, the thermal expansion coefficient of the coating has to be similar to that of the metal base in order to avoid the formation of micro-pores and micro-cracks due to unequal expansion rates.

The aim of this research is the analysis of the temporal behavior of two different coatings, chemical nickel and tungsten carbide, deposited over aluminum metallic bipolar and end-plates, with

\*To whom correspondence should be addressed: Email: felix@litech.csic.es  
Phone: (+34) 976 716 303, Fax: (+34) 976 716 456

cascade-type flow topology for gas distribution. Two stacks have been assembled and tested for 100 hours of continuous work. The temporal evolution of the stacks has been evaluated analyzing their polarization curves as well as monitoring the current and voltage produced. At the same time, energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) has been performed to determine the chemical composition of different specimens, and optical emission spectroscopy (ICP-OES) has also been used to study the deposition of dissolved metal ions over the catalyst layer and on the polymeric membrane.

## 2. EXPERIMENTAL FACILITIES

### 2.1. Stack systems and test bench

The two stacks evaluated in this research consist of 5 cells with internal gas manifolds to distribute the reactant gases to the cells. The flow-field geometry used for the bipolar and end-plates is a cascade-type which ensures a more uniform gas distribution over the catalyst layers [10,11], and an easy extraction of the water produced by chemical reaction, preventing the cathode gas channels from flooding. A picture of the Ni-coated stack, and the flow field plate geometry can be observed in Fig. 1. A “U-shape” stack flow configuration has been selected for gas circulation. The diameters of both the manifold that feeds the gases to the cells and the one that collects the excess of gases have been carefully designed in order to ensure an even distribution to all individual cells. 1.5 and 2.0 stoichiometric ratios have been calculated for both hydrogen and oxygen.

To ensure the suitable gas sealing of the system, silicone-based soft gaskets have been used. At the same time, to obtain a good electric contact, a constant tightening torque of 2 Nm have been applied over the eight M5 assembling screws uniformly distributed around the active area that can be seen in Fig. 1.

As already commented, two different coatings have been tested in the present research. Chemical nickel is a surface treatment that deposits a thin layer of a nickel and phosphor alloy over the metal base. If the application is uniform, coatings of chemical nickel eliminate porosity. At the same time, they improve both the hardness and the corrosion resistance of the metal base. They are very suitable to be deposited over aluminum and its alloys, stainless steel, carbon steels, and copper, among others. In this study, a 6% of phosphor has been included in the chemical composition. Immediately after the nickel-phosphor deposition, the surface has been subjected to a thermal treatment consisting of a heating at  $430\pm 10^{\circ}\text{C}$  during 1 hour followed by an air cooling, to improve its structure and properties. Annealing of the chemically deposited nickel coating leads to the decomposition of the unstable amorphous phase of the coating and the formation of a crystalline Ni-P alloy. A growth rate of  $20\ \mu\text{m/h}$  of the coating has been established yielding a homogeneous coating layer of about  $50\ \mu\text{m}$ .

For the tungsten carbide-cobalt coating, a high velocity oxy-fuel (HVOF) torch has been used by Praxair Surface Technologies. The HVOF device consists of a combustion chamber and a nozzle with connecting orifices and a tube that allows injection of the powder into the nozzle. Continuous reaction of the oxygen and fuel (typically propane, propylene or hydrogen) occurs in the combustion chamber and the resulting hot, high pressure gas is allowed to expand and accelerate through orifices into the nozzle. A precisely measured powder flow is axially fed into the nozzle, being heated

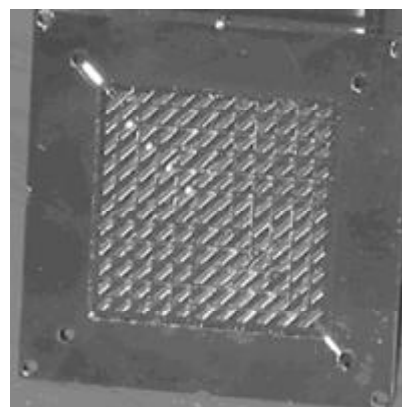
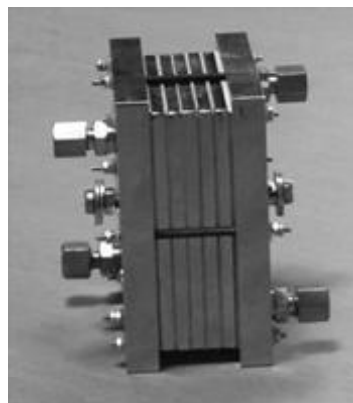
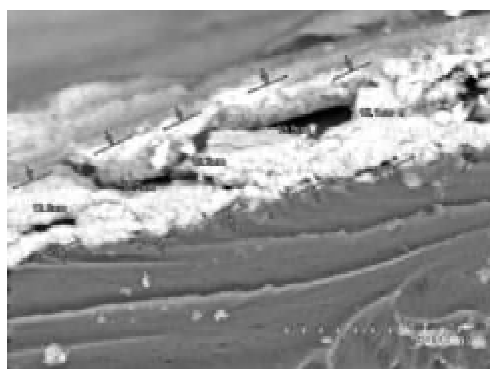


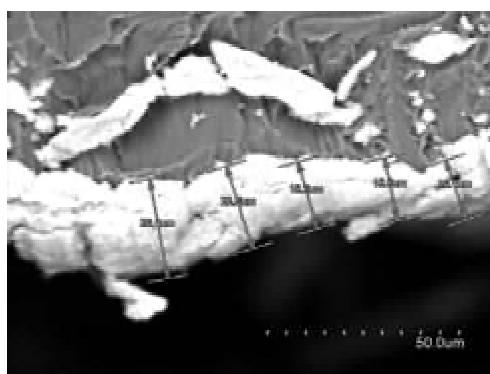
Figure 1. Photo of the nickel-coated stack used in the experiments and the flow-field plate geometry

and accelerated by the combustion products, usually at temperatures above its melting point and velocities approaching  $550\ \text{m/s}$ . In order to ensure the best coating results, a frontal impinge ( $90^{\circ}$  deposition angle) of the exit jet and the plate surface has been selected, resulting in a coating  $50\ \mu\text{m}$  thick. The actual chemical composition of the coating applied to the plates is: 86% tungsten-carbide, 10% cobalt, and 4% chromium. To seal possible pores, a very thin layer of a Praxair-proprietary epoxy-acetone resin has been applied to the plate active area, where the chemical reaction takes place. It has to be pointed out that the thermal shock due to the impingement of the hot jet from the oxy-fuel torch caused a noticeable bending in some of the plates that had to be re-flattened in our facilities.

To obtain the polarization curves and the temporal electrical analysis of the stacks, an experimental rig specifically designed for these experiments has been used. The facility is composed of two rotameters to regulate the hydrogen and oxygen supply to the stack, according to the calculated volumetric flow rates. For the experiments, Air Liquide AlphaGaz 1 hydrogen with a global purity of 99.999% has been used, with a maximum CnHm concentration less than 0.5 ppm, as well as industrial oxygen, both in B50-type bottles. During the start-up procedure, gases are humidified by bubbling them into pure water. However, the gas supply to the stack is designed in such a way that the humidification can be easily cut off when the water produced by chemical reaction can self-maintain



(a)



(b)

Figure 2. Measurement of the catalyst layer thickness by SEM-EDX corresponding to both anode (a) and cathode (b) sides

the humidity degree of the electrolytic membrane, ensuring the correct proton conduction through it.

To simulate the load to the stack, a decade resistance box with a minimum value of  $0.01 \Omega$  has been used. Voltage and intensity of the generated current have been measured with a Testo voltmeter and a digital clamp ammeter. It is important to recall that the objective of this research is to evaluate the durability of the surface coatings instead of the optimization of the stack performance. For this reason, to avoid any accident during non-alertness nights, the load selected at the resistance box has been fixed to yield 0.5 V per each individual cell. On the contrary, during the working hours the resistance was established to the minimum value, to force the stack to yield the maximum current intensity. Despite all our efforts, it has to be acknowledged that current intensity values were lower than expected.

## 2.2. MEA formation

The polymer membranes used in this study have been purchased to the Chinese company Golden Energy Fuel Cell Co. (GEFC). They are perfluorinated ion exchange membranes, with a thickness of  $89 \mu\text{m}$  and an ionic conductivity of  $0.1 \text{ S/cm}$  at  $25^\circ\text{C}$ . In order to obtain good proton conduction and to achieve the best performance of the electrolyte, this commercial polymer must be treated to activate the terminal groups, and to remove any organic impurities.

Membrane treatment basically consists of three steps, as indicated by the manufacturer. First of all, the membrane must be thoroughly soaked in a 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution at  $80^\circ\text{C}$  for an hour and then rinsed with pure water. After this, the polymer must be thoroughly soaked in a 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dissolution at  $80^\circ\text{C}$  for another hour and rinsed again with pure water. Finally, the treated membrane may be stored in pure water and should be kept free from sources of contamination until used. After suitably treating each membrane, a catalytic layer was deposited on the two sides.

A Nafion/Pt-C/isopropanol/water ink was prepared using commercially available elements. The electrocatalyst that has been used is a 40%wt platinum supported in Vulcan XC-72 active carbon, provided by BASF Fuel Cell, Inc. Besides, a commercial Nafion solution 5%wt supplied by Aldrich, Inc. has also been employed as the polymer solution that has been used to introduce the ionomer into the ink. The ink composition finally includes a 99.8% solution formed by isopropyl alcohol and pure water that has been used as solvent. The formed mix was carefully covered and stirred by an ultrasonic bath for an hour obtaining a solution with the adequate rheology, minimizing solid agglomeration.

The catalyst ink has been directly sprayed to the membrane using a commercial airbrush (Vega-2000, Badger Airbrush Co.). The piece of polymer membrane to be covered has been supported into a rigid double-metal frame of stainless steel, with the open region exactly matching the designed active area. Besides this, in order to avoid the formation of wrinkles, this process has been accomplished under a hot source to dry the membrane. In this research, the catalyst loads applied to cathode and anode electrodes are  $0.7 \text{ mgPt/cm}^2$ , and  $0.3 \text{ mgPt/cm}^2$ , respectively. The catalyst deposited resulted in an (average)  $18 \mu\text{m}$  layer as can be observed in Fig. 2 obtained by SEM-EDX analysis.

Finally, to form the 5-layer MEA, the gas diffusion layers and the catalyst-deposited membranes have been assembled by hot-pressing. In this study an E-Tek proprietary carbon cloth  $350 \mu\text{m}$  thick with a 10% of Teflon has been used as gas diffusion media. The GDL-catalyzed membrane sets have been pressed during 5 minutes at 120 bar and a temperature of  $75^\circ\text{C}$ . Good adherence between GDL and catalyzed membrane has been verified.

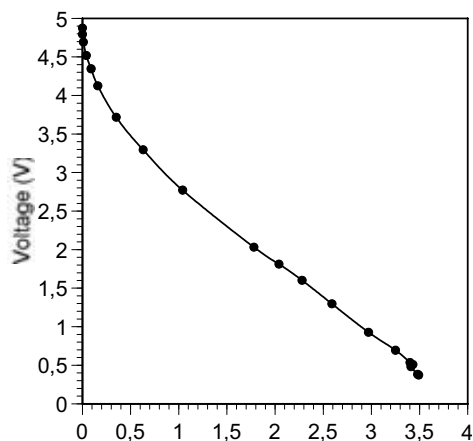
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Chemical-nickel coated stack

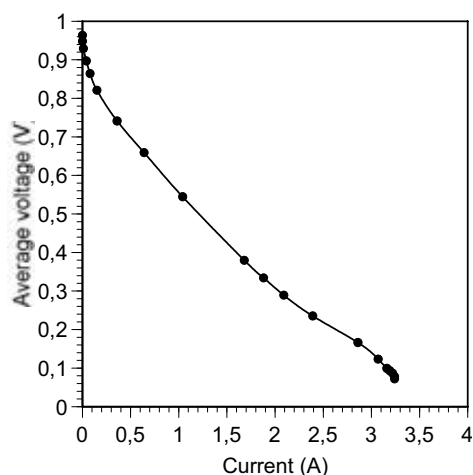
Polarization curves corresponding to the initial stage and after 12 hours of continuous work for the chemical nickel coated aluminum plates are presented in Fig. 3. The humidification of reactant gases was kept during the whole time (100 h), to increase the amount of water, to worsen the conditions of the endurance test accelerating in this way the possible degradation of the plates surface. Probably, that might be one of the reasons to explain the low current values obtained for the present experimental conditions from the beginning of the test.

The temporal behavior of this stack is presented in Fig. 4. It can be observed that, as previously discussed, during the first two nights the voltage has been increased by choosing a high load resistor in order to avoid any accident. It should also be noted that reverse potentials as large as  $-0.7 \text{ V}$  have been detected in one cell after hour 35. This caused a severe deterioration of the overall stack performance as observed in Fig. 4.

Visual observation of the coating when the durability test fin-



(a)



(b)

Figure 3. Polarization curves for the chemical nickel coated stack for the initial stage (a) and after 12 hours (b)

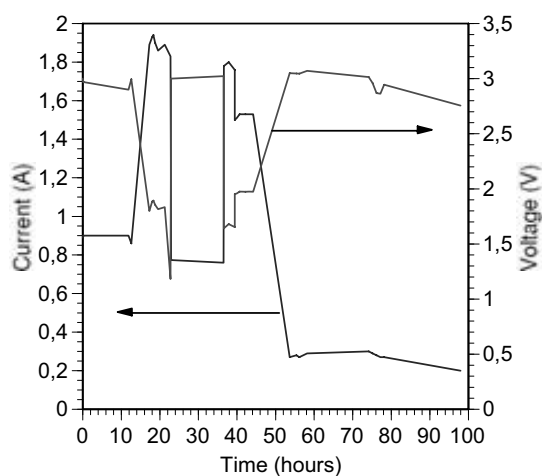
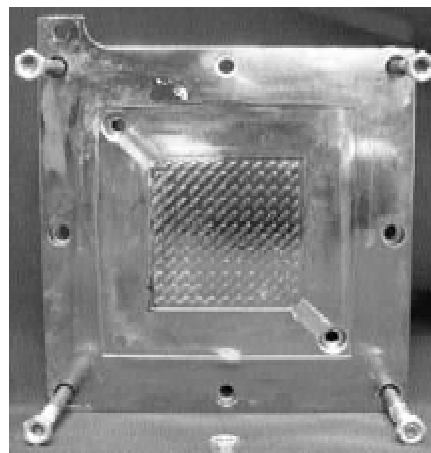
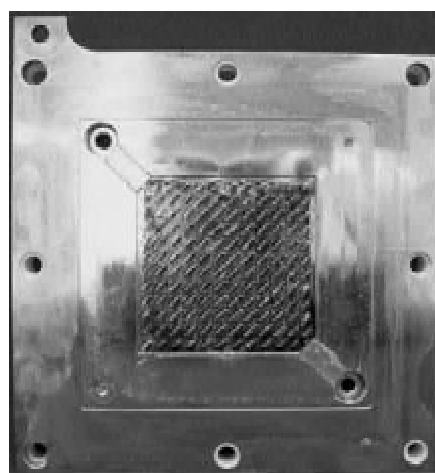


Figure 4. Temporal analysis for chemical nickel coated stack



(a)



(b)

Figure 5. Two pictures revealing the black deposit observed over the plate surfaces after the test for the nickel-coated stack: a) anode end-plate, b) cathode end-plate

ished revealed a black deposit over the surface as depicted in Fig. 5, which was bigger in the cathode sides than in the anode ones. Apparently, the deposit could come from some reaction or dissociation of the carbon at the catalyst layers. It should be kept in mind that the ionomer used in the ink formulation was Nafion instead the one corresponding to the membrane polymer. This fact probably raised the contact resistance between MEA and bipolar plates limiting the electron conductivity and reducing the stack performance.

To detect the presence of dissolved metal ions, one MEA of the stack has been analyzed by SEM-EDX after the end of the durability tests. The MEA was divided into 25 parts of 1 cm<sup>2</sup> each, and different samples were analyzed, obtaining the elementary composition of the bright metallic spots. A picture of one of the analyzed samples, and its corresponding spectrum, is depicted in Fig. 6.

As can be observed, platinum from the catalyst powder, as well as carbon, oxygen and fluorine from the membrane polymer com-

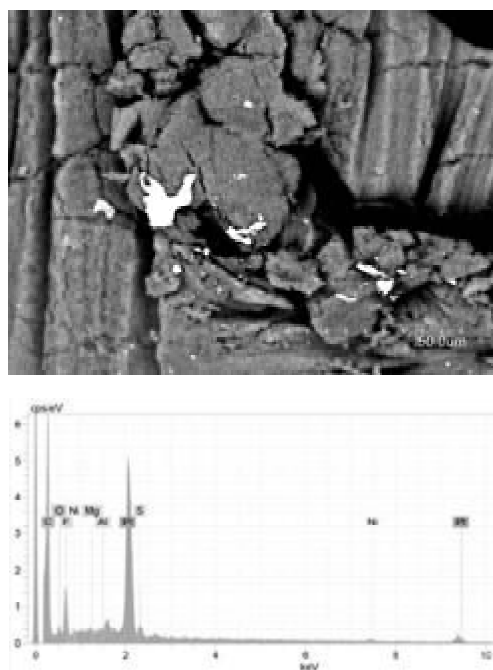


Figure 6. One of the results obtained from SEM-EDX for chemical-nickel coated plates

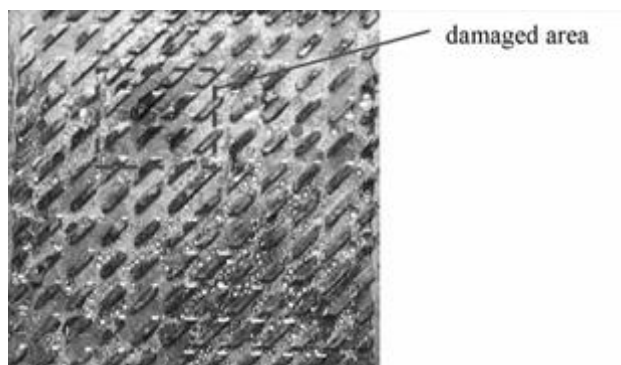


Figure 7. Close-up of the active area of a nickel-coated bipolar plate depicting a zone with some damaged ribs

position have been clearly detected. Besides, some concentration of nickel and traces of magnesium and aluminum coming from the coating and the base metal, have also been detected. It is evident that for the present experimental conditions the environment inside the PEM fuel cells can damage the chemical-nickel coating. This conclusion is also supported by visual inspection of the coated surfaces. A close-up of the active area of one of the tested bipolar plate is shown in Fig. 7. As can be observed, there is a zone where the coating in some of the plate ribs is clearly damaged. When this happens, the aluminum base metal becomes directly exposed to the acidic fuel cell media, prompting the formation of aluminum oxide. Large amounts of whitish oxide deposits have also been detected over the gas diffusion layer. Besides the Al/Mg ions detected in the

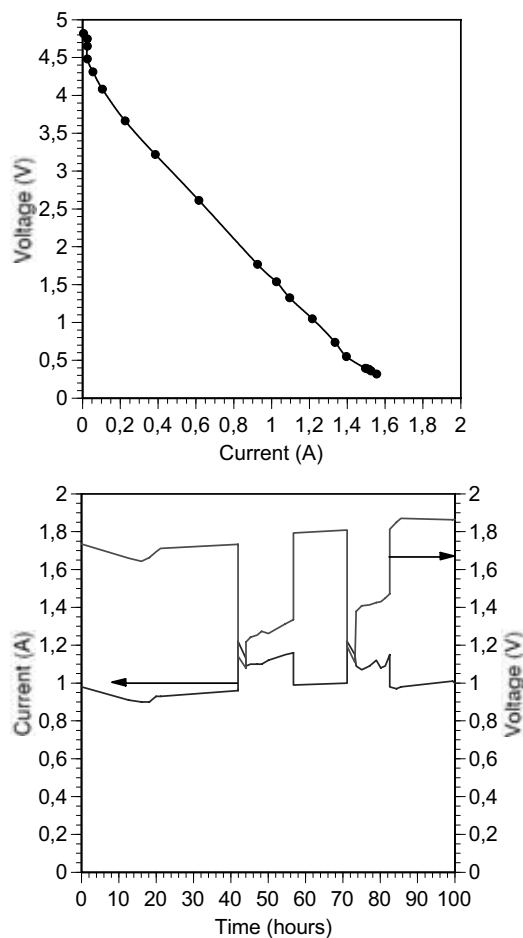


Figure 8. Initial polarization plot and durability results for the tungsten carbide-coated stack

SEM-EDX analysis, the electrical insulating properties of the aluminum oxide also degrade the performance of the cells, particularly the current production.

Some membrane-electrode assemblies, removing the GDL, of this stack have been calcined in order to perform the ICP-OES analysis to quantify the aluminum and nickel deposited on the MEA. The ashes resulting from calcinations are dispersed and fused using lithium tetraborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) and hydrochloric acid (HCl) in a platinum crucible. Results obtained revealed a 17.07% of Ni and 0.14% of Al in the ash. The presence of Al and Ni in the MEA suggests that the metal ions could be deposited in the small pores of the polymer membrane reducing the proton conductivity of the material, and eventually limiting current production of the PEM stack.

### 3.2. Tungsten carbide-coated stack

A similar behavior has been observed for the tungsten carbide-coated stack with respect to the current production. As can be observed in the polarization plot and the temporal behavior shown in Fig. 8, very low values of current were produced since the beginning of the test. However, in this case the surface coating of

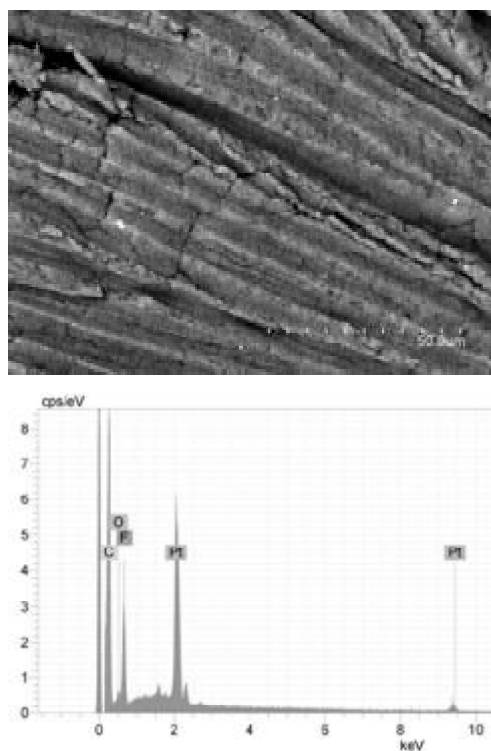


Figure 9. SEM-EDX results obtained from a sample for tungsten carbide-cobalt coated stack

the plate has resisted quite nicely the acid medium of the PEMFC. At the end of the duration test neither surface damaged areas nor blackened zones have been detected in the visual inspections of the plates. So, it is probable that, in this case, the lower current values yielded by the stack could be attributed either to some mistakes during the formation of the 5-layer MEAs, or to the lower electrical conductivity of the carbide coating accompanied by a higher contact resistance.

These hypotheses are also supported by the SEM-EDX analysis of one of the MEA used in this stack. As shown in Fig. 9, unlike the nickel-coated stack, the analysis does not report the inclusion of any traces of tungsten, chromium or cobalt. In fact, besides C, O, and F, all of them components of the polymer membrane, platinum is the only metal element detected.

#### 4. CONCLUSIONS

An experimental study has been performed to assess the durability of two different coatings, chemical nickel, and tungsten carbide, deposited over the surface of aluminum bipolar plates, which have been assembled to form small stacks that have been continuously operated for 100 hours. Having in mind that the operational conditions have not been ideal attending to the fuel cell efficiency, and to the optimum gas humidity, some conclusions can be derived. As expected, it has been observed that those plate areas where the aluminum was not completely covered have experienced a rapid and severe degradation, with formation of white aluminum oxide, which is an electrical insulator, and visible erosion of the surface.

The plates coated with nickel, showed a blackened surface, especially on the cathode sides, which could be due to presence of catalyst, or alteration of the coating. SEM-EDX analysis of the membranes reveals the presence of Ni and Al traces that have to come from the plates. The plates covered with tungsten carbide appear to have nicely resisted the tests without degradation, at least in areas without pores. SEM-EDX analysis does not detect coating particles in the membrane either. However, the electric performance of the stack with carbide coated plates has been poorer than the nickel coated stack. A further study to evaluate the possibility to extend these treatments to plate mass production should be completed, considering both the industrial processes and the respective costs.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been partially funded by the Spanish Ministry of Education and Science under projects ENE2005-09124-C04-03/ALT, and ENE2008-06697-C04-01-CON, as well as by the Department of Science, Technology and University of the Aragon Regional Government under project PM042/2007.

#### REFERENCES

- [1] F. Barbir, *Fuel Cells-Theory and Practice*, Ed. Elsevier Academic Press, 2005.
- [2] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, 1, 5 (2001).
- [3] V. Mehta, J. S. Cooper, *Journal of Power Sources*, 114, 32 (2003).
- [4] J. S. Cooper, *Journal of Power Sources*, 129, 152 (2004).
- [5] A. Hemann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1297(2005).
- [6] E. Middleman, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, E. de Waal, *Journal of Power Sources*, 118, 44 (2003).
- [7] E. A. Cho., U-S. Jeon, H. Y. Ha, S-A. Hong, I-H. Oh, *Journal of Power Sources*, 125, 178 (2004).
- [8] R. F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Piloni, A. Masci, A. Pozio, *Electrochimica Acta*, 51, 3592 (2006).
- [9] A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, R.F. Silva, *Journal of Power Sources*, 179, 631 (2008).
- [10] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, R. Mustata, C. Marín, *Journal of Power Sources*, 175, 841 (2008).
- [11] A. Lozano, L. Valiño, F. Barreras, R. Mustata, *Journal of Power Sources*, 179, 711 (2008).



## Comparison of water management between two bipolar plate flow-field geometries in proton exchange membrane fuel cells at low-density current range

Ana M. López, Félix Barreras\*, Antonio Lozano, Juan A. García, Luis Valiño, Radu Mustata

LITEC, CSIC-Univ. Zaragoza, Maria de Luna 10, 50018, Zaragoza, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 October 2008

Received in revised form 1 December 2008

Accepted 16 December 2008

Available online 27 December 2008

#### Keywords:

PEM fuel cells

Bipolar plate geometries

Water management

Water buildup

### ABSTRACT

This experimental research studies some aspects of water formation and management in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). To this end, two different single cells of 49 cm<sup>2</sup> active area have been tested, the first one with a serpentine-parallel geometry and the second with a cascade-type flow-field topology. In order to visualize the processes, flow-field channels have been machined on transparent plastic. Experiments have consisted in both image acquisition using a CCD camera, and simultaneous measurements of pressure drop in both hydrogen and oxygen gas flow paths. It has been observed that with the cascade-type flow-field geometry, water produced in the cathode does not flood the gas flow channels and, consequently, can be drained in an easy way. On the other hand, it has also been verified that saturated condition for the hydrogen gas flow at the anode side produces water condensation and channel flooding for the serpentine-parallel flow-field topology. Time fluctuations in the pressure drop of the gas flow have been detected and are associated to some transient process inherent to water formation and management.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Water management in low-temperature PEMFC is a key process in the performance of these electrochemical devices. If the water inside the cell is insufficient, the membrane polymer dries out increasing the resistance to proton transport, drastically reducing the efficiency. Water balance of a hydrogen-fueled PEMFC is related to several mechanisms. Due to electro-osmotic drag in the membrane, water supplied to the electrodes by humidification of the reactant gases tends to migrate from anode to the cathode. On the other hand, the formation of water by the electrochemical reactions causes the water concentration in the cathodes to be higher than in the anodes. Due to this concentration gradient, there is a back-diffusion from cathode to anode through the polymeric membrane, intensified by the pressure difference imposed to the gases. Finally, water produced by species recombination at the cathode side has to be continuously extracted; otherwise it will flood the very small pores in the GDL hindering the transport of gases to the reaction zones. This process becomes critical when the PEM fuel cell is operated at high current density ranges, causing oxygen starvation to the catalyst layers, eventually stopping the power generation.

Water management has been the subject of many experimental and theoretical studies in the last few years. Focusing on the

experimental point of view, several techniques have been used, as magnetic resonant imaging [1,2], neutron radiography [3,4], residence time distribution [5,6], and direct water visualization in transparent plates [7–13]. Most of the previous studies based on direct visualization in transparent cells, have analyzed the effect of the diffusion layer characteristics on the water generated in the cathode side using standard [7,8] or suitable modified [7,9] gas diffusion layers (GDLs), but all of them using bipolar plates with serpentine or parallel channel flow-field geometries. A recent study [13] has compared the performance of different commercially available GDL materials in a 10 cm<sup>2</sup> single-serpentine PEMFC under “realistic” operating conditions. Even when visualization results of water buildup and transport obtained from transparent fuel cell experiments have some limitations due to the distortion of both temperature and current distribution when non-conducting plates are used [14], this technique can be applied and results are reliable when the fuel cells are operated at low-current density values.

The objective of this work has been to analyze the influence of two different bipolar plate flow-field geometries, namely a parallel-serpentine, and a cascade-type, on water formation and management. The 49 cm<sup>2</sup> active area plates have been machined on transparent methacrylate. To extract the electrons allowing the suitable electrochemical performance of the cells, two copper collecting plates have been placed just over the channel ribs. The same polymer electrolyte membrane, carbon cloth GDL and catalyst concentration have been used in the MEAs for the two cells. At the same time, fixed hydrogen and oxygen gas flow conditions have been established in order to guarantee the low-current density

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 716 30; fax: +34 976 716 456.  
E-mail address: [felix@litec.csic.es](mailto:felix@litec.csic.es) (F. Barreras).

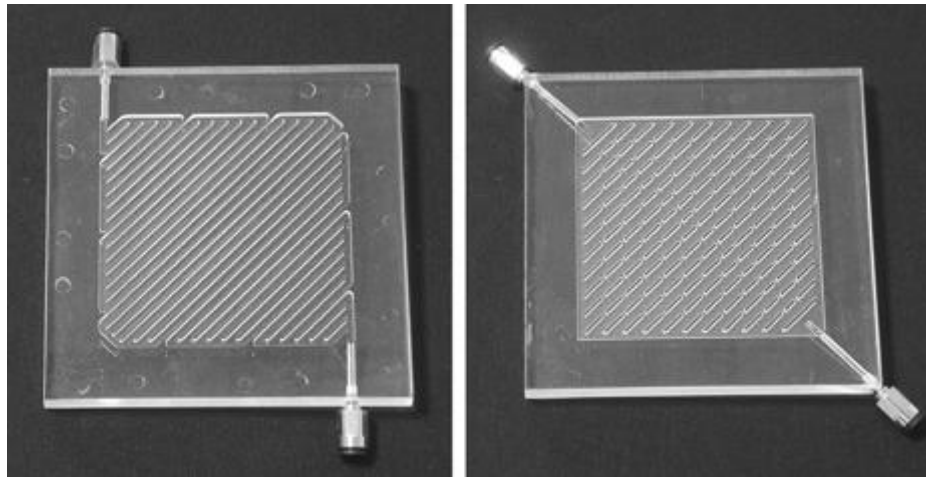


Fig. 1. Photographs of the two flow-field topologies: (a) serpentine-parallel channels, and (b) cascade-type geometry.

range for the cells. Besides the comparison of the two flow-field geometries, another interest of this experimental research has consisted in the simultaneous analysis of image sequences acquired for the anode and cathode sides, and the measurement of the pressure drop in both hydrogen and oxygen gas flow paths, as strongly recommended and performed in previous studies [7,14].

## 2. Experimental facilities

As shown in Fig. 1, two different flow-field geometries have been tested in this work, a serpentine-parallel and a cascade-type. These two geometries have been selected taken into account results from previous fluid dynamics analysis [15,16]. It was observed that the serpentine-parallel geometry provides a very homogeneous velocity field but with relatively large pressure differences across the plate active area, which can result in a defective gas distribution after the GDL. On the contrary, the cascade-type flow-field yields a smooth pressure field and a very uniform gas flow distribution over the catalyst layers. The two plate geometries have some common dimensions, for example, an active area of  $7\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ , diameter of inlet and outlet ducts of 2 mm, and depth of the channels of 1 mm. Unlike most parallel-serpentine plates, in which the set of channels are displaced parallel to the two edges of the flow area, the serpentine-parallel plates in this work depicted in Fig. 1(a), have a diagonal distribution similar to that in the cascade design, arranging the 1-mm wide 32 channels in 11 blocks. In this case, inlet and outlet ports have been located in suitable positions to ease the experimental assembly and the fluid flow. The cascade flow-field bipolar plates shown in Fig. 1(b) consist of 20 longitudinal channels 3.1-mm wide, separated by ribs with a thickness of 1 mm. In this last configuration the perpendicular flow area connecting one channel to the next one has been maintained constant and equal to the cross-sectional area of the inlet duct. So, the number and width of the slits on each rib change from one to the other. Push-in quick connectors have been placed at inlet and outlet ports to ease the assembly to gas pipes.

To allow the correct electrochemical performance of the cells, two copper-metal frames have been superimposed and glued to the plastic machined plates, providing the needed electrical contact between the MEA and the ribs of the end-plates. Anode and cathode plates have been assembled using U-shaped stainless steel profiles with three M6 screws, placed in each edge of the cells as depicted in Fig. 2 for the cascade-type plates. To ensure the adequate gas tightness of the system, two silicone-based soft seals 0.5-mm thick have been used. Compressed hydrogen (Air Liquide AlphaGaz 1 with a global purity of 99.999%) and industrial oxygen have been supplied

to the cells from two B50-type bottles. The volumetric flow rate of the reactant gases, considering stoichiometric ratios of 1.5 and 2.0 for both hydrogen ( $56.7\text{ ml min}^{-1}$ ) and oxygen ( $37.4\text{ ml min}^{-1}$ ) gas flows, have been controlled with two rotameters. During the experiments, gases were supplied to the single cells at a temperature of  $60\text{ }^\circ\text{C}$  and fully humidified by bubbling them into pure water.

Each membrane-electrode assembly has been manufactured using commercially available products. Nafion<sup>®</sup> 1035 89- $\mu\text{m}$  thick perfluorinated ion-exchange membrane has been used as electrolyte. Prior to use, the membrane was treated, boiling it in both hydrogen peroxide and 1 M sulfuric acid solutions to fully convert it to the  $\text{H}^+$  form. After the treatment, a catalytic layer has been sprayed on the two sides of the membrane forming the electrodes. For the preparation of the ink, the required quantity of a 40 wt.% Pt electrocatalyst supported on Vulcan XC-72, purchased to BASF Fuel Cell Inc., has been ultrasonically mixed with a solution formed by 99.8% isopropyl alcohol, pure water, and 5 wt.% Nafion<sup>®</sup> perfluorinated resin solution, in order to apply a catalyst load of  $0.7\text{ mgPt cm}^{-2}$  for the cathode, and  $0.3\text{ mgPt cm}^{-2}$  for the anode. Catalyst ink was directly sprayed onto the membrane using a commercial airbrush. Finally, to form the 5-layer MEA, the gas diffusion layers and the catalyst-deposited membranes have been assembled by hot-pressing. In this case an E-Tek proprietary carbon cloth 350- $\mu\text{m}$  thick with a 10% of Teflon has been used as gas diffusion media. The carbon cloths and the deposited membrane have been pressed during 5 min at 120 bar and at a temperature of  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . Good adherence results have been obtained.

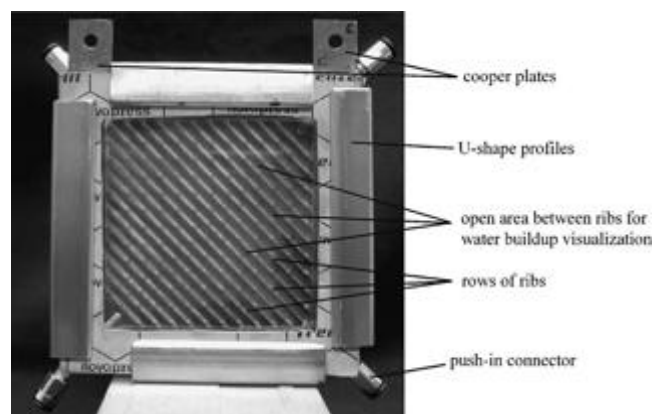


Fig. 2. Picture of the cascade-type plate assembled fuel cell, highlighting its different parts.



To provide an electric load to the fuel cells, anode and cathode copper-plates have been connected to the terminals of a decade resistor box, with a minimum value of  $0.01 \Omega$ . In order to minimize the distortions caused by the use of plastic bipolar plates, with very low thermal and electric conductivities, the fuel cells have been operated at low-current values (below  $0.1 \text{ A cm}^{-2}$ ) adjusting the load resistance. During the experiments both voltage and current have been constantly monitored (although not recorded).

Water evolution in both cathode and anode has been visualized through the open area between the different rows of ribs (see Fig. 2). To record the images, an interlined Hamamatsu ORCA-ER  $1024 \times 1024$  pixels CCD camera has been used, placed perpendicular to the bipolar plate to avoid any perspective distortion. Data sets have been acquired with a 50 mm f#1.2 Nikon lens, with a field of view of  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  and a spatial resolution of  $97.6 \mu\text{m pixel}^{-1}$ . In order to analyze the influence of the water deposited in the gas flow channels on the gas supply system, pressure drop in both hydrogen and oxygen flow paths has also been measured, simultaneously to the image acquisition. To this end, the two branches of two differential inclined-tube manometers have been connected to the inlet and outlet ducts at cathode and anode sides. Due to the small pressure difference measured especially at low volumetric flow rates, a  $15^\circ$  inclination angle has been used in order to increase the differential reading by a factor of 3.86 ( $1/\sin \theta$ ).

### 3. Results

Results obtained when measuring the pressure drop for both flow-field geometries for different volumetric flow rates without chemical reaction are depicted in Fig. 3. As it can be observed, the difference is always higher in the serpentine-parallel configuration

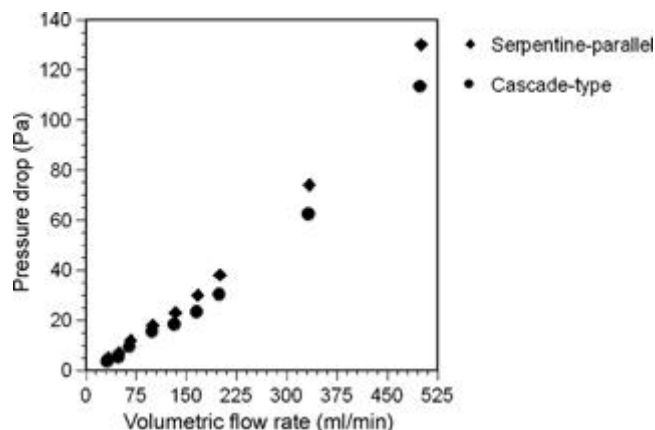


Fig. 3. Pressure drop measured for the two types of geometries for different volumetric flow rates.

than in the cascade-type one, even for low volumetric gas flow rates. These results indicate that a power unit consisting of a fuel cell stack made of bipolar and end plates with the serpentine-parallel flow-field geometry will have a lower overall efficiency due to the excess energy consumed for the gas supply system.

With the selected load resistance the maximum current produced by the cells has been 3.5 A, maintaining a nearly constant value. In the same way, the measured voltage for the two cells was stabilized during the tests to an almost constant value of 0.25 V, independently of the water behavior inside them. It is to be noted that with the difficulties in controlling the temperature, the tested cells have yielded lower efficiencies than the typical ones for these

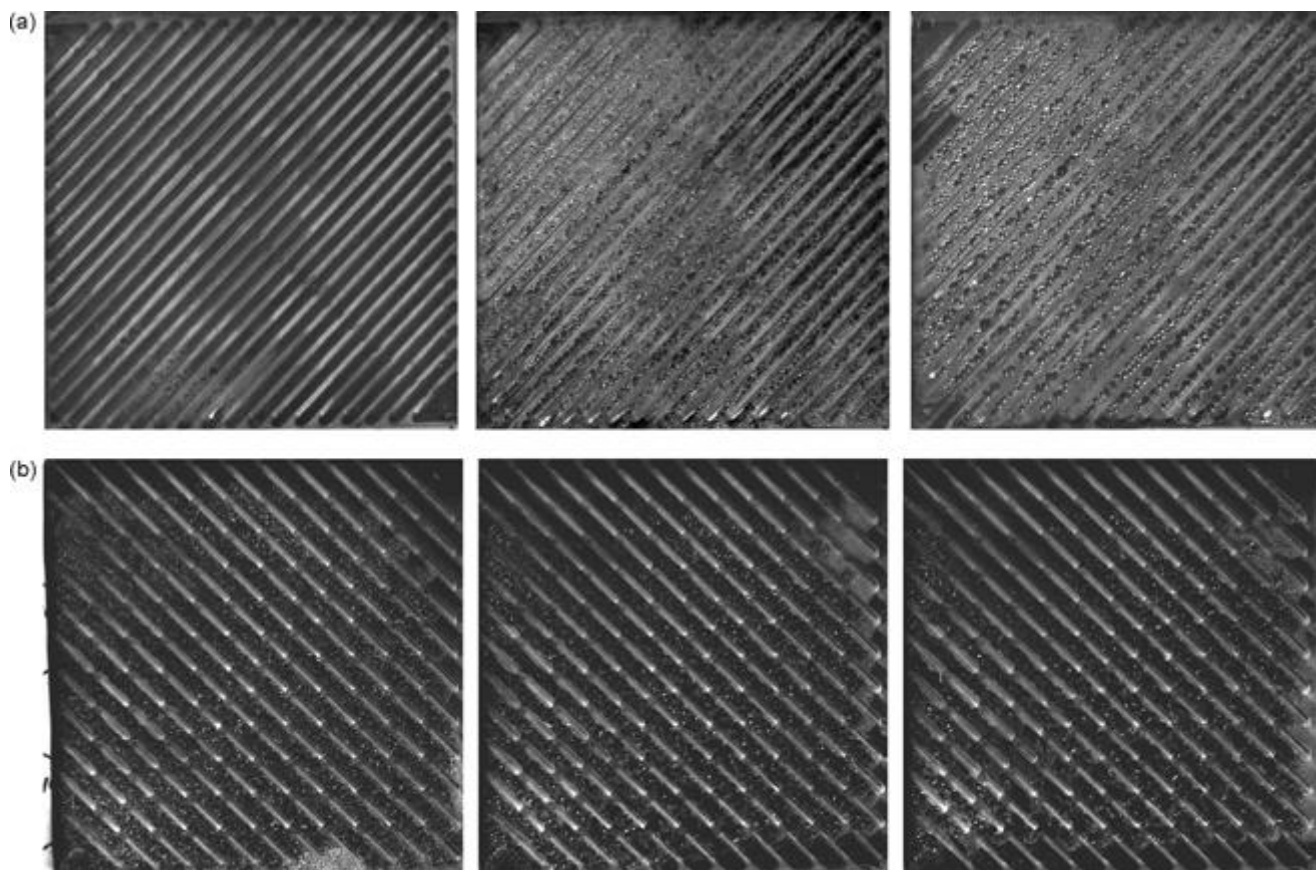


Fig. 4. Images of the water buildup at the cathode side corresponding to 20, 60, and 100 min after the beginning of the experiments for both (a) serpentine-parallel and (b) cascade-type geometry.

devices. In any case, the main objective of this work has been to compare the performance of the two plate geometries under the same operating conditions even if they were not optimal.

### 3.1. Cathode side water buildup and management

In order to ease the interpretation of the results, all the experiments have been performed with open anode and cathode exit ports, to minimize water transport through the membrane by pressure gradients. A sequence of images of the formation and behavior of water at the cathode side is shown in Fig. 4 for both the serpentine-parallel (a) and the cascade-type (b) flow geometries, corresponding to 20, 60, and 100 min after the start-up of the cells. It can be concluded that even when the oxygen flow is saturated, the main fraction of the water observed in the cathode side is produced by chemical reaction, because no water condensation at the entrance or big water droplets occluding the channels have been observed. On the contrary, a dense mist of very small droplets is produced at given areas, and eventually deposited over the plate surfaces. The large amount of liquid water condensed (bright areas in the pictures) is enhanced by both the experimental procedure followed in the study, and the use of plastic bipolar plates, even when low current is produced by the cells. On the one hand, after the conditioning steps, the cells have been switched from open circuit to 3.5 A by connecting the appropriate load resistor. This abrupt change in the operational conditions caused a fine mist to be formed almost instantaneously. Besides, water condensation on the plates is increased because plastic has a very low thermal conductivity keeping its temperature close to room conditions. A metal plate, for example, would heat up in a short time due to the heat released by chemical reaction, reducing the condensation on its surface.

It has been verified that the amount of water observed inside the cell during the duration of the test was higher in the serpentine-parallel geometry than in the cascade one. As can be seen in Fig. 4(a), the large amount of water condensed in the plate surface of the serpentine-parallel geometry could flood the gas distribution channels, and, for the present experimental conditions of low oxygen flow rate, the reactant gas pressure might be too low to drag it. Of course, this scenario causes a reduction in the fuel cell efficiency, limiting the gas flow circulation, and, as a consequence, the total reacting area. On the other hand, a low concentration of droplet mist over the transparent plate surface, and no water dragging by gas flow in any channel of the cascade-type flow-field geometry have been detected. The particular design of this plate enhances the draining of condensed water by the lateral channels, as can be observed in the image sequence depicted in Fig. 4(b). However, the positioning of the cells with the bottom channel parallel to the floor allows the accumulation of water in it. This result suggests that if these plates are placed slightly rotated, trying to place the exit ports perpendicular to the floor the extraction of water can be further improved.

The main results derived from the analysis of the acquired images are also supported by the behavior of the pressure drop along the gas flow paths. It has been observed that, a few minutes after the beginning of the experiments, pressure drop increases gradually until a constant value is reached, caused by the water produced by chemical reaction in the cathode side. In the case of the serpentine-parallel flow-field cell the pressure drop increase rises from 20 to 50 Pa, while for the cascade-type cell it varies from 15 to 30 Pa. As the current density remained constant for the two cells during the whole experiment, this behavior suggests that the cathode gas diffusion layers could be partially flooded few

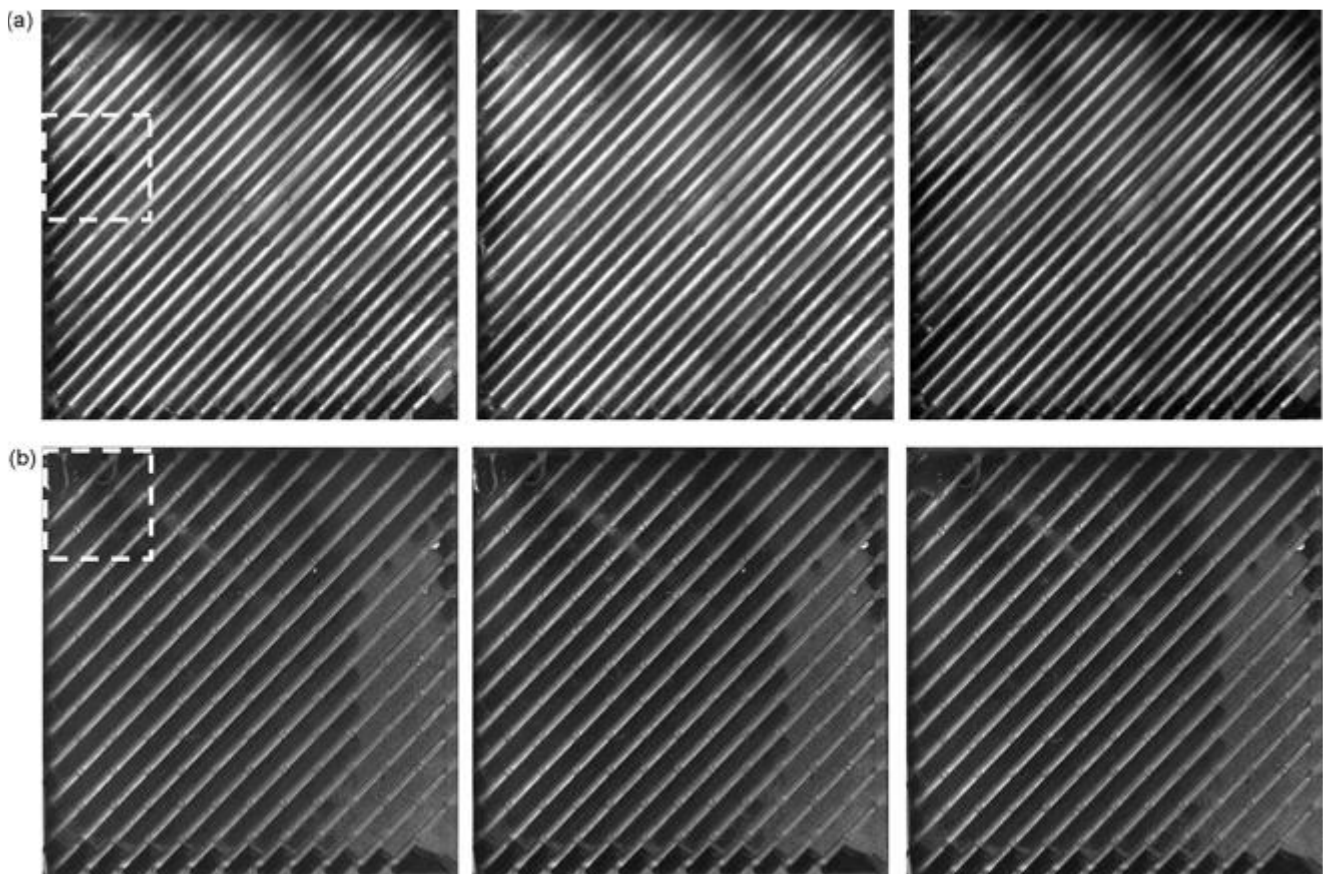
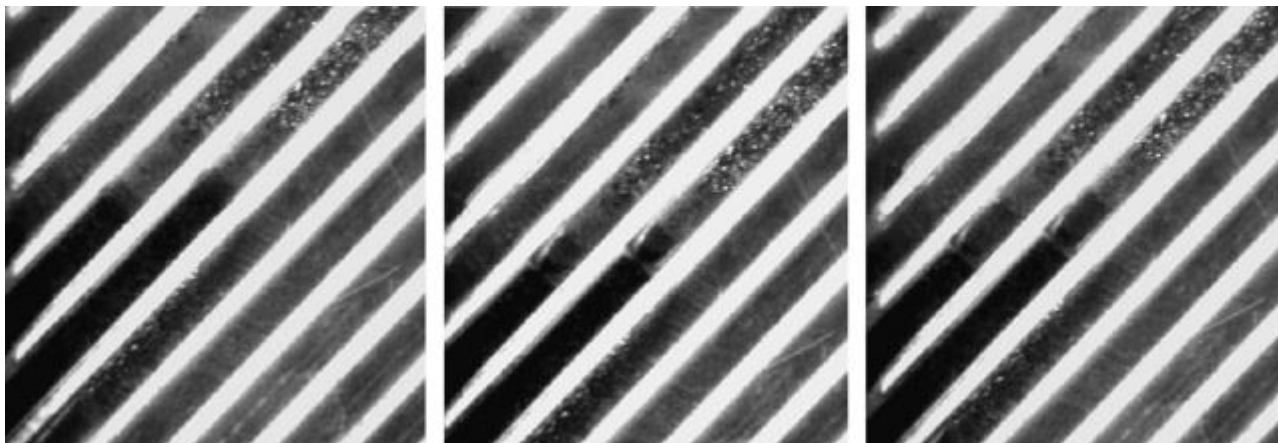


Fig. 5. Water behavior in three consecutive images acquired 45 min after the start-up of the cells for both (a) the serpentine-parallel and (b) cascade-type flow-field.



**Fig. 6.** Image sequences of the water meniscus formed in two channels of the serpentine-parallel geometry due to the gaseous flow drag. Images correspond to a zoom of the marked area in Fig. 5(a).

minutes after the start of the cells operation. All these results indicate that the water generated by chemical reaction is, at least for these experimental conditions, better managed by plates with a cascade-type flow-field topology than for those with serpentine-parallel channels. It should be noted that due to the particular plate design that keeps constant the cross-sectional flow area, the gas flow also maintains a constant velocity in every row of ribs [15]. After crossing the ribs the gas is forced to fill the whole open area favoring its flow through the GDL towards the catalyst layers. The excellent gas distribution over the catalyst layer for the cascade-type plates has been previously demonstrated [16] for a non-reacting cell.

### 3.2. Water behavior at the anode side

The water visualized at the anode side is originated only from the hydrogen humidity, as the experiments have been performed with open anode and cathode exit ports, neglecting the water transport through the membrane by pressure gradients. A sequence of three consecutive images corresponding to both the serpentine-parallel, and the cascade-type single cells are depicted in Fig. 5(a and b). Images have been acquired 45 min after the start-up of the cells, and the time interval between each one is 5 s. In all images the inlet hydrogen port is placed at the top-left corner, and the exit one at the lower-right corner. In general, when saturated hydrogen enters the fuel cell, a sudden expansion occurs. This fact combined with the low (room) temperature of the plates cause the water condensation. As can be seen, the large bright region of Fig. 5(a) corresponds to an increase in the light scattered by the droplets of water accumulated over the plate. This result suggests a worse water drag and management for the serpentine-parallel flow-field configuration. It is also notorious the amount of water accumulate in the bottom part of the plate. For this flow-field geometry, a large pressure drop is imposed to the gas flow circulation due to the partial, or total, blockage of several channels. As described in other references (see, for example [9]), there are several patterns for the drag of liquid water inside a channel: homogeneous two-phase flow, corner flow, annular film flow, and slug flow. When individual water droplets emerge from the catalyst layer to the external side of the GDL, they tend to be dragged and deposited onto the channel walls causing either corner or annular flows. However, if water accumulates, especially in narrow channels, it can block them, resulting in a slug flow pattern that requires higher gas pressure and velocity to evacuate the liquid and maintain the gas flow. In the case of the cascade-type geometry fuel cell, the specific design of this

plate geometry allows the drain of the condensed water through the lateral channels avoiding the flooding of the reacting zones in the central part of the plates, as can be observed in Fig. 5(b). Again, the drained water from channels accumulates at the bottom of the plate, but if the plate is arranged with the exit ports perpendicular to the floor, the extraction of the water produced could be easily improved.

Transient characteristics of the water condensation and transport processes will be discussed looking at the small zoomed in areas marked in Fig. 5(a) and (b). Results are depicted in Figs. 6 and 7. In the case of the serpentine-parallel plate the presence of a water meniscus in some gas flow channels can be observed, as shown in Fig. 6. The growing of the meniscus in the two central channels of the sequence due to the drag of the hydrogen flow can be easily detected. When the drag force of the gas flow exceeds the surface tension force, breakup of the liquid interface occurs. This process is repeated in time in several different channels. On the other hand, for the cascade-type geometry a droplet of water is formed just at the inlet port, as indicated in Fig. 7. The sequence of images shows that the droplet grows and quickly falls down due to gravity. These observations are in good agreement with the pressure drop measurements. Some fluctuations around the steady value of this parameter have been verified for the two plate geometries. For the time corresponding to the images in Figs. 6 and 7 (45 min), a steady pressure drop of 60 Pa has been measured for the serpentine-parallel flow-field geometry, compared to 40 Pa for the cascade-type one. A first increase to around 140 Pa is detected for the serpentine-parallel cell, which could correspond to the instant just before the breakup of the liquid meniscus inside the channels caused by the dragging gas flow. After that, the pressure drop is again stabilized, close to the steady value. These observations are also indicative of a sustained slug flow along the plate channels, opposite to an annular flow that would be preferable [9]. These conditions could be improved by modifying the channel width, but the main objective is not to optimize the serpentine-parallel design, but to compare it with a completely different concept, the cascade type. For this latter plate design, as the breakup of the droplet formed at the entrance is also assisted by the gravity force, the increase in measured pressure drop only reached 98 Pa before the re-stabilization around the steady value. To the authors' knowledge, a discussion about pressure drop fluctuations on the gas flow system due to transient processes associated to water formation and management has never been reported before. However, gas flow fluctuations might be beneficial for a PEM fuel cell performance as they can increase diffusion up to three or four orders of magnitude

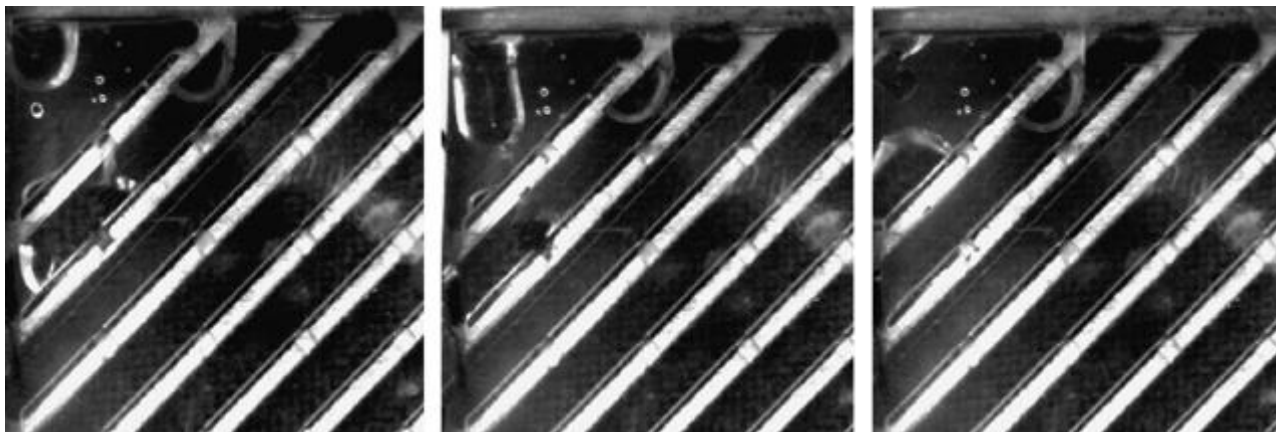


Fig. 7. Formation and breakup of a water droplet at the inlet channel of the cascade-type flow-field geometry. Images correspond to a zoom of the marked area in Fig. 5(b).

above the molecular diffusion coefficient [17], as recently demonstrated by acoustically forcing the gas flow in the cathode side of a single cell [18].

#### 4. Conclusions

This experimental research on water formation, condensation and management based on flow visualization, image analysis and pressure drop measurements for two different flow-field geometries, has revealed some important features for both anode and cathode sides. As expected, most of the water observed at the cathode side is produced by chemical reaction. In this zone, a dense mist of very small droplets is produced at given areas, and eventually deposited over the plate surfaces. It has been verified that the amount of water observed inside the cells at the end of the test was higher for the serpentine-parallel geometry than for the cascade-type one. This result is in good agreement with the different measured increase in the pressure drop for the two flow-field geometries, and suggests that the water produced by chemical reaction is better managed by plates with a cascade-type flow-field topology than by those with serpentine-parallel ones. With the relative humidity selected for the reactant gases in these experiments, close to 100%, water condensation occurs at the entrance of the anode sides. In them, channel flooding has been observed for the serpentine-parallel flow-field geometry. Fluctuations in the pressure drop of the gas flow have been verified and they are associated to some transient process inherent to water formation and management. Causes are different for the two flow-field geometries studied. For the case of the serpentine-parallel topology, pressure drop fluctuations can be produced by the dragging and breakup of the water meniscus in the gas flow channels. Droplet growing and breakup could be the responsible for this behavior in the cascade-type bipolar plate geometry. The suitable design of the gas circulation channels and the positioning of the lateral ones in the cascade-type flow-field plates allow the fast drainage of water condensed over the plates without flooding the active area in the center part of the cells. In the future, the benefits of the cascade-type flow

field geometry on the performance of PEMFC will be tested in cells operating in the high current density range.

#### Acknowledgements

This research has been partially funded by the Spanish Ministry of Education and Science under projects ENE2005-09124-C04-03/ALT, and ENE2007-68071, and by the Aragón Regional Government under project PM042/2007.

#### References

- [1] V.R. Albertini, B. Paci, A. Generosi, S. Panero, M.A. Navarra, M. di Michiel, *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004) A519–A521.
- [2] P.K. Sinha, P. Halleck, C.Y. Wang, *Electrochemical and Solid State Letters* 9 (2006) A344–A348.
- [3] A.B. Geiger, A. Tsukada, E. Lehmann, P. Vontobel, A. Wokaun, G.G. Sherer, *Fuel Cells* 2 (2002) 92–98.
- [4] N. Pekula, K. Heller, P.A. Chuang, A. Turhan, M.M. Mench, J.S. Breziner, K. Ünü, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 542 (2005) 134–141.
- [5] J. Diep, D. Kiel, J. St-Pierre, A. Wong, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 846–857.
- [6] J. St-Pierre, A. Wong, J. Diep, D. Kiel, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 196–202.
- [7] K. Tüber, D. Póca, C. Hebling, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 403–414.
- [8] A. Hakenjos, H. Muentert, U. Wittstadt, Ch. Hebling, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 213–216.
- [9] F.Y. Zhang, X.G. Yang, C.Y. Wang, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) A225–A232.
- [10] K. Sugiura, M. Nakata, T. Yodo, Y. Nishiguchi, M. Yamauchi, Y. Itoh, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 526–533.
- [11] X. Liu, H. Guo, C. Ma, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 267–280.
- [12] Y. Ishikawa, T. Morita, K. Nakatab, K. Yoshida, M. Shiozawa, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 708–712.
- [13] D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani, *Journal of Power Sources* 170 (2008) 334–344.
- [14] J. St-Pierre, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B724–B731.
- [15] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, R. Mustata, C. Marín, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 841–850.
- [16] A. Lozano, L. Valiño, F. Barreras, R. Mustata, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 711–722.
- [17] U.H. Kurzweg, *Journal of Fluid Mechanics* 156 (1985) 291–300.
- [18] Y.H. Kim, H.S. Han, S.Y. Kim, G.H. Rhee, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 112–117.

