

**Universidad Nacional de Cuyo
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería**

Tesis Doctoral

**Un Novel Modelo Dinámico
de la Pila de Combustible
Tipo PEM en un Contexto
Estratégico**

Autor: Abel Rubio Roldán
Director: Wilton Agila Gálvez

30 de noviembre del 2021

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	11
ABSTRACT	12
ABREVIATURAS	13
<i>1.INTRODUCCIÓN</i>	15
<i>PARTE I</i>	20
UNA VISIÓN ESTRATÉGICA DE LA ENERGÍA SUSTENTABLE	20
<i>2.ENERGÍA SUSTENTABLE (E1)</i>	21
2.1. SOCIEDAD, CIENCIA, SUSTENTABILIDAD	21
2.2. ESCENARIOS FUTUROS DE LA SITUACIÓN ENERGÉTICA	23
2.2.1. Fuentes de energía primaria	25
2.2.2. Usos de la energía	32
2.2.3. Impacto ambiental	32
2.3. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	36
2.3.1. Propiedades del hidrógeno	36
2.3.2. La economía del hidrógeno	37
2.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO	38
<i>3.PILA DE COMBUSTIBLE (E2)</i>	40
3.1. PILAS DE COMBUSTIBLE, BATERÍAS, MÁQUINAS DE VAPOR	40
3.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	41
3.3. CICLO DE VIDA TECNOLÓGICO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE	44
3.4. LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)	45
3.4.1. Especificaciones comerciales de la PEMFC	45
3.4.2. Componentes de una pila PEMFC	47
3.5. RESUMEN DEL CAPÍTULO	49
<i>4.MODELOS FC (E3)</i>	51
4.1. MODELOS DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE PEMFC	51
4.1.1. Clasificación sistémica	51
4.1.2. Clasificación estructural	52

4.1.3. Clasificación dimensional _____	53
4.1.4. Clasificación térmica _____	53
4.1.5. Clasificación de estado _____	53
4.2. REVISIÓN DEL ESTADO DE ARTE DE LOS MODELOS DE LA PEMFC _____	54
4.3. ECUACIONES FUNDAMENTALES UTILIZADAS EN EL MODELO _____	57
4.3.1. Ecuación general de la conservación _____	57
4.3.2. Ecuación general de flujos _____	59
4.4. NOVEL MODELO A NIVEL DE SISTEMA _____	59
4.4.1. Nivel 1. Una visión estratégica de la celda de combustible _____	60
4.4.2. Nivel 2. Una visión productiva de la celda de combustible _____	60
4.4.3. Nivel 3. Una visión de apoyo a la celda de combustible _____	61
4.5. RESUMEN DEL CAPÍTULO _____	61
<i>PARTE II</i> _____	63
UNA VISIÓN PRODUCTIVA DE LA PILA DE COMBUSTIBLE _____	63
<i>5. TRANSPORTE DE REACTANTES (P1)</i> _____	64
5.1 TRANSPORTE DE REACTANTES A TRAVÉS DEL CANAL DE FLUJO DE GASES (P1.1) _____	64
5.1.1. El flujo de fluidos y su clasificación _____	65
5.1.2. Diseño de los campos de flujo _____	70
5.1.3. Ecuación de conservación de la masa (convección) _____	71
5.1.4. Ecuación de conservación del momento (convección) _____	72
5.2. TRANSPORTE DE REACTANTES A TRAVÉS DE LAS CAPAS DIFUSORAS DE GASES (P1.2) _____	79
5.2.1. Ecuación de conservación de la masa (difusión-convección) _____	80
5.2.2. Proceso de difusión J_{m_dif} _____	81
5.2.3. Proceso de convección J_{m_conv} _____	81
<i>6. REACCIÓN ELECTROQUÍMICA (P2)</i> _____	83
6.1. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE TERMODINÁMICA QUÍMICA _____	83
6.1.1. Definición de la termodinámica química _____	83
6.1.2. Primera ley de la termodinámica _____	83
6.1.3. Segunda ley de la termodinámica _____	84
6.1.4. Potenciales termodinámicos _____	84
6.2. REACCIÓN ELECTROQUÍMICA ANÓDICA (P3.1) _____	86

6.3. REACCIÓN ELECTROQUÍMICA CATÓDICA (P3.2)	87
6.3.1. Potencial de la PEMFC	87
6.3.2. Eficiencia de la PEMFC	90
6.3.3. Variaciones en la potencia de la PEMFC	90
7. TRANSPORTE DE CARGA (P3)	93
7.1. TRANSPORTE DE PROTONES TRAVÉS DEL ELECTROLITO (P3.1)	93
7.1.1. Membrana polimérica	94
7.1.2. Ecuación de conservación de la carga (difusión-conducción-convección)	95
7.2. TRANSPORTE DE ELECTRONES A TRAVÉS DE UNA CARGA (P3.2)	100
7.2.1. Pérdidas óhmicas	100
7.2.2. Ecuación de Poisson	102
8. REMOCIÓN DE OTROS PRODUCTOS (P4)	104
8.1. REMOCIÓN DEL CALOR (P4.1)	104
8.1.1. Ecuación de conservación de la energía	105
8.2. REMOCIÓN DEL AGUA (P4.2)	107
8.2.1. Hidratación de la membrana	108
8.2.2. Arranque en frío	109
9. RESPUESTA A TRANSIENTES (P5)	111
9.1. CONCEPTOS SOBRE RESPUESTA FORZADA Y NATURAL	111
9.2. ANÁLISIS DE ESTADO FORZADO	113
9.3. ANÁLISIS DE ESTADO TRANSITORIO	116
9.3.1. Reacciones electroquímicas	117
9.3.2. Transferencia de calor	119
9.3.3. Flujo de agua	123
9.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO	133
10. FUNCIONAMIENTO, OPTIMIZACIÓN Y ENSAMBLADO DE LA PILA (P6)	135
10.1. FUNCIONAMIENTO DE LA PILA	135
10.2. OPTIMIZACIÓN DE LA PILA	135
10.3. ENSAMBLADO DE LA PILA	136
PARTE III	137
UNA VISIÓN DE SOPORTE A LA PILA DE COMBUSTIBLE	137

11.SISTEMAS DE ENERGÍA (A1)	138
11.1. SISTEMAS CON PILAS DE COMBUSTIBLE	138
11.2. SUBSISTEMAS DE LA PILA DE COMBUSTIBLE	140
11.2.1. Gestión de reactantes	140
11.2.2. Gestión de calor	140
11.2.3. Gestión de carga	141
12.DIAGNÓSTICO Y DETECCIÓN DE FALLAS (A2)	142
12.1. METODOLOGÍAS PARA EL DIAGNÓSTICO Y DETECCIÓN DE FALLAS	142
12.1.1. Basadas en modelos	143
12.1.2. Basadas en no-modelos	145
12.2. PROCEDIMIENTO PARA LA CLASIFICACIÓN DE FALLAS	150
12.2.1. Monitoreo y procesamiento	150
12.2.2. Extracción de características	151
12.2.3. Reducción de características	151
12.2.4. Clasificación de fallas	151
12.2.5. Análisis de resultados	151
12.2.6. Validación de resultados	152
PARTE IV	153
MODELOS PARA EL CONTROL Y OPTIMIZACION DE LA PILA DE COMBUSTIBLE	153
13.MODELO NUMÉRICO PARA EL TRANSPORTE DE REACTANTES	154
14.MODELO NUMÉRICO PARA PEMFC-SIN MEMBRANA	159
14.1. FORMULACIÓN ADIMENSIONAL NS-PNP	160
14.2. CASO 1: SOLUCIÓN NS-PNP ESTABLE ($v = 0$)	164
14.3. CASO 2: SOLUCIÓN NS-PNP DINÁMICA ($v = 0$)	167
14.4. MODELO 1D	173
14.4.1. Formulación variacional continua	173
14.4.2. Formulación variacional discreta	175
14.4.3. Determinación de las matrices K, M, L	178
14.5. MODELO 2D	181
14.5.1. Formulación variacional continua	182
14.5.2. Formulación variacional discreta	183

15. MODELO DE UNA ESTACIÓN EXPERIMENTAL PARA PEMFC	186
15.1. PROCESADOR CENTRAL	186
15.2. GESTIÓN DE GASES	187
15.3. GESTIÓN DE OTROS PRODUCTOS	187
15.4. GESTION DE CARGA	187
15.5. ARQUITECTURA ABIERTA DE CONTROL	188
15.5.1. Comunicación y gestión de la información	188
15.5.2. Control distribuido basado en microcontroladores	188
15.5.3. Procesador local (T-PIC)	188
16. MODELO PARA ESTIMAR EL AGUA EN LA PEMFC	190
16.1. INTRODUCCIÓN	190
16.2. MODELO CUALITATIVO EN TIEMPO REAL	191
16.2.1. Metodología de caracterización	191
PARTE V	197
RESULTADOS, CONCLUSIONES, TRABAJOS A FUTURO	197
17. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	198
17.1. ENERGIA SUSTENTABLE: ANÁLISIS DE RESULTADOS	198
17.2. ENERGIA SUSTENTABLE: VALIDACIÓN DE RESULTADOS	198
17.3. REVISIÓN DEL ESTADO TRANSITORIO DE LA PEMFC: ANÁLISIS DE RESULTADOS	198
17.4. REVISIÓN DEL ESTADO TRANSITORIO DE LA PEMFC: VALIDACIÓN DE RESULTADOS	199
17.5. MODELO ESTRATÉGICO PARA LA PEMFC: ANÁLISIS DE RESULTADOS	199
17.6. MODELO ESTRATÉGICO PARA LA PEMFC: VALIDACIÓN DE RESULTADOS	200
17.7. MODELO DEL TRANSPORTE DE REACTANTES: ANÁLISIS DE RESULTADOS	200
17.8. MODELO DEL TRANSPORTE DE REACTANTES: VALIDACIÓN DE RESULTADOS	200
17.9. MODELO DE LA PEMFC-SIN MEMBRANA: ANÁLISIS DE RESULTADOS	200
17.10. MODELO DE LA PEMFC-SIN MEMBRANA: VALIDACIÓN DE RESULTADOS	204
17.11. MODELO DE LA ESTIMACION DEL AGUA: ANÁLISIS DE RESULTADOS	204
17.12. MODELO DE LA ESTIMACION DEL AGUA: VALIDACIÓN DE RESULTADOS	207
17.13. MODELO DE LA ESTACIÓN EXPERIMENTAL: ANÁLISIS DE RESULTADOS	208
17.14. MODELO DE LA ESTACIÓN EXPERIMENTAL: VALIDACIÓN DE RESULTADOS	208
18. CONCLUSIONES	209

19. TRABAJOS A FUTUROS	211
ANEXOS	212
A. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE SISTEMAS	212
Sistemas lineales o no lineales	214
Sistemas deterministas o estocásticos	215
B. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE MODELOS	215
B.1. Modelo conceptual	215
B.2. Modelo matemático	216
B.3. Simulación, pruebas, validación	217
C. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE EDP	218
C.1. Definiciones básicas	218
C.2. Clasificación de las EDP de segundo orden (ondas planas)	222
C.3. Condiciones de contorno	224
D. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE FEM	226
D.1. FEM aplicado a Sturm-Liouville	227
D.1.1. Formulación variacional	228
D.1.2. Aproximación de Ritz-Galerkin	233
D.1.3. Funciones base de elemento finito	235
D.1.4. Cálculo de la Matriz de rigidez K	237
D.2. FEM aplicado a Sturm-Liouville: Solución analítica	238
D.3. FEM aplicado a Sturm-Liouville: Solución simulada en Octavie	241
E. PROGRAMAS DE OCTAVIE/MATLAB PARA LAS PEMFC	246
% E.2. PROBLEMA CAPITULO 13: CELDA DE COMBUSTIBLE SIN MEMBRANA	246
% E.2.1. Caso 1: Solución NP-estable ($\nu = 0$)	246
% E.2.1.1. Caso 1a: Potencial, conductividad, densidad de carga	246
% E.2.1.2. Caso 1b: Potencial eléctrico en función de j_v	247
% E.2.2. Caso 2: Solución PNP-dinámica ($\nu = 0$)	248
% E.2.2.1. Caso 2a: Conductividad eléctrica	248
REFERENCIAS	250

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Modelo con visión estratégica de la pila de combustible	19
Figura 2.1 Proceso del uso de la energía	22
Figura 2.2 Fuentes de energía primaria (EJ/año).....	28
Figura 2.3 Renovables (EJ/año)	29
Figura 2.4 Usos de energía	32
Figura 2.5 Emisiones de CO ₂ (GtCO ₂ /año)	33
Figura 2.6 Impactos de la contaminación	35
<i>Figura 3.1 Crecimiento logístico para análisis del ciclo de vida de las celdas de combustible</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.2 Descripción de los diferentes componentes de la pila.</i>	<i>47</i>
Figura 3.3 Capa Difusora	49
Figura 5.1 Descomposición de las fuerzas superficiales.....	73
Figura 5.2 Tensor de esfuerzos sobre una partícula fluida.	74
Figura 6.1 Esquema de la adsorción del hidrógeno sobre el catalizador.	87
Figura 9.1 Voltaje de la pila vs densidad de corriente	112
Figura 12.1 Modelos eléctricos-electrónicos	144
Figura 12.2 Capa de avance y Capa Recurrente.....	146
Figura 12.3 sistema adaptativo Neuro-Lógico	148
Figura 12.4 Análisis PCA	149
Figura 12.5 Análisis FDA	149
Figura 12.6 Red bayesiana causa-efecto.....	150
Figura 12.7 Diagnóstico y detección de fallas de las PEMFC.....	150
Figura 14.1 Efecto de doble capa en el ánodo de una celda de combustible sin membrana.	159
Figura 15.1 Sistema de caracterización de PEMFC	186
Figura 15.2 Sistema de regulación de presión por PWM en línea	187
Figura 15.3 Red distribuida para caracterización de la PEMFC.....	189
Figura 16.1 Evolución temporal del voltaje de la PEMFC para los tres grados de humidificación, azul (seco), marrón (normal), gris (inundado) y bajo diferentes perturbaciones. a) Paso de carga, b) Oscilaciones de corriente, c) Pasos d flujo	194
Figura 16.2 Clasificación de fallas (variables difusas).....	195
Figura 16.3 Árbol de decisión difuso para estimar los estados de la PEMFC.	196
Figura 17.1 Potencial, conductividad, densidad de carga y Potencial eléctrico	201
Figura 17.2 Solución NS-PNP dinámica ($\sigma = 0$) E.2.1	202
Figura 17.3 Solución NS-PNP dinámica ($\sigma = 0$) E.2.1	203
Figura 17.4 Solución NS-PNP dinámica ($\sigma = 0$) E.2.1	203
Figura 17.5 Modelo para estimar agua en la PEMFC. a) Cambio de pendiente. b) oscilación de voltaje	205
Figura 17.6 Modelo para estimar agua en la PEMFC.....	206
Figura 17.7 Curvas de polarización V-I.....	206
Figura 17.8 Espectro de impedancia compleja para los tres valores de humidificación.	207
Figura 17.9 Configuración de Windows	208

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1: Fuentes de energía primarias (en EJ, escenario 1)</i>	26
<i>Tabla 2.2: Fuentes de energía primarias (en EJ, escenario 2)</i>	26
<i>Tabla 2.3: Usos de la energía (en EJ, escenario 1)</i>	31
<i>Tabla 2.4: Usos de la energía (en EJ, escenario 2)</i>	31
<i>Tabla 2.5: Impacto ambiental (en GtCO₂, escenario 1)</i>	34
<i>Tabla 2.6: Impacto ambiental (en GtCO₂, escenario 2)</i>	34
<i>Tabla 2.7: Propiedades físicas y químicas de los combustibles</i>	37
<i>Tabla 3.1: Principales características de las celdas de combustible, baterías, máquina de vapor</i>	41
<i>Tabla 3.2: Reacciones en ánodo y cátodo en las pilas de combustible</i>	42
<i>Tabla 3.3: Principales especificaciones de los tipos de pilas de combustible</i>	43
<i>Tabla 3.4: Especificaciones comerciales de las pilas PEMFC</i>	46
<i>Tabla 4.1: Modelos de celdas de combustible PEM</i>	52
<i>Tabla 4.2 Revisión de modelos de celda de combustible</i>	56
<i>Tabla 5.1: Clasificación de los flujos de fluidos</i>	66
<i>Tabla 5.2 Parámetros para cálculo de la viscosidad</i>	78
<i>Tabla 6.1 Energía libre de Helmholtz (F)</i>	86
<i>Tabla 6.2 Tabla de electroquímica</i>	88
<i>Tabla 6.3: Presiones parciales del aire en MPa (a 0.1 MPa)</i>	92
<i>Tabla 9.1: Análisis de estado transitorio</i>	133
<i>Tabla 12.1 Métodos para el diagnóstico y detección de fallas</i>	143
<i>Tabla 16.1 Condiciones de operación de la PEMFC en los tres estados</i>	192
<i>Tabla 16.2 Valores de los parámetros de las variables difusas para las tres características (ΔV, σv, ΔP)</i>	195
<i>Tabla C.1: Análisis de EDP</i>	225
<i>Tabla D.2: Matriz k para relaciones causa-efecto</i>	234

*Al Señor, creador de
los cielos y la
tierra...*

RESUMEN

El presente documento es una contribución para resolver los graves problemas de contaminación ambiental y desigualdad que enfrenta la humanidad, al analizar el funcionamiento de la pila de combustible como piedra angular en la nueva economía de hidrogeno. Se propone un modelo para comprender desde una visión estratégica, el funcionamiento óptimo de la pila de combustible, particularmente de la PEMFC, por considerar su importancia como una fuente de energía de alta eficiencia y amigable con el ambiente. El modelo explicado describe a nivel macro cada uno de sus procesos, desde una visión estratégica, productiva y de apoyo. La visión estratégica analiza la situación antes y después de la pandemia COVID-19 DEL AÑO 2020. La aplicación del modelo incluye técnicas de métodos numéricos, de control electrónico y de lógica difusa, para asegurar un óptimo funcionamiento de la PEMFC.

ABSTRACT

This document contributes to solving the serious problems of environmental pollution and inequality that humanity faces, by analysing the fuel cell operation as a cornerstone in the new hydrogen economy. A model is proposed to understand, from a strategic vision, the optimal functioning of the fuel cell, particularly the PEMFC, considering its importance as a highly efficient and environmentally friendly energy source. The explained model describes each of its processes at a macro level, from a strategic, productive, and supportive vision. The strategic vision analyses the situation before and after the COVID-19 pandemic. The application of the model includes techniques of numerical methods, electronic control, and fuzzy logic, to ensure optimal functioning of the PEMFC.

ABREVIATURAS

AFC	Celda de combustible alcalina
BP	Placa bipolar
BPa	Placa bipolar en el ánodo
BPc	Placa bipolar en el cátodo
CFD	Dinámica de fluidos computacional
CLa	Capa catalítica en el ánodo
CLc	Capa catalítica en el cátodo
CMNUCC	Convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático
DMFC	Celda de combustible de metanol directo
DVR	Restaurador de voltaje dinámico
EDO	Ecuaciones diferenciales ordinarias
EDP	Ecuaciones diferenciales parciales
EEA	Agencia Europea para el Ambiente
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
EJ	Electro-Joules
EMS	Estrategia de gestión energética
EPa	Placa terminal del ánodo
EPc	Placa terminal del cátodo
FC	Celda de combustible
FCGA	Controlador difuso de algoritmo genético
FCGA-MI	Controlador difuso de algoritmo genético-multi islas
FDA	Análisis discriminante de Fisher
FEM	Método de los elementos finitos
FFT	Transformada de Fourier rápida
FOFPID	Control PID difuso de orden fraccionario
FS	Pila de combustible
FVM	Método de los volúmenes finitos
HT	Alta temperatura
GDL	Capa difusora de gas
GDLa	Capa difusora de gas en el ánodo
GDLc	Capa difusora de gas en el cátodo
GFCa	Canal de flujo de gas en el ánodo
GFCc	Canal de flujo de gas en el cátodo
GHG	Gases de efecto invernadero
HOR	Reacción de oxidación del H ₂
HR	Humedad relativa
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
IEA	Agencia Internacional para la Energía
IRENA	Agencia Internacional para la energía renovable
KPCA	Kernel PCA
KFDA	Kernel FDA
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido
MEA	Membrana-Electrodo Ensamblado
MRC	Control adaptivo con control de referencia
NM	Métodos numéricos
NS	Navier-Stokes
OCDE	Organización para la cooperación y el desarrollo económico
ORR	Reacción de reducción del oxígeno
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
PCA	Análisis de componentes principales
PCKF	Control predictivo con filtros de Kalman
PEM	Membrana de intercambio protónico

PEMFC	Celda de combustible de intercambio protónico
PID	Proporcional integral derivativo
PNP	Poisson-Nernst-Planck
PSVM-DS	Máquina de vectores de soporte probabilístico optimizado con Dempster-Shafer
PSVM-SM	Máquina de vectores de soporte probabilístico optimizado con esferas multiclase
RAC	Control adaptivo robusto
RBF	Función de base radial
SMC	Control de modo deslizante
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
STFT	Transformada de Fourier corto tiempo
UNCTAD	Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo
UNEP	Programa de las Naciones Unidas para el Ambiente
VOF	Volumen de fluido
WBG	Grupo Banco Mundial
WEC	Consejo Mundial de Energía
WMO	Organización mundial de meteorología
WWF	Fondo Mundial para la Naturaleza

1. INTRODUCCIÓN

La pandemia del COVID-19 del año 2020 ha magnificado los grandes problemas que la humanidad ya tenía, dejando al descubierto a una sociedad que ha priorizado la economía por encima de la salud. Por ello, la desigualdad económica nos lleva a pensar que simplemente, los ricos ahora son más ricos y los pobres ahora son más pobres. Como si lo indicado anteriormente no fuese suficiente, el cambio climático, la disminución de la capa de ozono, la falta de recursos, la contaminación tóxica, la disminución de la biodiversidad, la salud humana, los asentamientos costeros..., están allí para recordarnos que la sustentabilidad de nuestro planeta está en peligro.

Los magros resultados obtenidos plantean la necesidad de que la academia asuma un fuerte liderazgo, que sea la luz que brille en las tinieblas de los países del sur cuyas economías necesitan recuperarse para brindar oportunidad a sus conciudadanos. Que las decisiones que se tomen pasen por manos de personas que conocen los problemas y sus potenciales soluciones. Y es aquí, en donde los formados en las ciencias de la ingeniería tienen que asumir la responsabilidad de solucionar estos graves problemas, ya que precisamente para ello fueron formados: para solucionar problemas.

La energía ha permitido el desarrollo de nuestra sociedad y actualmente la pila de combustible impulsada por hidrógeno es la fuente de energía más prometedora del futuro, ya que ayudaría a eliminar los graves problemas mencionados en los párrafos anteriores [1,2]. Se estima que la economía del hidrógeno (donde el hidrógeno y las pilas de combustible son socios esenciales) aumentará de 122 mil millones de dólares en 2018 a 155 mil millones de dólares en 2022 [3,4].

La pila de combustible convierte la energía química de los reactivos utilizados en energía eléctrica y produce agua y calor como subproductos durante su funcionamiento. La celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), se espera que juegue un papel clave en el sistema energético futuro debido a sus características favorables como: alta densidad de potencia, contaminación cero, baja temperatura de funcionamiento, capacidad de arranque rápido y larga vida útil. La PEMFC se puede utilizar en teléfonos móviles, vehículos eléctricos, sistemas de energía distribuida, submarinos y aplicaciones aeroespaciales.

Con el objetivo de optimizar el funcionamiento de la pila de combustible, se han desarrollado modelos que la representan como un sistema estructural, dimensional, térmico y de estado, al que en este documento se le añade —como una contribución al desarrollo tecnológico—, una visión estratégica y sistémica. Por ello, la tesis doctoral propone como objetivo general desarrollar un modelo para comprender, desde una visión estratégica, el funcionamiento óptimo de la PEMFC, por su importancia como una fuente de energía eficiente y amigable con el ambiente. Como objetivos particulares, analizar a nivel macro cada uno de los procesos de la PEMFC, desde una visión estratégica, productiva y de apoyo. La visión estratégica incluye resultados y conclusiones que analizan la situación de la energía antes y después de la pandemia COVID-19 del año 2020. Finalmente, la aplicación del modelo incluye técnicas de métodos numéricos, de control electrónico y de lógica difusa, buscando asegurar un óptimo funcionamiento de la PEMFC.

Una revisión global y detallada de los conceptos, tanto de la pila de combustible como del diseño y desarrollo de productos, permiten plantear el siguiente nuevo modelo a nivel de sistema (figura 1), en donde se propone:

Nivel 1. Una visión estratégica de la economía del hidrógeno. Se analiza en la parte I de esta tesis y consta de tres procesos estratégicos (E1-E3) descritos en tres capítulos:

1. El primero plantea los grandes problemas de la sociedad actual, los escenarios futuros de la situación energética incluidos sus fuentes, usos e impacto ambiental, para finalmente adherirse a la propuesta científica de utilizar al hidrogeno como un vector energético, limpio, eficiente y versátil, que, cuando se combina con la celda de combustible, generan electricidad y cierran el ciclo de energía, dando lugar a lo que se conoce como la "economía del hidrógeno".
2. El segundo describe los diferentes tipos de celdas de combustible y explica porque selecciona a la membrana de intercambio protónico (PEM) como la celda a estudiarse en los siguientes capítulos.
3. El tercero considera los diferentes modelos de las pilas de combustible y propone un novel modelo analizado desde los puntos de vista estratégico, productivo y de apoyo. El modelo es caracterizado por ecuaciones diferenciales y modelos físicos-matemáticos validados con métodos numéricos, por modelos de lógica difusa y sistemas de control validados experimentalmente. Todos estos modelos se explican en la parte IV de esta tesis.

Nivel 2. Una visión productiva de la pila de combustible. Se analiza en la parte II y consta de seis procesos productivos (P1-P6) descritos en seis capítulos:

1. El capítulo cuatro, acerca del transporte de los reactantes (P1), describe el comportamiento tanto del hidrógeno como del aire por los canales de flujo de gases (P1.1) y por las capas de difusión de gases (P1.2). Matemáticamente, el modelo es caracterizado por las ecuaciones de Navier-Stokes (NS) y por las ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck (PNP).
2. El capítulo cinco, sobre las reacciones electroquímicas (P2), analiza la reacción anódica (P2.1) que se produce cuando el material de los electrodos reacciona con el hidrógeno y la reacción catódica (P2.2) cuando el electrodo reacciona con el oxígeno. Finalmente, determina el potencial en circuito abierto y la eficiencia de la celda de combustible.
3. En el capítulo seis se analiza el transporte de carga (P3), en donde los iones-protones ($4H^+$) y los electrones ($4e^-$) que se producen de la reacción electroquímica en el ánodo, son transportados al cátodo mediante dos caminos: Transporte de protones a través de la membrana protónica que actúa como electrolito (P3.1) y el transporte de los electrones a través de un circuito externo que contiene la carga y que, por lo tanto, demanda la energía eléctrica de la pila (P3.1).
4. La remoción de otros productos (P4), del capítulo siete, se refiere principalmente a la gestión del calor y del agua, componentes que se liberan en la reacción catódica y que pueden afectar seriamente el funcionamiento de la celda; un sistema no lineal y muy sensible a estos productos. Se debe tener en cuenta que podrían existir otros productos que se generen, tales como carbono, nitrógeno..., puesto que lo que ingresa no es O_2 sino aire.

5. En el capítulo ocho se analiza el tema de los transientes (P5), debido a las reacciones electroquímicas y especialmente a la transferencia de calor y flujo de agua. También se analiza los procesos de arranque, apagado y cambios de carga a los que está expuesta la celda de combustible.
6. El capítulo nueve resume el funcionamiento, optimización y ensamblaje de la pila (P6), desde un punto de vista integral, considerando los procesos anteriores (transporte de reactantes a través de los canales y de las capas difusoras, transporte de protones y electrones, gestión del calor y del agua, respuesta a transientes), su geometría, sus materiales y sus parámetros.

Nivel 3. Una visión de apoyo a la pila de combustible. Se analiza en la parte III y consta de dos procesos de apoyo (A1-A2) descritos en dos capítulos:

1. El capítulo décimo considera el acondicionamiento y la gestión de la potencia que puede suministrar la pila de combustible, analizando los sistemas de potencia (A1) y los subsistemas que lo integran; esto es, la gestión de los reactantes, del calor, de la carga y del agua.
2. Finalmente, el capítulo décimo primero analiza las metodologías que se utilizan para el diagnóstico y detección de fallas (A2) que ayudan a evitar una degradación prematura de la PEMFC. Estas metodologías se originan de modelos matemáticos, estadísticos, eléctricos, electrónicos, o de modelos conceptualizados del procesamiento de señales, redes neurales y lógica difusa.

El modelo conceptual propuesto se aplica en la parte IV a través de submodelos de control y optimización de la pila de combustibles que se desarrollan en los capítulos 12-15 y que son:

1. En el capítulo décimo segundo se resuelve un modelo numérico para el transporte del hidrogeno en el canal de forma paralelepípedo del ánodo, partiendo de las ecuaciones de Navier-Stokes. Este modelo permite determinar diferentes valores de la celda que permiten su control y optimización.
2. En el capítulo décimo tercero se propone un modelo numérico para el transporte de reactantes que considera las ecuaciones de Navier-Stokes y las ecuaciones Poisson-Nernst-Planck. El modelo encuentra las soluciones de la conductividad eléctrica, de la distribución de carga eléctrica y del potencial eléctrico, resolviendo las ecuaciones diferenciales parciales.
3. El capítulo décimo cuarto analiza una estación experimental para medir, controlar y determinar los parámetros operativos que inciden en el óptimo desempeño de la pila, caracterizando sus curvas de polarización y partiendo de los subsistemas analizados en el capítulo décimo primero.
4. El capítulo décimo quinto analiza un modelo de lógica difusa para estimar el agua en una pila de combustible, considerando la importancia de tres tipos de perturbaciones: paso de carga, oscilaciones de corriente y paso de flujo en el cátodo. El modelo parte de los conceptos del capítulo décimo segundo y de las fallas que se pueden producir por el agua generada en la pila.

Los resultados del modelo propuesto aplicado a través de cuatro submodelos de control y optimización (parte IV), se analizan y validan en la parte V, capítulo 17. El trabajo se cierra con las conclusiones y propuestas para futuros trabajos, descritos en la parte V, capítulos 18 y 19 respectivamente.

Como una conclusión general, esta tesis doctoral propone como una solución a los graves problemas de la humanidad, a la pila de combustible como piedra angular de una economía de hidrógeno. Para ello, plantea un modelo con visión estratégica, validado por submodelos que permiten abordar las no linealidades del comportamiento eléctrico de la PEMFC, la imprecisión del mundo físico y un control autónomo y óptimo en tiempo real de su desempeño eléctrico, incorporando acciones de control que eviten sus estados críticos. El trabajo constituye en sí un paso hacia la progresiva automatización de la supervisión, percepción y control inteligente de las pilas de combustible, permitiéndoles reducir sus riesgos y aumentar sus beneficios económicos.

Finalmente, la tesis doctoral abre un amplio abanico en las diferentes ciencias del conocimiento humano para buscarle solución a los graves problemas que está ocasionando el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía primaria; problema que tiene su espada de Damocles, en los cambios climáticos y en las desigualdades económicas que amenazan la misma existencia de la humanidad. Para contrarrestarlos, se necesitan medidas radicales basadas en valores y no paños tibios. Se necesita de un liderazgo de la academia y de las ciencias de ingeniería, pues soluciones hay —la pila de combustible es una de las tantas soluciones— lo que falta es la voluntad política para implantarlas.

El cambio que requiere la sociedad es ahora, pues el tiempo está por abordar el último tren de la esperanza humana.

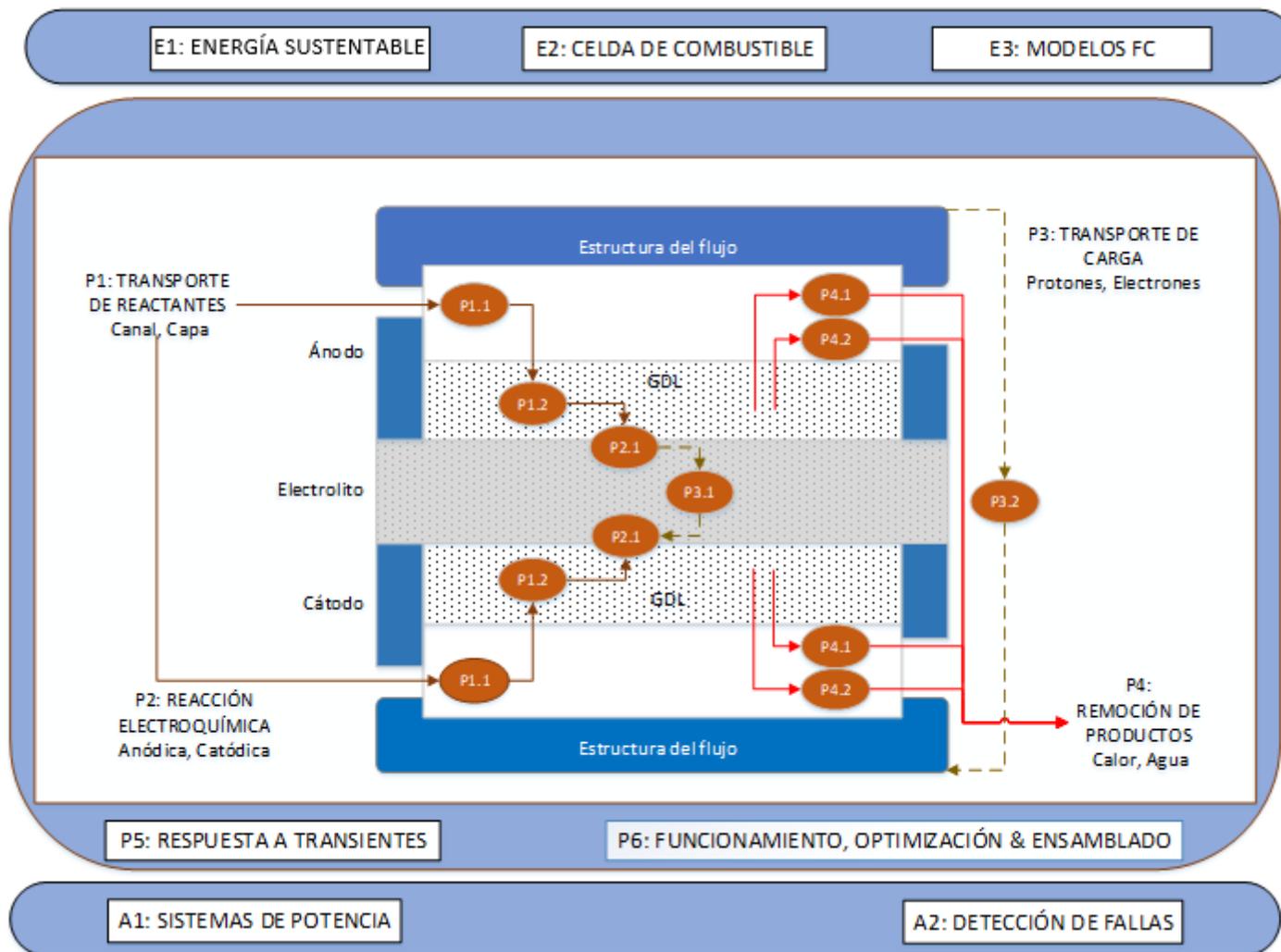


Figura 1.1 Modelo con visión estratégica de la pila de combustible

PARTE I

UNA VISIÓN ESTRATÉGICA DE LA ENERGÍA SUSTENTABLE

2. ENERGÍA SUSTENTABLE (E1)

Este capítulo tiene como objetivo servir de referencia para un análisis de la energía sostenible. Un análisis crítico de los conceptos desarrollados alrededor de la sociedad y la ciencia nos lleva a la conclusión de que la sustentabilidad del planeta es el principal reto de la sociedad y de las ciencias; más aún si la población mundial se estima en 10 billones de habitantes para el año 2050. Para lograrlo, este capítulo:

- Analiza los grandes problemas de la sociedad actual,
- Los escenarios futuros de la situación energética incluidos sus fuentes, usos e impacto ambiental,
- Finalmente se adhiere a la propuesta científica de utilizar al hidrogeno como un vector energético, limpio, eficiente y versátil, que, cuando se combina con la celda de combustible, generan electricidad y cierran el ciclo de energía, dando lugar a lo que se conoce como la "economía del hidrógeno".

2.1. SOCIEDAD, CIENCIA, SUSTENTABILIDAD

De la revisión de la literatura sobre energía sustentable [1-22]:

1. La sustentabilidad puede ser analizada en tres grandes temas, que agrupen los grandes problemas que enfrenta la sociedad en la actualidad [8]:

Medio ambiente:

- Cambios climáticos
- Disminución de la capa de ozono
- Polución toxica y lluvia ácida
- Disminución de la biodiversidad y ecosistemas
- Migración y asentamientos costeros

Economía:

- Inequidad económica
- Escases de recursos, fuentes de agua
- Agricultura sostenible
- Salud humana
- Educación

Energía:

- Fuentes de energía
- Infraestructura
- Transporte
- Eficiencia y almacenamiento

- Análisis de sistemas

2. Los grandes temas medio ambiente-economía-energía, están fuertemente conectados y son interdependientes, por lo que es necesario una visión holística si se desea obtener buenos resultados.

3. La academia y en particular las ciencias de ingeniería están llamadas a tomar un papel activo y decidido, en la solución de los grandes problemas que aquejan a la humanidad [8].

4. La sustentabilidad de nuestro planeta está fuertemente amenazada por el uso de la energía de combustibles fósiles, particularmente el petróleo; pues ha ocasionado la mayoría de los problemas mencionados en el párrafo anterior; cambios climáticos, disminución de la capa de ozono, polución tóxica, lluvias acidas, disminución de la biodiversidad, ecosistemas...;

El nivel de consumo de combustibles fósiles está íntimamente ligado a la situación geopolítica de los países de Oriente Medio; son ellos los mayores productores y los que poseen aproximadamente el 64% de las reservas globales tanto de petróleo como de gas natural; estimándose que las reservas petrolíferas pueden abastecer la demanda mundial hasta el 2045 [23].

El principal inconveniente de los combustibles fósiles es que, al generar emisiones contaminantes, aumentan las concentraciones de los Gases de Efecto Invernadero (GHG) —gases que en la atmósfera atrapan radiación— y consecuentemente, el aumento de la temperatura media del planeta, que podría llegar hasta los 58°C de aquí a 100 años, así como una subida del nivel del mar de casi un metro [23].

Los combustibles fósiles son el petróleo, el carbón y el gas natural y en las fuentes renovables se incluyen entre otras, la energía eólica, solar y de biocombustibles, las mismas que, lamentablemente, dependen de cambios no controlables del viento y de la radiación solar... [24].

Un diagrama que permite comprender el proceso del uso de la energía es el siguiente:

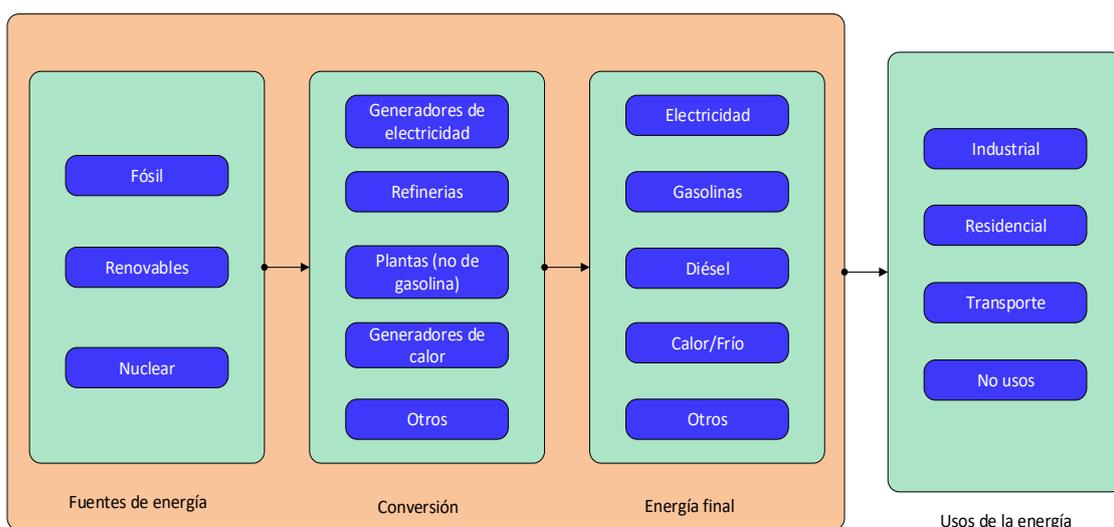


Figura 2.1 Proceso del uso de la energía

2.2. ESCENARIOS FUTUROS DE LA SITUACIÓN ENERGÉTICA

La pandemia del Covid-19 en el año 2020, la aparición de nuevas variantes, el acelerado lanzamiento de vacunas y los estímulos económicos, constituyen actualmente grandes incertidumbres en el mercado energético. Las actividades económicas y el uso de la energía que decayeron en el 2020, se han recuperado a tal punto, que se corre el riesgo de un nuevo récord en emisiones de CO₂ en el 2021 [25].

En este marco, la situación de la energía a nivel mundial ha sido analizada por varias organizaciones de reconocido prestigio internacional como lo son la Agencia Internacional para la Energía (IEA), el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC), el Consejo Mundial de la Energía (WEC), Shell, la WWF Internacional, la Agencia Europea de Medioambiente (EEA), el Banco Mundial (WBG), la Agencia Internacional para las Energías Renovables (IRENA).

La Agencia Internacional para la Energía (IEA) mantiene desde 1971 información anual relacionada al tema energético [9-13]. En el 2015 realizó proyecciones para el 2050 sobre las fuentes, los usos y la contaminación producida por las energías, con resultados que invitaban a cambiar la matriz energética mundial [14-16]. En el informe del 2021 después de la pandemia, actualiza sus datos con proyecciones hasta el 2100 y con las mismas fuertes recomendaciones, la imperiosa necesidad de cambiar la trillada matriz energética [25].

Por su parte, el Programa Ambiental de las Naciones Unidas (UNEP) y la Organización Mundial de Meteorología (WMO), establecieron el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) en el año 1988. El IPCC ha preparado cinco informes de evaluación de varios volúmenes y varios documentos entre los que se cuentan informes especiales, informes meteorológicos y artículos técnicos. Actualmente se encuentra en su sexto ciclo de evaluación, cuyo informe de síntesis se terminaría en el 2022, a tiempo para el primer balance mundial de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). En este evento, los países analizarán los progresos para mantener el calentamiento global por debajo de los 2°C y los esfuerzos por limitar su aumento a 1.5°C.

El IPCC en su informe especial del 2012 analizó 164 potenciales escenarios para el año 2060 y exhortó a la comunidad global a cambiar la matriz energética intensificando el uso de las energías renovables, por su potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [19]. En el 2021 preparó un documento que actualiza sus tendencias hasta el año 2100, con diversos escenarios bastantes preocupantes que llevan a pensar en los riesgos que corre la humanidad originados por el calentamiento global [26].

El Consejo Mundial de la Energía (WEC) formado en 1923, es una red imparcial de líderes que buscan el bien común de la sociedad, promoviendo la provisión y el uso sostenible de la energía para obtener el mayor beneficio para todos. En su informe del 2013 presentó dos potenciales escenarios hasta el año 2050 y en el informe del 2019, tres potenciales escenarios hasta el 2060. Los escenarios indicaban la necesidad de cambiar la matriz energética mundial para limitar el calentamiento global y sus consecuencias [18,27].

En el informe del 2019 de WEC, el escenario Modern Jazz refleja el individualismo, la improvisación y la innovación; con un enfoque impulsado por el mercado y con modelos empresariales que abordan la sostenibilidad. Por su parte, el escenario Sinfonía inacabada refleja la necesidad de un director capaz de dirigir una orquesta; con un enfoque impulsado por los gobiernos, que colaboran con incentivos fiscales y precios del carbono. Finalmente, el escenario Hard Rock que expresa la fuerza del espíritu para enfrentar tiempos difíciles; con proteccionismos e intereses nacionales que abordan con limitaciones la sostenibilidad del planeta [27].

Shell, un grupo global de empresas energéticas y petroquímicas, cuyo objetivo es convertirse en un negocio de energía con cero emisiones netas para el 2050, en sintonía con la sociedad, propuso dos posibles escenarios para el 2030, 2050 y 2060, en sus informes de los años 2008, 2011 y 2013 [20-22] y tres posibles escenarios en su informe del año 2021 [28], todos ellos apuntando a la necesidad del cambio de la matriz energética mundial.

En su último informe del 2021, Shell plantea tres escenarios de transformación energética para la recuperación de la crisis del 2020, Ondas, Islas y Cielo 1.5. En el escenario Ondas, la respuesta inicial es reparar la economía —la riqueza primero—. Las presiones sociales y ambientales reciben menos atención hasta que se producen reacciones violentas, lo que obliga a la sociedad global ir a un sistema energético con cero emisiones. Una descarbonización tardía pero rápida que lleva a un incremento de la temperatura a 2.3°C para el año 2100. En el escenario Islas, los gobiernos y las sociedades deciden aislarse por su seguridad, generándose movimientos nacionalistas que amenazan el orden geopolítico de la posguerra. El desarrollo de las tecnologías limpias trae progreso y con ello un sistema energético con cero emisiones. La tardía y lenta descarbonización lleva a un incremento de la temperatura a 2.5°C para el año 2100. Finalmente, en el escenario Cielo 1.5, la respuesta inicial es responder a la pandemia —la salud primero—. Las sociedades aprenden y comparten sus mejores prácticas, generándose un comportamiento responsable con el medio ambiente. La descarbonización es ahora y es rápida y logra mantener la temperatura en 1.5°C para el año 2100. [29].

Otra organización que ha hecho proyecciones energéticas es la WWF Internacional, una organización independiente para la conservación del ambiente natural del planeta, creada en 1961. En el año 2011 realizó un análisis hasta el 2050, cuyos resultados llaman a concentrar los esfuerzos de la humanidad en reemplazar los combustibles fósiles —la mayor causa del cambio climático— por energías limpias y renovables [17]. En el año 2021, menciona los efectos de no prestar atención a dicho llamado, reflejado en las especies que están desapareciendo, en las pérdidas de hogares por el aumento del nivel del mar en las islas Fiyi y las intensas sequías que enfrentan los Masái, en Tanzania [30].

El Banco Mundial (WBG) en el 2015 realizó un informe de los progresos hacia una energía sostenible [7] y planteó tres objetivos globales: acceso universal a la energía; duplicar la tasa de mejora de la eficiencia energética; y duplicar la participación de las energías renovables en la combinación energética mundial. Pese a obtenerse resultados positivos, los mismos no han sido suficientes y lamentablemente, la pandemia del 2020 plantea nuevos retos imposibles de no enfrentarlos. Para el 2021 el WBG está implementando una ambiciosa agenda en su Plan de Acción sobre el Cambio Climático 2021-2025, que incluye los costos de transición de abordar el cambio climático y prioriza el capital natural, la biodiversidad y los servicios ecosistémicos [31]. Algo similar ha planteado la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), a través de su Programa Internacional de Acción sobre el clima, al visualizar una economía de cero gases de efecto invernadero para el año 2050 [32].

El WBG reconoce que, a nivel internacional, los pobres son los que más sufren las consecuencias del cambio climático, pese a ser el sector que menos responsabilidad tiene por las emisiones de los gases de efecto invernadero [31]. Con similares conclusiones se pueden agregar los informes periódicos sobre el tema energético de la Agencia Europea de Medioambiente [EEA] [5,6], de la Agencia Internacional para la energía renovable (IRENA) [33] de la organización recursos para el futuro [34] y de OCDE, al afirmar que la reactivación económica y del mercado laboral en las economías emergentes y en desarrollo se ha visto obstaculizada por la falta de acceso a las vacunas. [32].

Desde la perspectiva del crecimiento económico y las emisiones de CO₂, un estudio de la relación entre seguridad y equidad energéticas utilizando el índice de trilema energético (ETI) 2018 del WEC, se presenta en [35]. Se aplica el análisis de componentes principales (PCA) para reducir el número de variables y posteriormente el método Fuzzy-TOPSIS para determinar los rangos integrales de todos los países. El estudio concluye que Dinamarca y Alemania tienen los mejores desempeños, que un aumento en el precio de la energía producirá escasez de fuentes de energía, fomentando el uso de alternativas más baratas y renovables y finalmente, que la valoración del carbono puede reducir las emisiones de gases de efecto invernadero si se paga un dólar extra a la empresa por menos emisiones.

Finalmente, una investigación considera que el IPCC ha utilizado indebidamente escenarios por más de una década, para las evaluaciones de la ciencia del clima, incluyendo un escenario extremo poco realista como el futuro más probable del mundo, en ausencia de una política climática y de comparaciones ilógicas debido a inconsistentes trayectorias de desarrollo global. Como consecuencia, gran parte de la comunidad de investigación climática está actualmente engañada y, puesto que el discurso sobre el cambio climático depende de los escenarios, es difícil que una posible corrección de los mismos se incluya en la Sexta Evaluación del IPCC [36].

Tomando en cuenta la información de las referencias mencionadas, se ha considerado oportuno considerar dos escenarios. El escenario 1 que prioriza la economía y el escenario 2 que prioriza la salud. Los motivos para considerar estos escenarios están más que justificados por el informe de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo (UNCTAD) que a 15/septiembre/2021, proyecta para el 2021 un crecimiento del 5.3% de la economía mundial; la tasa más dinámica en casi 50 años, con un repunte extremadamente desigual según las regiones, los sectores y los niveles de ingreso, que para muchos países en el sur ha representado un impacto económico mucho más severo que el de la crisis financiera global y que coloca a los niveles de CO₂ a valores cercanos a los 2019 [32,37]. Por otro lado, el reporte de la Universidad de Oxford, al 17 de octubre del 2021, que menciona que el 30.25% de la población mundial se encuentra totalmente vacunada, mientras que el 40.12% ha recibido al menos una dosis [38].

2.2.1. Fuentes de energía primaria

A continuación, algunas tablas que reúnen algunos de estos criterios:

Tabla 2.1: Fuentes de energía primarias (en EJ, escenario 1)

	Año	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020	2030	2040	2050	2060	2070	2080	2090	2100
Fuentes primarias de energía		147	226	303	369	421	537	565	641	667	683	688	691	697	719	768
Fósil		123	195	258	300	339	442	458	510	514	497	456	403	350	295	242
Carbón		52	62	76	94	97	153	151	160	154	144	129	108	88	69	54
Petróleo		52	98	131	136	154	174	172	198	199	192	179	161	142	121	98
Gas		19	35	51	70	87	115	136	152	161	160	148	134	120	105	91
Renovables		24	30	38	47	54	65	79	99	128	165	201	245	292	342	405
Biomasa		22	26	31	38	42	48	52	58	66	76	83	87	93	103	110
Hidroelectricidad		3	4	6	8	9	12	15	16	18	19	19	18	20	21	23
Geotérmica		0	0	0	1	2	2	3	5	8	12	17	23	28	32	39
Viento		0	0	0	0	0	1	5	10	13	16	18	21	24	30	42
Solar		0	0	0	0	0	1	4	10	23	40	63	95	124	153	189
Otras renovables		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	3	3
Nuclear		0	1	8	22	28	30	28	31	25	21	31	43	55	82	120

Tabla 2.2: Fuentes de energía primarias (en EJ, escenario 2)

	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020	2030	2040	2050	2060	2070	2080	2090	2100
Fuentes de Energía Primaria	147	226	304	369	424	532	570	673	750	828	910	975	1024	1040	1049
Fósil	123	195	258	300	341	434	458	506	460	375	279	207	176	163	156
Carbón	52	62	76	94	100	146	151	155	130	100	73	56	50	51	52
Petróleo	52	98	130	136	153	173	172	194	180	160	129	97	72	59	50
Gas	19	35	52	70	87	115	135	157	151	115	77	54	53	54	54
Renovables	24	30	38	47	55	68	83	124	226	373	535	656	728	753	768
Biomasa	22	26	31	38	43	51	56	63	84	110	138	151	181	183	183
Hidroelectricidad	3	4	6	8	9	12	15	16	18	19	21	23	23	23	23
Geotérmica	0	0	1	1	2	2	3	4	12	28	37	38	39	38	39
Viento	0	0	0	0	0	1	5	15	42	88	120	130	133	129	123
Solar	0	0	0	0	0	1	4	25	70	127	218	313	353	379	399
Otras renovables	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1
Nuclear	0	1	8	22	28	30	29	42	64	80	97	112	120	123	124

Para el 2100, sobre las fuentes de energía primaria, en un escenario 1 se podría llegar a los 768 EJ, mientras que en un escenario 2, las fuentes de energía llegarían a 1049 EJ.

Referente a las fuentes primarias de energía, se puede deducir que:

$$E_P = E_{PF} + E_{PR} + E_{PN} \quad (2.1)$$

En donde:

E_P : fuentes de energía primarias
 E_{PF} : fuentes de energía fósiles
 E_{PR} : fuentes de energía renovables
 E_{PN} : fuentes de energía nuclear

Por su parte:

$$E_{PF} = E_{PC} + E_{PP} + E_{PG} \quad (2.2)$$

En donde:

E_{PC} : fuente de energía del carbón
 E_{PP} : fuente de energía de petróleo
 E_{PG} : fuente de energía del gas

Y:

$$E_{PR} = E_{PB} + E_{PH} + E_{PT} + E_{PV} + E_{PS} + E_{PO} \quad (2.3)$$

En donde:

E_{PB} : fuente de energía de biomasa y biocombustibles
 E_{PH} : fuente de energía hidroeléctrica
 E_{PT} : fuente de energía geotérmica
 E_{PV} : fuente de energía del viento
 E_{PS} : fuente de energía del sol
 E_{PO} : otras fuente de energía

Considerando el escenario 1, un análisis gráfico nos permite observar la tendencia de las E_p en los próximos treinta años, análisis muy similar si se grafica el escenario 2:

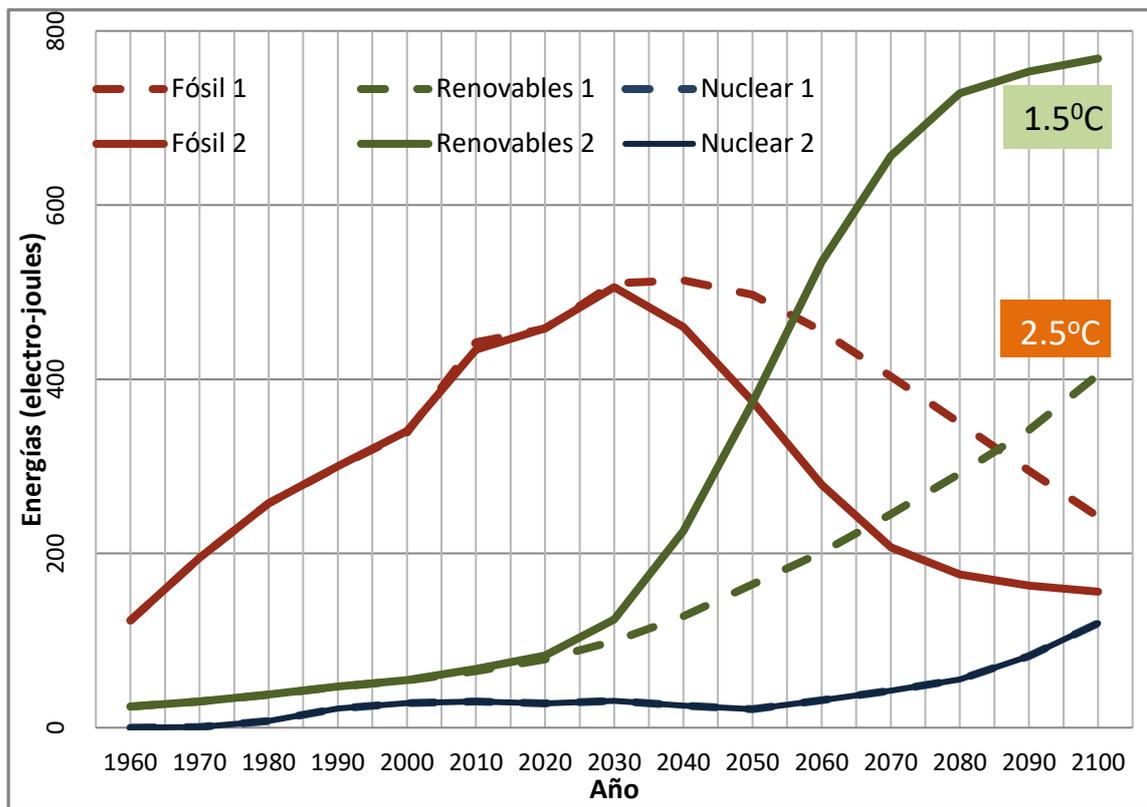


Figura 2.2 Fuentes de energía primaria (EJ/año)

De la figura 2.2 se puede apreciar que el crecimiento de las energías renovables debe ser exponencial y se requiere que para el año 2050 hayan superado a las energías fósiles, si se desea lograr el objetivo de 1.5°C (escenario 2).

Graficando las energías renovables:

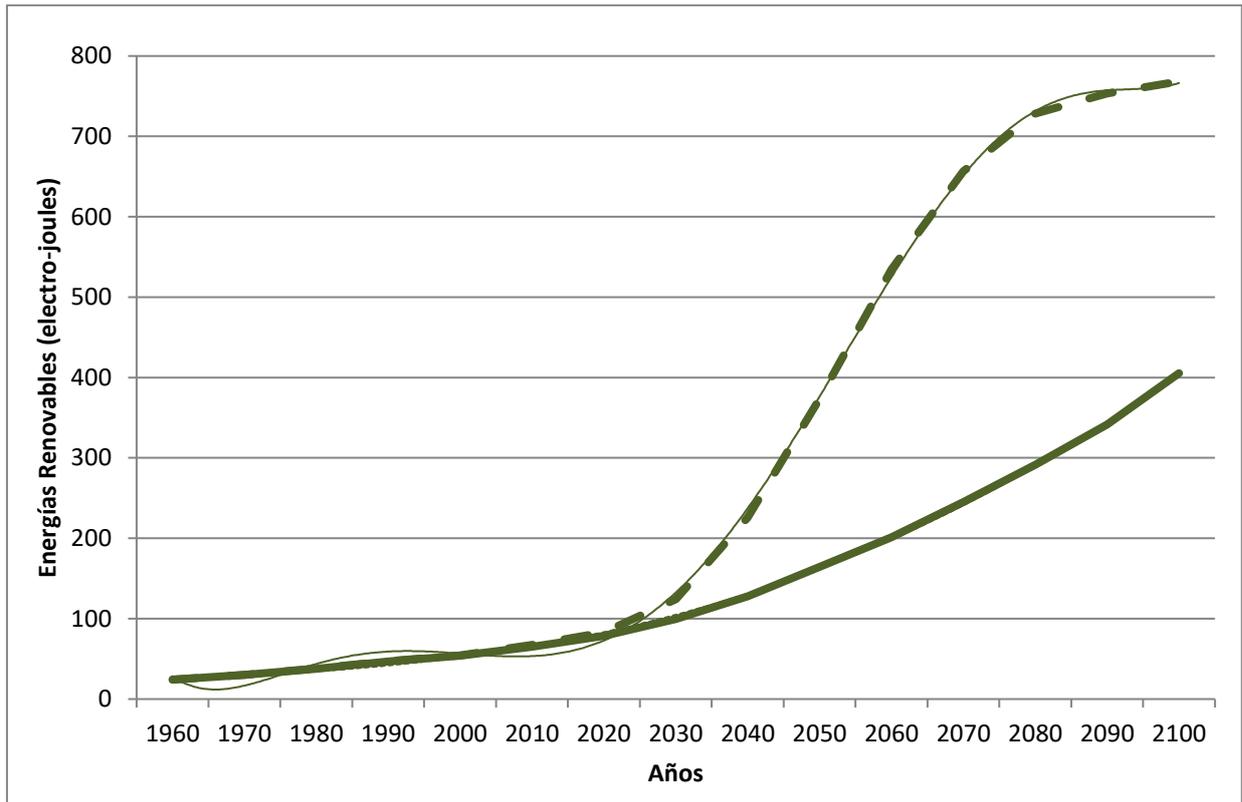


Figura 2.3 Renovables (EJ/año)

- De la figura 2.3 se aprecia que con un coeficiente de correlación $R = 1.00$, el comportamiento de E_{PR} después de la pandemia, en función de la variable tiempo (t) en el escenario 1 está dado por la ecuación:

$$E_{PR1(DP)} = 0.07t^3 + 0.71t^2 - 0.12t + 26.86 \quad (2.4)$$

Y que, por lo tanto, para el año 2050:

$$E_{PR1(DP)/2050} = 167 \text{ EJ} \quad (2.5)$$

Antes de la pandemia del 2020, un análisis similar para un escenario pesimista como lo es el escenario 1 —que más que pesimista lo considero realista—, arrojaba los siguientes resultados [1]:

$$E_{PR1(AP)} = 0.45t^3 - 4.96t^2 + 24.10t + 1.39 \quad (2.6)$$

Y para el año 2050:

$$E_{PR1(AP)/2050} = 196 \text{ EJ} \quad (2.7)$$

Los resultados indican que, debido a la pandemia —en un escenario 1 pesimista—, las energías renovables se verán afectadas en su crecimiento en un 18% al año 2050. Esto es, parafraseando un poco, después de la pandemia el escenario pesimista es aún más pesimista.

- Por otro lado, con un coeficiente de correlación $R = 1.00$, el comportamiento de E_{PR} después de la pandemia, en función de la variable tiempo (t) en el escenario 2 está dado por la ecuación:

$$E_{PR2(DP)} = 0.0065t^6 - 0.3159t^5 + 5.6785t^4 - 46.971t^3 + 185.761t^2 - 316.11t + 200.52 \quad (2.8)$$

Y que, por lo tanto, para el año 2050:

$$E_{PR2(DP)/2050} = 340 \text{ EJ} \quad (2.9)$$

Antes de la pandemia del 2020, un análisis similar para un escenario optimista como lo es el escenario 2, arrojó los siguientes resultados [1]:

$$E_{PR2(AP)} = 0.03t^4 + 0.16t^3 - 3.62t^2 + 19.96t + 5.89 \quad (2.10)$$

Y para el año 2050:

$$E_{PR2(AP)/2050} = 299 \text{ EJ} \quad (2.11)$$

Los resultados indican que, debido a la pandemia —en un escenario 2 optimista—, las energías renovables se ven forzadas a crecer un 14% adicional, si se desea llegar a la meta del 1.5°C, único camino para superar los problemas a los que ya estamos abocados. Parafraseando, después de la pandemia nuestro escenario optimista es menos optimista.

Tabla 2.3: Usos de la energía (en EJ, escenario 1)

	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020	2030	2040	2050	2060	2070	2080	2090	2100
Usos de la energía	112	172	224	260	292	367	389	448	477	502	518	530	538	546	552
Industria	52	82	104	112	111	153	151	180	193	203	209	213	217	221	224
Industria pesada	16	28	36	37	43	62	66	74	79	84	88	93	96	98	101
Industria ligera	30	41	51	56	44	60	61	69	73	76	77	76	76	76	75
Servicios	6	13	17	19	23	30	24	37	41	44	44	44	45	47	48
Residencial	31	43	53	64	76	83	96	92	95	97	95	91	88	87	88
Residencial: calefacción, cocina	30	41	49	58	67	70	77	76	78	79	74	67	60	56	53
Residencial: iluminación y aplic.	1	2	4	6	9	13	18	16	16	18	21	25	28	31	35
Transporte	26	38	51	64	80	99	103	132	140	148	156	163	166	166	161
Transporte de pasajeros	13	22	30	38	46	56	55	74	77	81	85	89	90	89	84
Transporte de carga	13	16	21	26	34	43	48	58	63	67	71	74	76	77	77
No usos de energía	4	9	15	20	25	32	40	45	49	53	58	63	68	73	79

Tabla 2.4: Usos de la energía (en EJ, escenario 2)

	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020	2030	2040	2050	2060	2070	2080	2090	2100
Usos de la energía	112	172	224	259	291	366	389	453	501	548	592	622	638	645	647
Industria	52	82	104	112	111	153	153	192	218	242	259	265	264	257	251
Industria pesada	16	28	36	37	43	62	66	75	82	87	87	82	77	75	73
Industria ligera	30	41	51	56	44	60	61	73	79	82	86	88	87	85	84
Servicios	6	13	17	19	23	30	26	44	57	72	86	95	99	97	94
Residencial	31	43	53	64	76	83	96	90	90	89	91	91	90	86	82
Residencial: calor y cocina	30	41	49	58	67	70	78	72	69	66	66	66	64	61	57
Residencial: iluminación y aplic.	1	2	4	6	9	13	18	18	21	23	25	25	25	25	25
Transporte	26	38	51	63	79	99	100	124	135	145	159	171	181	189	195
Transporte de pasajeros	13	22	30	37	45	55	53	65	66	68	73	78	82	85	88
Transporte de carga	13	16	21	26	34	43	47	59	68	77	86	94	100	104	107
No usos de energía	4	9	15	20	25	32	40	47	59	72	84	94	104	112	119

2.2.2. Usos de la energía

Para el 2100, de las tablas 2.3 y 2.4 se estima un consumo de 552 EJ en el escenario 1, mientras que en el escenario 2 el consumo sería de 647 EJ.

En la figura 2.4 se observa el comportamiento del uso de la energía en el tiempo, en el escenario 1, pudiéndose apreciar que, el mayor consumidor de energía es el sector industrial.

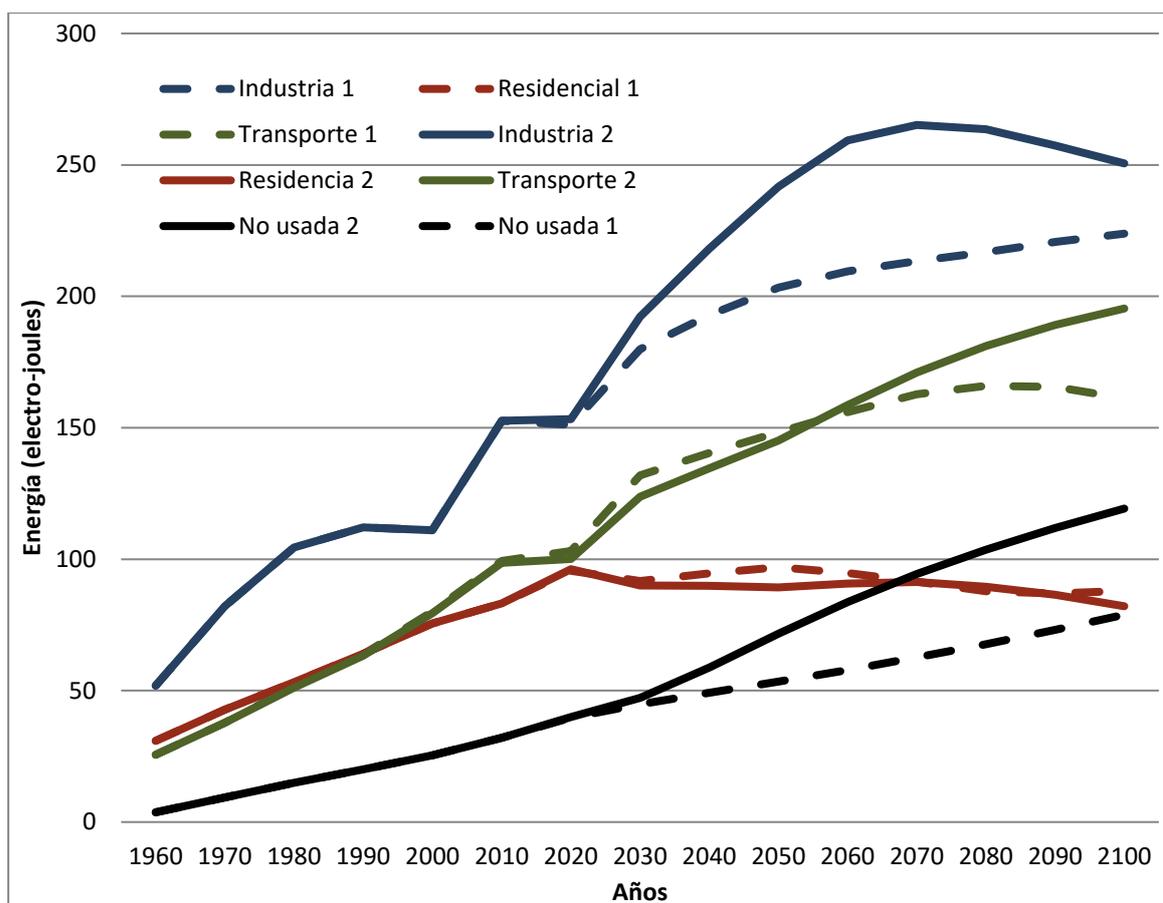


Figura 2.4 Usos de energía

2.2.3. Impacto ambiental

Referente al impacto ambiental:

Los gases en la atmósfera que atrapan radiación son llamados "Gases de Efecto Invernadero" (GHG) e incluyen el dióxido de carbono (CO_2), el óxido nítrico (N_2O) y el metano (CH_4), entre otros. A partir de la revolución industrial, la actividad humana ha causado el aumento de las concentraciones de GHG, lo que ha llevado a un aumento de la temperatura en la atmósfera de la tierra, acontecimiento conocido habitualmente como "Calentamiento Global". Durante los últimos dos siglos, la concentración de CO_2 y de N_2O en nuestra atmósfera ha aumentado un 31% y 16%, respectivamente, mientras que la

concentración de metano se ha duplicado en igual periodo. De los tres gases mencionados, el más abundante es el CO₂, mientras que el más dañino por su potencial de calentamiento es el N₂O.

Para evitar los efectos adversos de los GHG, los Acuerdos de Cancún del 2010 exigieron limitar la temperatura promedio global a 1.5 °C, por lo que los GHG deberán estabilizarse entre 440-490 ppm de CO_{2eq} en la atmósfera y, en consecuencia, las emisiones de CO₂ deberán disminuir entre 50 –85% para el año 2050, una meta que tan solo se puede lograr si existe un real compromiso de la humanidad [19,39].

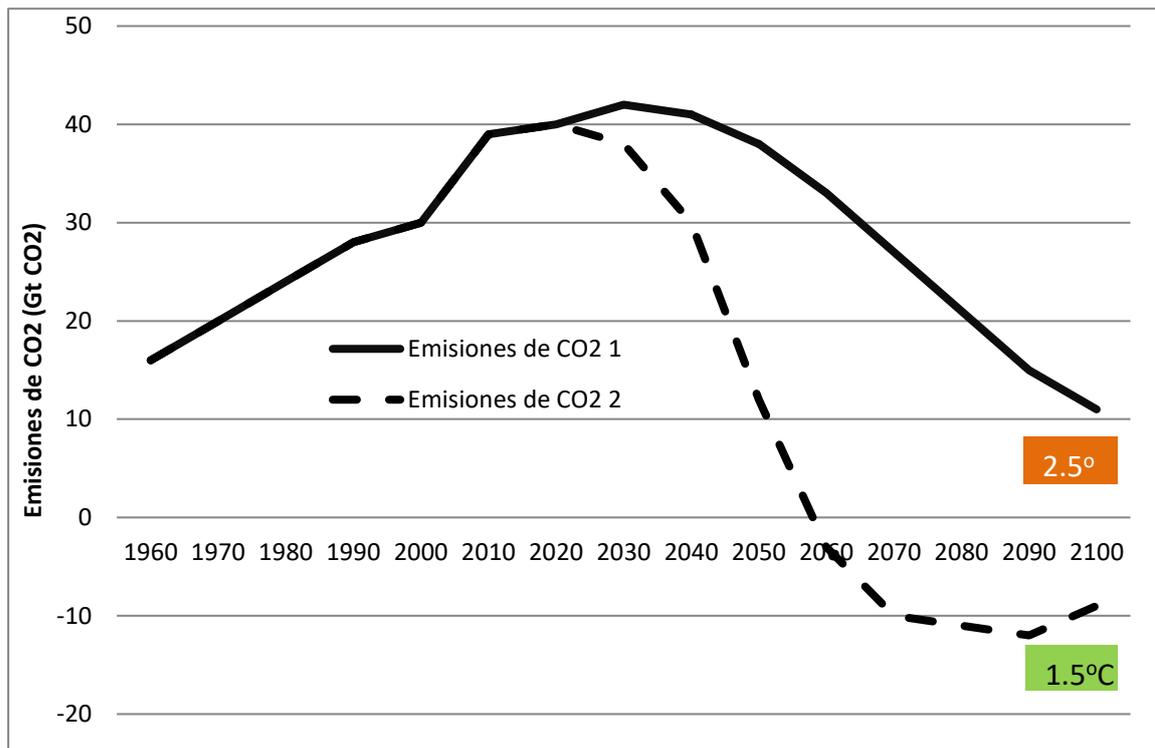


Figura 2.5 Emisiones de CO₂ (GtCO₂/año)

Tabla 2.5: Impacto ambiental (en GtCO₂, escenario 1)

	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020	2030	2040	2050	2060	2070	2080	2090	2100
Población	3018	3682	4458	5327	6143	6957	7795	8548	9199	9735	10151	10459	10674	10810	10875
Emisiones de CO ₂ (GtCO ₂)	16	20	24	28	30	39	40	42	41	38	33	27	21	15	11
CO ₂ per cápita	5	5	5	5	5	6	5	5	4	4	3	3	2	1	1

Tabla 2.6: Impacto ambiental (en GtCO₂, escenario 2)

	1960	1970	1980	1990	2000	2100	2020	2030	2040	2050	2060	2070	2080	2090	2100
Población	3018	3682	4458	5327	6143	6957	7795	8548	9199	9735	10151	10459	10674	10810	10875
Emisiones de CO ₂	16	20	24	28	30	39	40	38	30	12	-3	-10	-11	-12	-9
CO ₂ per cápita	5	5	5	5	5	6	5	4	3	1	0	-1	-1	-1	-1

Para la conferencia de los socios COP21 realizada en diciembre/2015, la IEA preparó una evaluación de los impactos de la contaminación en el mundo, por regiones [14]:



Figura 2.6 Impactos de la contaminación

La gráfica habla por sí sola, los grandes responsables de la contaminación ambiental y de que exista una espada de Damocles amenazando a la humanidad, es China y Norteamérica, quienes —y como si no fuese suficiente—, constan entre los grandes beneficiados de la pandemia que nos ha tocado vivir.

Del reporte del IPCC del 2021 [26] se concluye que los cambios recientes en el clima se han generalizado y que ocurren con mayor frecuencia y rapidez. La temperatura global de la superficie continua en 1.5°C por encima de los datos de referencia del periodo preindustrial 1850-1900. El aumento de los gases de efecto invernadero —especialmente el aumento del dióxido de carbono en la atmosfera—, han provocado calores extremos, lluvias torrenciales, sequias, incendios por el clima, calentamiento de los océanos, disminución del hielo marino en el ártico, retroceso de los glaciares, aumento en el nivel del mar.

Para evitar la inestabilidad del sistema tierra, se requiere una inmediata y drástica reducción de los gases invernadero que limiten el calentamiento global a 1.5°C. particularmente, se requiere reducir el CO₂ — existe una relación lineal entre el CO₂ y la temperatura de la superficie de la tierra— y reducir el metano CH₄, pues se mitiga el calentamiento global y se mejora la calidad del aire.

La mayor fuente de CO₂ es la combustión de la energía fósil, utilizada para suministrar energía a las industrias, el transporte y a las residencias. Por otro lado, las fuentes de CH₄ son los humerales, la actividad ganadera, las aguas residuales, el cultivo de arroz, la minería del carbón, la quema de biocombustibles. Adicionalmente, el metano, por su poder calórico, es aproximadamente, 23 veces más perjudicial que el CO₂.

Para el 2021, la IEA pronostica que las emisiones globales de CO₂ aumenten, por la demanda significativa de los combustibles fósiles. Tan solo el carbón crecerá un 60% más que todas las energías renovables, lo que revertiría en un 80% la caída de emisiones en el 2020 [25]. Para el 2050 se espera que las energías

renovables contribuyan con una reducción de CO₂ del 32%, mientras que las mejoras en eficiencia lo hagan en un 38% [39], valores por debajo de lo requerido, esto es, una reducción entre 50 –85%.

En el campo de la energía nuclear existe una alternativa de solución y es la central llamada “Natrium”, proyecto diseñado con el apoyo económico del departamento de energía de los USA y de las empresas TerraPower de Bill Gates y PacificCorp de Warren Buffett. Natrium es una nueva tecnología capaz de producir hasta 500 MW —cantidad más que suficiente para proveer de energía a 400 000 viviendas—, que disminuiría los residuos nucleares actuales y que simplificaría los actuales reactores. Lamentablemente, por ser una nueva tecnología nuclear preocupa su seguridad y por los desacuerdos comerciales entre USA y China, preocupan sus costos de construcción.

2.3. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El uso de la energía de combustibles fósiles, particularmente del petróleo, ha ocasionado muchos de los problemas medioambientales de la tierra:

- Cambios climáticos,
- Disminución de la capa de ozono,
- Lluvias ácidas,
- Reducción consistente de la vegetación...

Estos problemas y el hecho de que son fuentes de energía agotables han llevado a la humanidad a que considere otras alternativas, como son la energía eólica, solar y de biomasa [24], que lamentablemente, dependen de cambios no controlables como el viento y la radiación solar, por citar dos ejemplos.

Buscando encontrar un vector energético con la capacidad de almacenar energía, se han planteado modelos basados en el hidrógeno [39,41], que han dado origen a la llamada “economía del hidrógeno”. El hidrógeno es un vector energético limpio, eficiente y versátil, que ofrece la posibilidad de cerrar el ciclo energético; al asociarse con la celda de combustible para generar electricidad.

2.3.1. Propiedades del hidrógeno

El hidrogeno es un elemento químico con número atómico 1, con masa atómica de 1.00794 uma. Es el elemento más ligero y el más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia existente del universo. Su átomo está formado por un protón y un electrón y es estable en forma de molécula diatómica (H₂). Es incoloro, inodoro, insípido y no tóxico. A temperatura ambiente y presión atmosférica se presenta en estado gaseoso, pudiendo ser obtenido del agua o de compuestos orgánicos [23]:

La tabla 2.7 permite comparar el hidrógeno con otros tres tipos de combustibles:

Tabla 2.7: Propiedades físicas y químicas de los combustibles

Propiedades	Unidades	Hidrógeno	Gasolina	Propano	Metano
Poder calórico	kJ/gr	120	43	46	50
Densidad gas	kg/Nm ³	0.090	-	2.010	0.717
Densidad energética gas	MJ/Nm ³	10.8	-	92.5	35.8
Densidad liquido	kg/L	0.071	0.733	-	-
Densidad energética líquida	MJ/L	10.8	21.5	-	-
Límites de inflamabilidad	%	4.0 – 75.0	1.0 - 7.6	2.1 - 9.5	5.3 - 15.0
Límites de detonación	%	18.3 – 59.0	1.1 - 3.3	3.1 - 7	6.3 - 13.5
Mínima energía de activación	m ³	0.02	0.24	0.26	0.29
Temperatura combustión espontánea	°K	858	501-744	760	813
Emisiones	mg CO ₂ /kJ	0	80	65	55
Visibilidad de la llama	---	no	si	si	si
Toxicidad (combustible y emisiones)	---	no	si	si	si

De la Tabla 2.7 se puede observar lo siguiente con respecto al hidrógeno:

Ventajas:

- Es el mejor combustible en cuanto a poder calorífico por unidad de masa.
- Cero emisiones
- No es tóxico

Desventajas:

- Es el peor combustible en cuanto a su densidad (en gas o líquido).
- Potencialmente explosivo en espacios cerrados; por su volatilidad, baja energía de activación y no fácil detección de su llama.

Las soluciones para las desventajas que presenta serían:

- Hay que comprimirlo.
- Debe ser utilizado en espacios abiertos y ventilados, equipados con detectores de H₂ y de calor [23].

2.3.2. La economía del hidrógeno

El hidrógeno es un vector energético limpio, eficiente y versátil, que ofrece la posibilidad de cerrar el ciclo energético, pudiendo ser utilizado directamente con una maquina térmica para generar calor o con una celda de combustible para generar electricidad. Al ser obtenido de varias fuentes, aparecen distintos colores que lo distinguen:

- Hidrogeno gris: Obtenido de fuentes fósiles; esto es, carbón, petróleo o gas.
- Hidrogeno azul: Cuando se capturan las emisiones de carbono de las fuentes fósiles.
- Hidrogeno rosa: Obtenido de fuentes de energía nuclear.
- Hidrogeno verde: Obtenido de fuentes renovables con emisión nula o baja de CO₂.

Similares colores se aplican cuando se refieren a la electricidad como un portador de energía. Obviamente, la alternativa es el hidrógeno verde producido por electrólisis, que separa el agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica, siempre y cuando la electricidad utilizada en el proceso provenga exclusivamente de energías renovables.

El almacenamiento del hidrogeno seria en tanques o cavernas subterráneas [42]. Para transportarlo se requerirá de nuevos materiales para construir *hidroductos*, similares a los gasoductos actuales y de buques de carga similares a los que llevan amoniaco [43]. La posibilidad de almacenarlo permite su uso en diferentes estaciones y su certificación de origen bajo en carbono, permite su exportación [44].

La visión de la economía del hidrogeno es definitivamente, el mejoramiento de la calidad de vida de los habitantes de la tierra, al reducir drásticamente tanto la contaminación ambiental como la dependencia energética. Por ello, las oportunidades que se presentan son:

- Disminución de los gases de efecto invernadero: Si se logra evitar que la temperatura de la superficie de la tierra aumente a 2°C y se mantenga en su nivel actual de 1.5°C —los tiempos de vida en la atmosfera son de 100 años para el CO₂ y de 10 años para el CH₄—, se habrá logrado que la tierra permanezca en un estado estable y que, por lo tanto, la vida humana en la tierra continúe.
- Disminución de la inequidad económica: El desarrollo de zonas territoriales con ventajas naturales para almacenar hidrogeno, permitirían la desconcentración de la riqueza, la generación de nuevas fuentes de trabajo y el mejoramiento del PIB de aquellos países capaces de exportar hidrogeno y a su vez, tan necesitados de lograr un desarrollo.

Como un comentario final, la descarbonización de nuestras economías debería comenzar en los sectores de energía, transporte e industria, con el uso de electricidad azul, combustibles fósiles azules, e hidrogeno azul. Para lograrlo será necesario la implementación de grandes proyectos fuera de los EE. UU. Y del norte de Europa, ejecutados en cooperaciones público-privada-intergubernamental, con importantes incentivos financieros en forma de impuestos al carbono o créditos de carbono [45].

2.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO

Este capítulo ha analizado el tema de la energía sostenible antes y después de la pandemia del COVID-19 del 2020, considerando los grandes problemas de la sociedad actual, los escenarios futuros de la situación energética incluidos sus fuentes, usos e impacto ambiental.

Los datos indican que el escenario que permite estabilizar las concentraciones de CO₂ a 440 ppm, para el 2050 requieren energías renovables de $E_{PR} = 248$ EJ / año. Dado que el $E_{PR1} = 167$ EJ y el $E_{PR2} = 340$ EJ, es el escenario 2 a futuro el que permitiría enfrentar los graves problemas de nuestra sociedad.

Adicionalmente, el capítulo se adhiere a la propuesta científica de utilizar al hidrogeno verde como un vector energético, limpio, eficiente y versátil, puesto que, cuando se combina con la celda de combustible, generan electricidad y cierran el ciclo de energía, dando lugar a lo que se conoce como la "economía del hidrógeno".

Como un comentario final, para lograr contrarrestar los grandes cambios climáticos que se avecinan, se necesitan medidas radicales y no paños tibios. Se necesita de nuevos lideres, auténticos, realmente comprometidos con un desarrollo económico sostenible y sustentable, se necesita de humanos que

hagan honor a su nombre y sean más humanos. los cambios que requiere la sociedad son ahora... ahora...
el tiempo se fue... no hay más tiempo.

3. PILA DE COMBUSTIBLE (E2)

Como una de las más prometedoras fuentes de energía del futuro, la pila de combustible operada con hidrógeno como fuente de energía renovable, está llamando la atención de los gobernantes del mundo por sus ventajas, porque ayudaría a eliminar justamente los graves problemas de contaminación ambiental a los que se enfrenta la humanidad; contribuyendo a su desarrollo tecnológico, el impulso que recibe de los sectores industriales de generación de energía, de telecomunicaciones y de fabricación de vehículos eléctricos (FCEV).

Este capítulo analiza el tema de las celdas de combustible:

- Comparándolas con las baterías y las máquinas de vapor
- Comparando los diferentes tipos de pilas de combustible que se conocen
- Describiendo su ciclo de vida tecnológico: inicio, crecimiento, madurez, envejecimiento.
- Seleccionando a la membrana de intercambio protónico (PEM) como la celda a estudiarse en los siguientes capítulos.
- Analizando los componentes de la PEMFC.

3.1. PILAS DE COMBUSTIBLE, BATERÍAS, MÁQUINAS DE VAPOR

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que convierte la energía química del combustible y del oxidante en energía eléctrica en un solo paso [23]. Algunas de sus principales características, al compararlas con las baterías y con las máquinas térmicas, se observa en la tabla 3.1.

De la tabla 3.1 se puede observar que la pila de combustible tiene muchas ventajas comparadas con las baterías y con las máquinas térmicas: su cero toxicidad, su baja contaminación por ruido y su alta escalabilidad. Por otro lado, sus principales desventajas como su costo, durabilidad, rendimiento y estabilidad; son temas de interés en el campo de la investigación científica, puesto que, para superar a los dispositivos convencionales, estos aspectos deben mejorarse, optimizando sus condiciones de funcionamiento [46-53].

La pila de combustible se la conoce desde 1839, cuando Sir William Robert Grove, abogado y profesor de física, publicó un documento en el que la describía con un par de electrodos de platino sumergidos en ácido [51]. Posteriormente, Nernst dedujo la ley de termodinámica que rige su funcionamiento y construyó un modelo real a partir de óxidos sólidos y cerámica.

La pila cayó en el olvido por la fiabilidad y los costos de los electrodos y fue en 1969, que demostró su eficacia, cuando utilizada como sistema de energía del APOLLO 11, ayudó a que el hombre diera un paso gigante en el avance de las ciencias: colocar sus pies sobre la luna ..., pesaba 120 [kg], medía 36 x 38 x 114 [cm] y podía generar hasta 12 [kW]..., era de forma cilíndrica y constaba de 32 celdas en serie de 0.875 [V] cada una... Actualmente sus usos comunes son en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, con un potencial capaz de triplicar el rendimiento de los motores actuales.

Tabla 3.1: Principales características de las celdas de combustible, baterías, máquina de vapor

	Celda de combustible	Baterías	Máquina térmica
Característica			
• Función energética	Conversión	Conversión almacenamiento	Conversión
• Proceso tecnológico	Electroquímico	Electroquímico	Combustión
• Entrada energética	Hidrógeno puro	Químicos	Gasolina, diésel
• Salida energética	Eléctrica	Eléctrica	Mecánica
Ventajas:			
• Toxicidad (combustible y emisiones)	Cero	Alta	Alta
• Contaminación por ruido	Bajo	Bajo	
• Eficiencia	Alta	Alta	Baja
• Escalabilidad	Alta	Media	Baja
• Rangos de aplicación	Diversos	Diversos	Diversos
• Madurez de la industria	Crecimiento	Madurez	Decaimiento
Desventajas:			
• Costo	Alto	Medio	Bajo
• Durabilidad	Baja	Baja	Normal
• Estabilidad	Inestable	Estable	Estable
• Optimización	Bajo	Medio	Medio
• Complejidad de su modelado	Alto	Bajo	Medio

Una clara comprensión de sus principios químicos-físicos y un trabajo en equipo de los gobiernos, la academia y la industria, es vital para avanzar en el desarrollo de la pila de combustible, pues cubre varias ciencias interrelacionadas: electroquímica, termodinámica, ingeniería económica, ingeniería y ciencia de los materiales, ingeniería eléctrica [51].

3.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Normalmente, las pilas de combustible suelen clasificarse por el tipo de electrolito utilizado en:

- Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC¹, por sus siglas en inglés)

¹ Proton exchange membrane fuel cell

- Pilas de combustible alcalinas (AFC², por sus siglas en inglés).
- Pilas de combustible de metanol directo (DMFC³, por sus siglas en inglés).
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC⁴, por sus siglas en inglés)
- Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC⁵, por sus siglas en inglés)
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC⁶, por sus siglas en inglés)

En la tabla 3.2 se especifican las reacciones electroquímicas que se producen tanto en el ánodo como en el cátodo.

Tabla 3.2: Reacciones en ánodo y cátodo en las pilas de combustible

Tipo de pila	Ánodo	Cátodo
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

La tabla 3.3 muestra las principales especificaciones típicas, las ventajas, desventajas y aplicaciones de las diferentes pilas de combustible [50-52].

² Alkaline fuel cell

³ Direct methanol fuel cell

⁴ Phosphoric acid fuel cell

⁵ Molten carbonate fuel cell

⁶ Solid Oxid Fuel Cell

Tabla 3.3: Principales especificaciones de los tipos de pilas de combustible

Especificaciones	Unid.	PEMFC	AFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Combustible		H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₃ OH	H ₂	H ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ , CH ₄ , CO
Ánodo	-	Pt/C	Ni Raney	Pt/C	Pt/C	Ni	Ni - ZrO ₂
Conductor iónico	-	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Electrolito	-	Membrana polimérica	Solución alcalina	Membrana polimérica	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxido cerámico
Cátodo	-	Pt/C	Ag	Pt/C M ₀₂ Ru ₅ S ₅	Pt/C	NiO	Ni - ZrO ₂
Temperatura	°C	60-80	65-220	60-200	150-200	600-700	600 - 1000
Voltaje de salida	V	1.1	1.0	0.2-0.4	1.1	0.7-1.1	0.8-1.0
Rango de potencia	kW	5 - 250	5 - 150	5	50 - 11,000	100 - 2,000	100 - 250
Eficiencia eléctrica: celda	%	50-70	60-70	20 - 30	55	55	60 - 65
Eficiencia eléctrica: sistema	%	30-50	62	-	40	47	55-60
Densidad de potencia	mW /cm ²	420	620	-	250 (8 atm)	> 150	120
Tiempo de encendido	hora	< 0.1	< 0.1	< 0.1	1-4	5-10	-
Impurezas		CO, H ₂ S	CO ₂	CO	CO, H ₂ S	H ₂ S, COS	H ₂ S, COS
Madurez de la tecnología		4	5	3	5	4	3
Actividad investigativa		A	B	A	M	A	A
Sensibilidad a impurezas		V	D	V	V	V	V
Rápido arranque		V	V	V	D	D	D
Costo del catalizador		D	V	D	D	V	V
Sensibilidad del catalizador (Pt) al monóxido de carbono		D	V	D	D	V	V
Alta eficiencia eléctrica -térmica		V	V	D	V	V	V
Gestión térmica		D	-	V	-	-	D
Gestión del agua		D	D	D	V	-	-
Vida útil		V	V	-	V	D	D
Aplicaciones	---	Transporte, vehículos espaciales, aplicaciones militares, sistemas de almacenamiento de energía			Sistemas estacionarios de generación distribuida de potencia y calor		

Notas: Solución alcalina: KOH, hidróxido de potasio; H₃PO₄, ácido fosfórico; CO, monóxido de carbono; CH₄, metano; CH₃OH, metanol; H₂S, sulfuro de hidrógeno; COS, sulfuro de carbonilo; H₂, hidrógeno.
V: Ventaja; D: Desventaja; A: Alta; M: media; B: baja.

3.3. CICLO DE VIDA TECNOLÓGICO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

La gráfica 3.1 representa las etapas de desarrollo de la industria de las celdas de combustible -inicio, crecimiento, madurez, envejecimiento-, hasta el año 2050, adoptando el modelo de crecimiento logístico a los artículos académicos publicados antes de la pandemia [54].

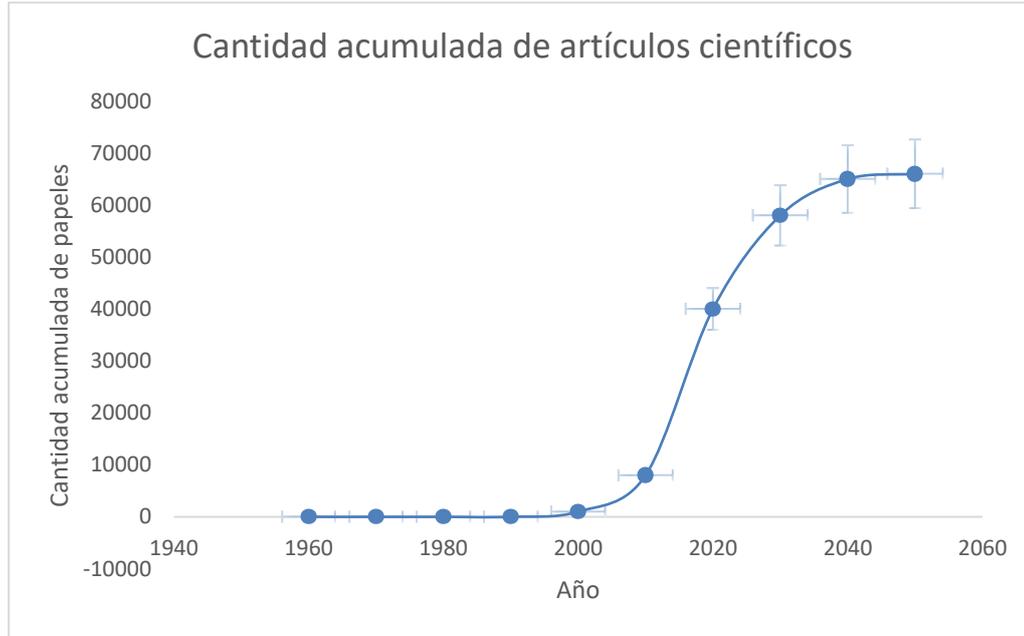


Figura 3.1 Crecimiento logístico para análisis del ciclo de vida de las celdas de combustible

Del gráfico:

$$t_{It} = 16.6 \text{ [años]} \quad ; \quad T_M = 2018 \quad (3.1)$$

$$T_{Iif} = 2018 - \frac{16.6}{2} = 2009 \quad (3.2)$$

$$T_{Iei} = 2018 + \frac{16.6}{2} = 2027 \quad (3.3)$$

En donde:

- t_{Ct} : tiempo total de la industria
- T_M : punto medio de la industria
- T_{Iif} : año final de la industria en inicio
- T_{Iei} : año inicial de la industria en envejecimiento

Y por ello:

$$1969 \leq T_{Ii} < 2009 \quad (3.4)$$

$$2009 \leq T_{Ic} < 2018 \quad (3.5)$$

$$2018 \leq T_{Im} < 2027 \quad (3.6)$$

$$2027 \leq T_{Ie} < 2050 \quad (3.7)$$

En donde:

T_{ii} : intervalo de tiempo de la industria en inicio

T_{Ic} : intervalo de tiempo de la industria en crecimiento

T_{Im} : intervalo de tiempo de la industria en madurez

T_{Ie} : intervalo de tiempo de la industria en envejecimiento

3.4. LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)

Los documentos de investigación en las principales líneas de desarrollo tecnológico están dominados por:

- PEMFC, SOFC y DMFC (37.99%, 28.37%, 10.13%, respectivamente) [54].

lo cual es validado por las ventas globales:

- PEMFC, SOFC y DMFC (97.03%, 0.07%, 2.90%, respectivamente) [54].

Esto conlleva a seleccionar a la PEMFC para la realización de este trabajo de investigación [52,55].

La PEMFC no tiene problemas de corrosión en su electrolito, opera tanto con hidrógeno como con combustibles reformados, es sencilla de fabricar, tiene menor peso y volumen. Su mayor ventaja es su alta eficiencia eléctrica-térmica que llega al 60%, pudiendo ser utilizada como generador de energía tanto eléctrica como térmica [49]. Las principales barreras para la comercialización de las PEMFC son su durabilidad y sus costos. Para la reducción de los costos y optimización del funcionamiento de la PEMFC, se está trabajando en la gestión del calor y del agua y en el desarrollo de nuevos materiales [5,6], puesto que la baja temperatura de operación requiere de electrolitos con catalizadores de platino [47].

Las PEMFC son clasificadas de acuerdo con el tipo de combustible que utilizan en:

- De consumo directo de alcohol (DAFC⁷, por sus siglas en inglés) o
- De consumo directo de moléculas orgánicas (DOFC⁸, por sus siglas en inglés)
- Microbianas (MFC⁹, por sus siglas en inglés)

3.4.1. Especificaciones comerciales de la PEMFC

Las principales especificaciones comerciales de las PEMFC están mencionadas en la tabla 3.4:

⁷ Direct Alcohol Fuel Cell

⁸ Direct Oxidation Fuel Cell

⁹ Microbial Fuel Cell

Tabla 3.4: Especificaciones comerciales de las pilas PEMFC

Especificaciones	Unid.	Horizonte H-1000 PEM	Horizonte H-3000 PEM	Horizonte H-1000 XP PEM	Ultraligero Aerostacks 1000W PEM	Hidrógeno portable 5000W PEM	Desmontable 1000W PEM
Electrolito	-	PEM	PEM	PEM	PEM	PEM	PEM
Potencia nominal	W	1000	3000	1000	1000	5000	1000
Temperatura máxima	°C	65	65	65	65	65	
Presión de hidrógeno	Bar	0.45 – 0.55	0.45 – 0.55	0.47-0.56	0.5-0.6	0.45-0.55	-
Eficiencia	% V	40	40	59	59	40	-
Voltaje de salida	V	13 ± 1	13 ± 1	13 ± 1	-	13 ± 1	13 ± 1
Conductor iónico	-	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Número de células	-	48	72	50	50	50	50
Tiempo de encendido	Seg.	≤ 30	≤ 30	-	≤ 30	≤ 30	≤ 30
Tamaño (largo x ancho x altura)	cm x cm x cm	268 x 219 x 122.5	350 x 183 x 418	264 x 203 x 104	266 x 156 x 118	13 x 26.8 x 12.3	51,5 x 20,2 x 12,7
Combustible		-	-	-	-	-	-
Contaminantes		Hidrogeno y aire	Hidrogeno y aire	Hidrogeno y aire	Hidrógeno y aire	Hidrógeno y aire	Hidrógeno y aire
Protección de Baja Tensión	V	24	36	-	29	-	-
Requisito Pureza de Hidrógeno		≥ 99.995% (H ₂ seco)	≥ 99.995% (H ₂ seco)	-	99.999% (H ₂ seco)	99.5 % Sec o H ₂	99.999% (H ₂ seco)

3.4.2. Componentes de una pila PEMFC

Una típica pila PEMFC está formada por 11 componentes, tal como se observa en la figura 3.2 [50], en la que se puede apreciar la membrana y a los extremos de ella dos grupos de componentes llamados ánodo y cátodo, conformados a su vez por cuatro elementos similares; esto es, placa terminal, placa bipolar, canal de gas, capa de difusión de gases.

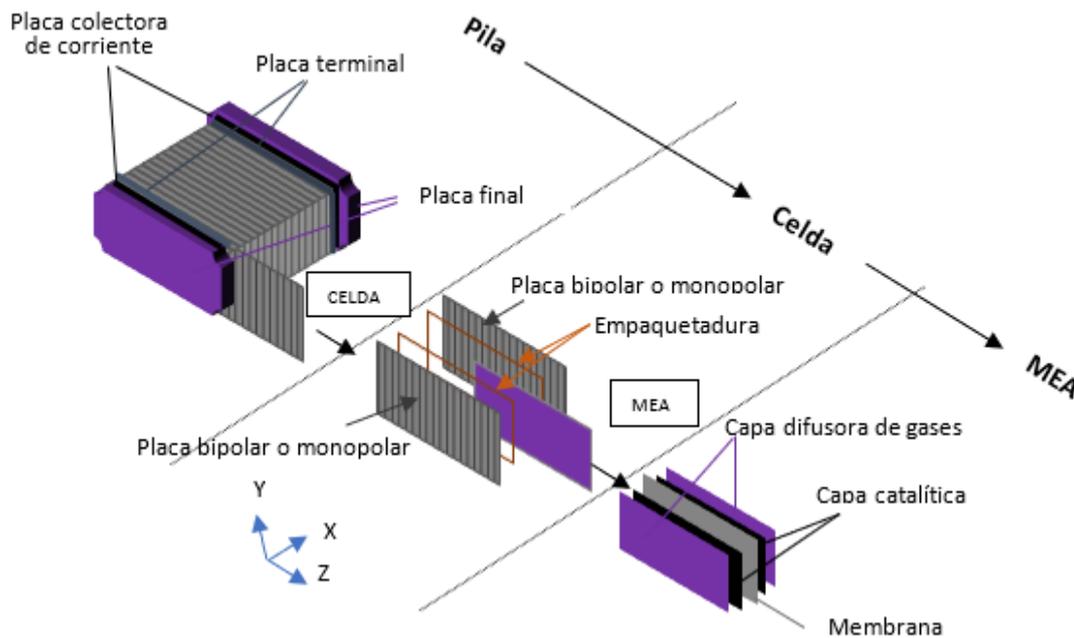


Figura 3.2 Descripción de los diferentes componentes de la pila.

Los componentes de la pila PEMFC desde adentro hacia afuera son:

- Una MEA (Membrana-Electrodo Ensamblado) compuesta de:
 - Una membrana de intercambio protónico (PEM)
 - Dos capas catalíticas, una en el ánodo (CLa) y otra en el cátodo (CLc)
 - Dos capas difusoras de gases, en el ánodo (GDLa) y en el cátodo (GDLc)
- Una celda compuesta de:
 - Una MEA
 - Dos sellos-juntas o empaquetaduras.
 - Dos placas de distribución de gases. Una en el ánodo con un canal de flujo de gases para el hidrógeno (GFCa) y otra en el cátodo con un canal de flujo de gases para el oxígeno (GFCc).
- Una pila compuesta de:
 - Un conjunto de celdas.

- Dos placas terminales que son monopolares, una en el ánodo (EPa) y otra en el cátodo (EPc) ubicadas en cada extremo de la pila.
- Dos placas colectoras de corriente de las celdas.
- Dos placas finales o placas de cierre que permiten el ensamblado de la pila.

Placas difusoras de gases

Las placas pueden ser bipolares (BPa, BPc) o monopolares. Las placas monopolares alimentan del gas en cuestión a dos electrodos a la vez y ambos canales GFCa y GFCc están totalmente abiertos.

Por su parte, las placas bipolares tienen ambos canales diferentes, son cerrados y no permiten el paso de gases de un electrodo al otro, circulando el combustible por un lado y el oxidante por el otro; separando a los electrodos con diferente polaridad.

Las placas bipolares son construidas de grafito, con elevada conductividad eléctrica y térmica, impermeables, simétricas, diseñadas con canales para el flujo de los gases y que [56]:

- Alimentan a los electrodos de los gases reactantes.
- Remueven el calor, el agua y los reactantes no utilizados
- Actúan como colectoras de corriente, mediante contacto eléctrico con el electrodo
- Actúan como separadoras entre celdas, para construir la pila

La cara de la placa bipolar que da a la capa difusora tiene los canales que transportan el gas por toda la superficie de la GDL correspondiente.

Indistintamente en el documento se utilizará canales de difusión de gases o placas de distribución de gases.

Capas difusoras de gas (GDLa, GDLc)

Es una capa porosa construida de papel carbón (buen conductor eléctrico), recubierta de teflón (PTFE) para evitar que sus poros se inunden y que (figura 3.3) [56]:

- Asegura una difusión homogénea de los reactantes en la capa catalítica
- Transporta los electrones desde CLa a BPa y desde BPc a CLc
- Mantiene hidratada la membrana.

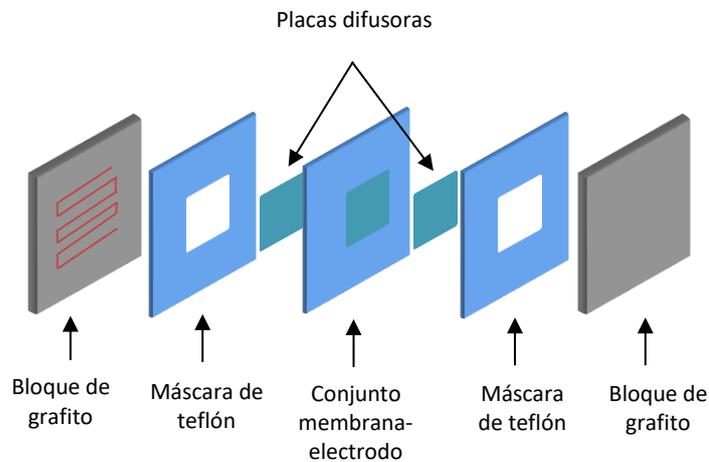


Figura 3.3 Capa Difusora

Membrana de intercambio protónico (PEM)

En lo que respecta a la transferencia protónica [57-68] —importante en los sistemas químicos, biológicos y atmosféricos—, se están utilizando dos tipos de membranas:

- La membrana de Dow, por sus características de retención de agua y conductividad, ha solucionado los problemas técnicos de las PEMFC, de deshidratación e inundación (resiste la presión diferencial ánodo-cátodo) de la membrana y de las pérdidas óhmicas y de activación; haciendo que los esfuerzos de la investigación se centre en bajar los costos de fabricación, logrando avances significativos al utilizar menos platino en los catalizadores y sustituir las placas de flujo de acero inoxidable por placas de flujo bipolares de grafito [65-68]. Según el Departamento de Energía de los EE. UU (DOE), el costo de la energía de los sistemas FC ha disminuido desde los 275 USD/kW en 2002 a 43 USD/kW en 2018 y estiman que su precio se reduzca a 30/ kW en el 2030, para una producción superior a las 100000 (unidades). Al 2020 el costo era de \$50/kW.
- La PEM de Nafion® es la más popular, por cuanto es sencilla de fabricar y requiere de un bajo nivel de hidratación para operar adecuadamente [69], al ser tratada con polímeros hidrofílicos (alcohol polivinil, como ejemplo) en la GDLc [70].

3.5. RESUMEN DEL CAPÍTULO

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten los reactivos químicos en energía eléctrica, lo que representa una tecnología de generación de energía con un menor impacto ambiental y ofrece importantes ventajas sobre otros sistemas de generación de energía actuales.

su cero toxicidad, baja contaminación por ruido y alta escalabilidad permiten seleccionar a la celda de combustible, al comparárselas con las baterías y las máquinas de vapor. Sin embargo, para contrarrestar

sus desventajas (costo, durabilidad, rendimiento y estabilidad) es necesario un trabajo en equipo de los gobiernos, la academia y la industria.

Los documentos de investigación y las ventas a nivel mundial (97%) llevan a seleccionar a la PEMFC para la realización de este trabajo de investigación, por lo que finalmente, se analizan los elementos físicos que la componen.

4. MODELOS FC (E3)

Este capítulo contribuye al objetivo de reducir el calentamiento global al proponer un novel modelo para analizar los diferentes modelos de las pilas de combustible, considerando el importante papel que desempeñan en la producción descentralizada de energía, altamente eficiente y respetuosa con el medio ambiente.

Para realizar el análisis de los modelos de la FC:

- Se consideran los conceptos básicos sobre sistemas (anexo A), modelos (anexo B) y ecuaciones diferenciales parciales (anexo C)
- Se propone una clasificación de las PEMFC, acorde a la revisión del estado del arte.
- Se proponen las ecuaciones que soportan el modelo.
- Se propone un novel modelo bajo tres visiones: estratégica, productiva y de apoyo.

4.1. MODELOS DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE PEMFC

Para comprender el funcionamiento de la PEMFC es necesario medir algunas variables, lo que en algunos casos es difícil por la naturaleza física del sistema [71], por lo que los modelos y la simulación juegan un papel importante, debiendo recordarse que el grado de complejidad y de detalles de un modelo, es función de lo que se desea comprender [72].

Una única celda de combustible proporciona aproximadamente un voltio a su carga máxima. En ausencia de carga, la corriente que circula por la pila es 0 y el voltaje de circuito abierto es el voltaje máximo de la celda. Para la PEMFC, a plena carga genera 0.7 voltios y sin carga 1.23 V (sección 6.3). Para producir mayores voltajes las celdas de combustible son apiladas en serie formando un bloque denominado pila o stack. Una clasificación de los modelos de la celda de combustible tipo PEM, es el siguiente:

4.1.1. Clasificación sistémica

Esta clasificación se refiere al nivel con que se ha analizado la PEMFC:

Modelo a nivel de la celda: Considera a la celda como una entidad autónoma y a sus componentes internos; esto es, membrana, electrodos, canales de los fluidos; etc.

Modelo a nivel de la pila: Considera a la pila como una entidad autónoma y a las celdas como sus componentes internos.

Modelo a nivel de sistema: Considera a cada elemento como subsistemas que se relacionan entre sí, como por ejemplo los subsistemas pila de combustible, suministro de gases, humectación de reactivos, enfriamiento y carga.

Tabla 4.1: Modelos de celdas de combustible PEM

Clasificación sistémica	<ul style="list-style-type: none"> • Modelos a nivel de celda • Modelos a nivel de pila • Modelos a nivel de sistema
Clasificación estructural	<ul style="list-style-type: none"> • Modelos analíticos • Modelos semi-empíricos • Modelos mecanicistas
Clasificación dimensional	<ul style="list-style-type: none"> • Modelos OD • Modelos 1D • Modelos 2D • Modelos 3D
Clasificación térmica	<ul style="list-style-type: none"> • Modelos isotérmicos • Modelos no-isotérmicos
Clasificación de estado	<ul style="list-style-type: none"> • Estacionario • Dinámicos <ul style="list-style-type: none"> ➢ Modelos mecanicistas ➢ Modelos de circuito equivalente ➢ Modelos de caja negra

4.1.2. Clasificación estructural

Modelos analíticos: Son modelos teóricos detallados y complejos que se basan en ecuaciones diferenciales parciales en espacio-tiempo de electroquímica, termodinámica, mecánica de fluidos; con un alto nivel de detalles, puesto que requieren del conocimiento de parámetros de difícil obtención, tales como: niveles de humedad en la membrana, coeficientes de transferencia de los gases, espesura de la capa del catalizador [55].

Modelos semi-empíricos: Los modelos semi-empíricos combinan datos experimentales (por ejemplo, curvas de respuesta eléctrica) con ecuaciones paramétricas, ajustadas por comparación entre celdas y variables físicas tales como presión y temperatura. Son fáciles de obtener y pueden ser utilizados para modelar el funcionamiento de las celdas, en aplicaciones de ingeniería, como: electrónica portátil, generación de energía distribuida, aplicaciones vehiculares.

Modelos mecanicistas: Son modelos teóricos que usan dinámica de fluido computacional (CFD)¹⁰ y son utilizados para analizar:

- Paso a paso los cambios en las variables de operación
- Condiciones de arranque y apagado
- Varios flujos cuando la celda está operando
- Condiciones óptimas de la respuesta en el tiempo a las demandas de carga.

4.1.3. Clasificación dimensional

A medida que se sube de nivel dimensional en los modelos, se logra una mejor descripción de los fenómenos que ocurren en una celda.

Modelos 0D: También llamados lumped, se los utiliza para describir el sistema como un modelo simplificado y sencillo, gracias a una abstracción de la complejidad de las leyes físicas-matemáticas de la PEMFC, y a elementos discretos agrupados. Por ejemplo, la pila puede ser modelada por un circuito eléctrico compuesto de elementos discretos como fuentes de voltaje, resistencias y capacitores.

Modelos 1D: Se los utiliza para comprender la dinámica del sistema y sus componentes, el transporte de masa en la celda.

Modelos 2D: Se los utiliza para comprender el transporte del agua en la celda

Modelos 3D: Se los utiliza para comprender los campos de flujo en una celda, la distribución espacial de la densidad de corriente.

Modelos 4D: Se los utiliza para comprender la respuesta transitoria del voltaje de la pila.

4.1.4. Clasificación térmica

Esta clasificación responde al comportamiento de la temperatura de la celda en función del tiempo, siendo importante el análisis térmico porque un aumento de temperatura deshidrata la membrana [73].

Modelos isotérmicos: Consideran que la temperatura de la celda es constante en el tiempo.

Modelos no- isotérmicos: Consideran que la temperatura de la celda varía en función del tiempo, aumentando, ya sea por conducción eléctrica (efecto Joule) o por el calor generado en la reacción electroquímica.

4.1.5. Clasificación de estado

Esta clasificación responde a la dependencia temporal de las variables de la celda.

¹⁰ CFD: Computational fluid dynamics

Modelos estacionarios: O modelos de estado estable, las variables no dependen del tiempo. Son usados en los laboratorios para el diseño de celdas/pilas, puesto que la simulacion involucra puntos especificos de operacion. Permiten determinar el tamaño de los componentes, la cantidad de materiales, parámetros; etc. [72].

Modelos dinámicos: En estos modelos, las variables dependen del tiempo y pueden ser sub-clasificados en [55]:

Modelos mecanicistas: Comprenden relaciones fisico-quimicas complejas entre las variables.

Modelos de circuito equivalente: Representan la respuesta electrica de la celda en estado estable y transitorio. Un ejemplo podria ser un circuito electrónico

Modelos de caja negra: Describen a la celda en diagrama de bloques a traves de una función de transferencia, obtenida de un sistema de ecuaciones simplificado con dinámicas ficticias, en ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO). Una vez obtenido el sistema EDO, el sistema puede resolverse graficamente, mediante integracion numérica con simuladores [55].

4.2. REVISIÓN DEL ESTADO DE ARTE DE LOS MODELOS DE LA PEMFC

Partiendo de una visión integral, se realiza una revisión de los modelos que analizan el funcionamiento tanto de la celda de combustible como de la pila (tabla 4.2); esto es, el diseño de sus canales de flujo para los gases, la estructura de las capas de difusión de gases, las membranas, la gestion tanto del agua como del calor, la densidad de corriente eléctrica obtenida, el ensamblaje.

Los modelos pueden estar detallados a nivel de celda, de pila o de sistema, clasificados estructuralmente en analiticos, semi-empiricos, mecanicistas, de 0D, 1D, 2D, 3D; isotermicos, no-isotermicos o en estado estacionario o dinamico; cada uno de ellos con su respectiva respuesta, en función de sus condiciones y del proposito para el cual fue propuesto. Es importante recordar que cuando la dimensionalidad no es considerada (0D), normalmente los efectos de la temperatura y del agua no son considerados y viceversa [74].

- Modelo de balance de materia y energía, orientado a la optimización y control de la PEM, que incluye el análisis de ecuaciones teóricas y semi-empíricas de electroquímica. Para el modelado se utilizó el entorno GPROMS [75].
 - Modelo de envejecimiento que basado en la tecnología de pronóstico y administración de la salud (PHM), permite tomar decisiones para mejorar la vida útil de la celda. Este modelo a su vez, utiliza un modelo físico basado en las leyes de Butler-Volmer donde el voltaje es función de la densidad de corriente y de los parámetros físicos de la celda [76].
 - Modelo virtual para simular el funcionamiento de una PEM, usando tecnología de computación paralela y la herramienta de simulación en tiempo real RT-LAB MATLAB/SIMULINK [77,78].
 - Modelo de circuitos equivalentes, existiendo modelos de circuitos eléctricos, de transferencia de carga y de circuitos electrónicos [79-83].

Algunos de los modelos matemáticos han sido resueltos por métodos numéricos [84-94], otros utilizando herramientas estadísticas [95-96], programación orientada a objetos [55], redes neurales [41, 97-99]. Otros modelos que se han utilizado son por ejemplo:

Tabla 4.2 Revisión de modelos de celda de combustible

Año	Proceso	Autor	Clasificación de modelos FC/Pila				
			Sistémica	Estructural	Dimensional	Térmica	Estado
2017	Transp. de reactantes	Maia [100]	Celda	Mecanicista	3D	Iso-no isotérmico	Estacionario
2017	Transp. de reactantes	Lindstrom [101]	Sistema	Analítico	1D	Isotérmico	estacionario
2016	Transp. de reactantes	Suresh [102]	Celda	Analítico	3D	Isotérmico	Dinámico
2016	Transp. de reactantes	Rashapov [103]	Celda	Analítico	2D	Isotérmico	Estacionario
2014	Transp. de reactantes	Hasmady [104]	Celda	Analítico	3D	Isotérmico	Estacionario
2014	Transp. de reactantes	Krastev [105]	Celda	Analítico	3D	Isotérmico	Dinámico
2014	Transp. de reactantes	Molaeimanesh [106]	Celda	Analítico	2D	Isotérmico	Estacionario
2016	Transporte de carga	Gücin [107]	Celda	Semi-empírico	0D	Isotérmico	Estacionario
2015	Transporte de carga	Noiying [82]	Celda	Analítico	0D	Isotérmico	Estacionario
2014	Transporte de carga	San Martín [108]	Celda	Analítico	0D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2017	Remoción de productos	Xu [109]	Celda	Analítico	1,2,3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2016	Remoción de productos	Lee [110]	Celda	Analítico	3D	No-isotérmico	Dinámico
2016	Remoción de productos	Kim [111]	Celda	Empírico	3D	Isotérmico	Estacionario
2016	Remoción de productos	Jarauta [112]	Celda	Analítico	2D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2015	Remoción de productos	Benetti [113]	Celda	Semi-empírico	3D	No-isotérmico	Dinámico
2014	Remoción de productos	Qin [114]	Celda	Mecanicista	3D	Isotérmico	Dinámico
2013	Remoción de productos	Tiss [115]	Celda	Analítico	3D	No-isotérmico	Dinámico
2012	Remoción de productos	Shakhshir [116]	Celda	Analítico	3D	No-isotérmico	Dinámico
2014	Arranque en frío	Wan [117]	Pila	Analítico	1D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2010	Arranque en frío	Wang [118]	Celda	Analítico	nD	Iso-no isotérmico	Dinámico
2009	Arranque en frío	Jiao [119]	Celda	Analítico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2019	Respuesta a transientes	Andronie [120]	Sistema	Semi-empírico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2018	Respuesta a transientes	Omeiri [121]	Celda	Analítico	3D	Isotérmico	Dinámico
2018	Respuesta a transientes	Balogun [122]	Celda	Semi-empírico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2018	Respuesta a transientes	Kracher [123]	Pila	Empírico	n-D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2017	Respuesta a transientes	Yan [124]	Celda	Semi-empírico	3D	Isotérmico	Dinámico
2017	Respuesta a transientes	Ferreira [125]	Celda	Analítico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2016	Respuesta a transientes	Goshtasbi [126]	Celda	Analítico	2D	Isotérmico	Dinámico
2016	Respuesta a transientes	Headley [127]	Sistema	Analítico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2018	Funcionamiento	Kui [77]	Pila	Analítico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2016	Funcionamiento	Saleh [71]	Pila	Analítico	0D	Iso-no isotérmico	Estacionario
2016	Funcionamiento	Abdin [72]	Celda	Analítico	1D	Iso-no isotérmico	Estacionario
2016	Funcionamiento	Azri [73]	Celda	Analítico	0D	Iso-no isotérmico	Estacionario
2016	Funcionamiento	Khazae [94]	Celda	Semi-empírico	3D	No-isotérmico	Estacionario
2016	Funcionamiento	Bouras [128]	Celda	Analítico	3D	Isotérmico	Dinámico
2016	Funcionamiento	Alshorman [129]	Celda	Analítico	3D	Isotérmico	Dinámico
2015	Funcionamiento	Rezazadeh [130]	Celda	Semi-empírico	3D	No-isotérmico	Dinámico
2015	Funcionamiento	Crăciunescu [95]	Pila	Semi-empírico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2015	Funcionamiento	Cheng [96]	Celda	Analítico	nD	Iso-no isotérmico	Dinámico
2014	Funcionamiento	Sedighzadeh [41]	Pila	Analítico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2014	Funcionamiento	Santis [131]	Pila	Semi-empírico	3D	Isotérmico	Dinámico
2014	Funcionamiento	Dehsara [132]	Celda	Semi-empírico	3D	Isotérmico	Estacionario
2013	Funcionamiento	Song [85]	Pila	Analítico	2D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2013	Funcionamiento	Ziogou [74]	Pila	Analítico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2011	Funcionamiento	Ziogou [75]	Pila	Semi-empírico	0D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2008	Funcionamiento	Rubio [55]	Pila	Analítico	1D	Isotérmico	Dinámico
2018	Optimización	Rubio [2]	Pila	Analítico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2018	Optimización	Agila [133]	Pila	Semi-empírico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2015	Optimización	Agila [134]	Pila	Semi-empírico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2015	Optimización	Franco [135]	Pila	Analítico	1D	No-isotérmico	Estacionario
2013	Optimización	Agila [24]	Pila	Semi-empírico	3D	Iso-no isotérmico	Dinámico
2015	Ensamblado	Iijima [136]	Pila	Semi-empírico	3D	No-isotérmico	Dinámico
2014	Ensamblado	Carral [137]	Pila	Analítico	3D	Isotérmico	Dinámico

4.3. ECUACIONES FUNDAMENTALES UTILIZADAS EN EL MODELO

Las ecuaciones fundamentales para desarrollo del modelo de este trabajo investigativo son:

4.3.1. Ecuación general de la conservación

El primer principio para modelar continuamente el fenómeno del transporte de los reactantes es el **principio de la conservación**. Muchas de las cantidades presentes en un proceso de transporte, como masa, cantidad de movimiento, energía, se conservan, se mueven de un lugar a otro sin que se creen o se destruyan, excepto por alguna reacción o fuente de calor.

El movimiento de una partícula en un fluido o también llamado fenómeno del transporte está dado por las ecuaciones de Navier-Stokes, cuyo análisis matemático se origina en las ecuaciones de conservación e incluye las leyes de [138-143]:

- Conservación de la masa
- Conservación de la cantidad de movimiento
- Conservación de la energía

Forma integral de la ecuación general de la conservación

Teorema 4.1 (teorema de Gauss). Si V es un sólido en \mathbb{R}^3 , limitado por una superficie orientable S , \mathbf{n} el normal exterior a S , y \mathbf{J} un campo vectorial de clase $C^1(V)$, entonces:

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV = - \oint_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS \quad (4.1)$$

El teorema de Gauss relaciona el flujo de un campo vectorial a través de una superficie cerrada con la integral de su divergencia en el volumen delimitado por dicha superficie¹¹. Intuitivamente indica que la suma de todas las fuentes menos la suma de todos los sumideros es igual al flujo neto de salida de una región.

Definición 4.1 (Flujo). Si V es un sólido en \mathbb{R}^3 , limitado por una superficie orientable S , \mathbf{n} el normal exterior a S y \mathbf{J} un campo vectorial de clase $C^1(V)$, entonces el flujo Φ viene dado por:

$$\Phi = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV = - \oint_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS = - \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} \quad (4.2)$$

En física, El flujo -que puede ser cantidad de agua, cantidad de carga; etc.- es el número de líneas de fuerza que atraviesan la superficie. La superficie se divide en pequeños planos dS que pueden representarse por vectores $d\mathbf{S}$ ($d\mathbf{S}=\mathbf{n}dS$), cuya magnitud es el área del plano, la dirección es perpendicular a la superficie y el sentido es hacia afuera. El componente [normal] del flujo es $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}$ y el signo menos indica que si se suman todos los flujos que salen de la superficie S , $-\oint_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS$ es el flujo neto que ingresa al volumen V .

Para poder aplicar el teorema de Gauss (o teorema de la divergencia) al problema del transporte de reactantes, se definen las siguientes variables:

¹¹ Desde el punto de vista matemático es paralelo al teorema de Green y un caso particular del teorema de Stokes.

$b(x, y, z, t)$: Variable que indica la concentración de una cantidad (número de cargas, número de especies; etc.), en un volumen determinado.

$$\mathbf{b}(x, y, z, t) :: \frac{\#}{\text{Volumen}} \quad (4.3)$$

$\mathbf{J}(x, y, z, t)$: Variable que indica cómo evoluciona en el tiempo la densidad de flujo de la cantidad analizada. Esto es, la frecuencia con que “las especies” cruzan el área de un cierto plano.

$$\mathbf{J}(x, y, z, t) :: \frac{\#}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}} \quad (4.4)$$

$B_V(x, y, z, t)$: Variable que indica la tasa de producción de la variable b ; esto es, la tasa de creación o destrucción de partículas por una reacción o por alguna fuente de calor.

$$B_V(x, t) :: \frac{\#}{\text{Volumen} \cdot \text{tiempo}} \quad (4.5)$$

Y así, si se asume un volumen V delimitada por una superficie S , los tres elementos conforman la ley general de la conservación en su forma integral; esto es:

$$\frac{d}{dt} \left[\int_V b dV \right] = - \oint_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS + \int_V B_V dV \quad (4.6)$$

Lo que la ecuación nos dice es:

La cantidad total $\frac{d}{dt} \left[\int_V b dV \right]$ que se encuentra al interior de V y que cambia con el tiempo, es igual a la suma de un flujo neto $- \oint_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS$ que ingresa al volumen V a través de la superficie S que lo limita y de la cantidad total $\int_V B_V dV$ producida al interior del volumen de V , a una tasa de producción B_V .

Forma diferencial de la ecuación general de la conservación

Para escribir la ecuación integral de la ecuación general de la conservación, se utiliza el teorema de la divergencia:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_V b dV \right] = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV + \int_V B_V dV \quad (4.7)$$

$$\int_V \left(\frac{\partial b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} - B_V \right) dV = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} - B_V = 0 \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = B_V \quad (4.10)$$

4.3.2. Ecuación general de flujos

De la ecuación:

$$-\oint_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS = -\oint_S \mathbf{f}_s(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t, \mathbf{n}) dS \quad (4.11)$$

Se deduce que existe una relación entre \mathbf{J} y $\mathbf{f}_s(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t, \mathbf{n})$.

Al estudiar los procesos de transporte **experimentalmente**, se observa que:

$$\mathbf{J}_i = \sum_k M_{ik} \mathbf{F}_k \quad (4.12)$$

Y es la ecuación empírica generalizada que gobierna el transporte de una variable física (masa, carga, calor; etc.) [124] en donde:

\mathbf{J}_i : flujo de la especie i
 \mathbf{F}_k : fuerzas que actúan sobre i
 M_{ik} : coeficientes de acoplamiento entre \mathbf{J}_i y \mathbf{F}_k

M_{ik} es una propiedad tanto de la especie en movimiento como del material en el que la especie se está moviendo y, por lo tanto, es la habilidad de una especie en movimiento para responder a las fuerzas que actúan sobre ella.

Las fuerzas vienen representadas por un gradiente:

∇T (Gradiente de temperatura) : Representa a las “fuerzas calóricas”.
 ∇P (Gradiente de presión) : Representa a las fuerzas mecánicas.
 $\nabla \mu_i$ (Gradiente químico) : Representa a las fuerzas químicas.
 $\nabla \varphi$ (Gradiente eléctrico) : Representa a las fuerzas eléctricas.
 $\nabla \tilde{\mu}_i$ (Gradiente electroquímico) : Representa a las fuerzas electroquímicas.

4.4. NOVEL MODELO A NIVEL DE SISTEMA

Con el objetivo de optimizar el funcionamiento de una pila PEMFC, se requiere comprender su funcionamiento y para ello, es necesario desarrollar un modelo con sus objetivos, alcances y restricciones, que la represente como un sistema, lo más cercano posible a la realidad. La figura 1 describe el modelo que se ha desarrollado, a partir de:

- Una revisión global y detallada de los conceptos relacionados a la pila de combustible
- Conceptos básicos de: sistemas, modelos, ecuaciones diferenciales parciales (EDP).
- Modelos de la PEMFC
- Ecuación general de la conservación

Este modelo comprende:

4.4.1. Nivel 1. Una visión estratégica de la celda de combustible

Un análisis a nivel estratégico para tener una visión global, identificándose tres procesos que giran alrededor de la pila de combustible (E1-E3).

- **Energía Sustentable (E1):** que describe los grandes problemas de la sociedad, la academia y las ciencias de la ingeniería para garantizar la sustentabilidad de nuestro planeta. plantea los escenarios futuros de la situación energética y la visión de una economía basada en el hidrogeno [1-45].
- **Celda de Combustible (E2):** que presenta una idea de los principios químicos de la celda de combustible, su ciclo de vida y porqué se selecciona a la PEMFC; planteando la necesidad de un trabajo en equipo de los gobiernos, la academia y la industria, que permita avanzar en su desarrollo, pues cubre varias ciencias interrelacionadas como electroquímica, termodinámica, ingeniería económica, ingeniería de los materiales, ingeniería eléctrica [46-70].
- **Modelos FC (E3):** Analiza algunos conceptos básicos sobre sistemas, modelos, EDP. Agrupa los diferentes modelos desarrollados para la PEMFC, plantea la ecuación general de la conservación, tanto en su forma integral como en su forma diferencial y, a partir de todo lo mencionado, propone un novel modelo para las FC [71-144].

4.4.2. Nivel 2. Una visión productiva de la celda de combustible

Nivel operativo que analiza a detalle el funcionamiento de la pila de combustible e identifica seis procesos con el objetivo de optimizarla (P1-P6).

- **Transporte de reactantes (P1):** Tanto el hidrógeno como el aire son introducidos por los canales interiores de la BPa y de la BPC respectivamente, hasta llegar a la MEA para difundirse por las capas de difusión; por ello, se analiza el *transporte de reactantes a través de los canales de flujo de gases (P1.1) y de las capas difusoras de gases (P1.2)*.
- **Reacción electroquímica (P2):** La fuerza fundamental de una reacción electroquímica es la reacción química que se produce cuando el material de los electrodos reacciona con otros. Hay dos tipos de reacciones electroquímicas; la llamada anódica porque libera electrones, en este caso, los electrones del hidrógeno que llega de la capa difusora de gases y la llamada catódica porque recibe electrones, en este caso, los electrones que a través de un circuito externo llegan al cátodo.
- **Transporte de carga (P3):** Los iones ($4H^+$) y los electrones ($4e^-$) que se producen de la reacción electroquímica en el ánodo, son transportados al cátodo mediante dos caminos totalmente diferentes: los iones a través del electrolito (P3.1) y los electrones a través de una carga (P3.2) conectada entre las placas colectoras del ánodo y del cátodo.
- **Remoción de otros productos (P4):** Comprende la remoción del calor (P4.1) y la remoción del agua (P4.2) de la celda de combustible, para lo cual se suelen utilizar placas, tanto para enfriar como para encausar el agua. Se debe tener en cuenta que podrían existir otros productos que se generen, tales como carbono, nitrógeno..., puesto que lo que ingresa no es O_2 sino aire. Para el análisis de esta etapa se requiere principalmente de conceptos relacionados a fuerzas mecánicas

(proceso de convección); esto es, dinámica de fluidos. El arranque en frío se lo analiza como parte de la gestión de calor de la PEMFC.

- **Respuesta a los transientes (P5):** En la práctica, la PEMFC experimenta procesos de arranque, apagado y frecuentes cambios de carga, por lo que su respuesta a transientes es importante particularmente en función de la gestión del calor y del agua.
- **Funcionamiento, optimización y ensamblado de la pila (P6):** se analiza el funcionamiento de la pila desde un punto de vista integral, analizándolo por métodos numéricos [145-156] y por otros métodos tales como diseño de experimentos, modelos orientados a objetos, redes neurales. Buscando optimizar el funcionamiento de la pila como un sistema, considerando como variable de salida la densidad de potencia, se han mejorado geometrías, se han seleccionado nuevos materiales y se han utilizado metodologías como control por lógica difusa, diseño de parámetros, control de sistemas no lineales, controladores de orden complejo fraccional, redes neurales [157-168].

Para el ensamblado de la pila, se ha realizado un análisis de los sistemas colectores de corriente y de los platos bipolares [169,170], de la selección de materiales/aditivos [171-173] y del mejoramiento de los canales para obtener una mejor distribución de los campos de flujo de fluidos [174-177].

4.4.3. Nivel 3. Una visión de apoyo a la celda de combustible

Nivel operativo que analiza a detalle, los procesos que apoyan el funcionamiento adecuado de la pila (A1-A2).

- **Sistemas de potencia (A1):** se analiza el acondicionamiento y gestión de la potencia de la pila, que incluye los convertidores DC/DC y DC/AC, tipos de filtros, ciclos de vida de los equipos que operan con hidrógeno, tecnologías para la conversión de energía solar [178-185].
- **Diagnóstico y detección de fallas(A2):** Para el diagnóstico y detección de fallas, existen las metodologías basadas en modelos y las que no se basan en modelos. Las basadas en modelos requieren el conocimiento interno de la celda para aproximarla de forma cuantitativa a partir de ecuaciones diferenciales, o en forma cualitativa a partir de experimentos, generándose por ejemplo modelos eléctricos-electrónicos. Las basadas en no-modelos requieren una gran cantidad de datos para poder realizar el diagnóstico de fallas mediante inteligencia artificial, métodos estadísticos o procesamiento de señales [186-193].

4.5. RESUMEN DEL CAPÍTULO

Este capítulo proporciona una revisión exhaustiva del modelado y la simulación de las celdas de combustible PEM y sus modelos descriptivos que son inherentemente multiescalares y físicos. Para la resolución del modelo matemático, necesariamente se requerirán métodos numéricos altamente adaptativos y, en este sentido, el modelo propuesto puede ser muy beneficioso para perfeccionar la visión general, el modelado y la simulación de los sistemas PEMFC.

El capítulo describe, desde una perspectiva estratégica, cada uno de los procesos involucrados en la operación del PEMFC. Del análisis realizado se derivan las siguientes conclusiones principales:

- El modelo propuesto a nivel de sistema permite clasificar los procesos en estratégicos, productivos y de soporte y ubicarlos en los niveles: economía de hidrógeno, pila de combustible y aplicaciones.
- El modelo incorpora la clasificación sistémica a nivel de celda, nivel de pila y nivel de sistema.
- El modelo permite clasificar y organizar la información por procesos, dando pautas sobre cómo mantener los procesos bajo control, de acuerdo con sus variables de estado; proponer objetivos y determinar las ecuaciones que describen los procesos necesarios para la gestión y operación de la pila.

Algunos de los modelos matemáticos han sido resueltos por métodos numéricos, otros usando programación orientada a objetos, modelo de balance de materiales y energía con gPROMS, herramientas estadísticas, redes neuronales, lógica difusa, modelo de envejecimiento basado en tecnología de gestión y predicción de salud (PHM), modelos virtuales utilizando tecnología de computación paralela y herramienta de simulación en tiempo real.

PARTE II

UNA VISIÓN PRODUCTIVA DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

5. TRANSPORTE DE REACTANTES(P1)

Continuando con el análisis del transporte de reactantes y recordando lo indicado en la sección 3.4.2 (Una visión productiva de la celda de combustible):

Tanto el hidrógeno como el aire son introducidos por los canales interiores de la BPa y de la BPC respectivamente, hasta llegar a la MEA para difundirse por las capas de difusión; por ello, se analiza el transporte de reactantes a través de los canales de flujo de gases (P1.1) y de las capas difusoras de gases (P1.2).

Este capítulo analiza el transporte del hidrogeno y del oxígeno mediante:

- El transporte de reactantes a través del canal de flujo de gases (p1.1)
- El transporte de reactantes a través de las capas difusoras de gases (p1.2)

5.1 TRANSPORTE DE REACTANTES A TRAVÉS DEL CANAL DE FLUJO DE GASES (P1.1)

Los canales de difusión de los gases son construidos normalmente de grafito no poroso, y poseen las siguientes características:

- Adecuada canalización para permitir el paso de los reactantes desde los conductos hasta los electrodos y para evacuar el agua de la celda.
- Químicamente estables porque están en contacto con hidrógeno y oxígeno.
- Alta conductividad eléctrica para permitir que varias celdas se conecten eléctricamente en serie y formen una pila.
- Alta resistencia mecánica.
- Alta conductividad térmica, para evacuar el calor de la celda.
- Delgados y ligeros para minimizar el volumen y el peso, respectivamente.

Puesto que el transporte de los gases está relacionado a la geometría de los canales, la misma que está en la escala de los mm o cm, para el análisis del transporte de masa (o especies no cargadas) se requiere principalmente de conceptos relacionados a:

- Transporte de masa bajo la acción de fuerzas mecánicas (proceso de convección); esto es, dinámica de fluidos [82,195].

Y, en consecuencia, si se habla de dinámica de fluidos, significa que el transporte de reactantes a través del canal de flujo de gases es una aplicación del teorema de conservación al proceso de flujo de fluidos y esto permite a su vez:

- Definir el movimiento de una partícula en un fluido mediante las ecuaciones de **Navier-Stokes** [138-153].

5.1.1. El flujo de fluidos y su clasificación

Un fluido es una sustancia que se deforma continuamente al ser sometida a un esfuerzo cortante (esfuerzo tangencial). Está compuesto de moléculas en movimiento, que podrían ser consideradas como un todo –como un flujo continuo–, para la mayoría de las aplicaciones de ingeniería, siempre y cuando la longitud más pequeña del problema no sea del mismo orden que el de las moléculas (10^{-7} m aproximadamente)¹².

Matemáticamente el problema puede ser descrito observando que un fluido se mueve siguiendo una “línea de corriente” y utilizando:

1. **Método de Lagrange:** si se considera a las líneas de corriente como un conjunto de partículas que se mueven siguiendo dichas líneas.
2. **Método de Euler:** si se considera a las líneas de corriente como un conjunto de puntos en el espacio, descritos completamente por las variables de velocidad (v), presión (p), densidad (ρ_f), caudal (Q); esto es:

$$v = v(x, y, z, t) \quad (5.1a)$$

$$p = p(x, y, z, t) \quad (5.1b)$$

$$\rho_f = \rho_f(x, y, z, t) \quad (5.1c)$$

$$Q = Q(x, y, z, t) \quad (5.1d)$$

3. Estas variables pueden considerar que cada punto tiene un fluido de volumen dV .

Al movimiento de un fluido se lo denomina flujo, pudiéndose realizar la siguiente clasificación:

¹² La ciencia que estudia las leyes que rigen el movimiento de un fluido es la dinámica de fluidos

Tabla 5.1: Clasificación de los flujos de fluidos

Por sus propiedades	<ul style="list-style-type: none"> • Variando con respecto al tiempo: <ul style="list-style-type: none"> ➢ Estacionario (permanente) ➢ No estacionario (no permanente) • • Variando con respecto a su posición: <ul style="list-style-type: none"> ➢ Uniforme ➢ No uniforme
Por su viscosidad	<ul style="list-style-type: none"> • Ideal • Viscoso • Newtonianos • No newtonianos <ul style="list-style-type: none"> ➢ Independientes del tiempo ➢ Dependientes del tiempo
Por su densidad (o No. de Mach)	<ul style="list-style-type: none"> • Incompresible • Compresible
Por su dimensión	<ul style="list-style-type: none"> • Flujos 1D • Flujos 2D • Flujos 3D
Clasificación Irrotacional/Rotacional	<ul style="list-style-type: none"> • Irrotacional • Rotacional
Por su No. de Reynolds	<ul style="list-style-type: none"> • Laminar • En transición • Turbulento
Por el estado de la materia	<ul style="list-style-type: none"> • Líquido • Gas

Clasificación por sus propiedades

Flujo estacionario (o permanente): Cuando las propiedades del fluido y las condiciones del movimiento en cualquier punto **no** cambian con el tiempo:

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = 0 \quad \because \quad \frac{\partial p}{\partial t}, \frac{\partial \rho_f}{\partial t}, \frac{\partial Q}{\partial t} \dots = 0 \quad (5.2a)$$

Las coordenadas espaciales (x, y, z) se mantienen constantes.

Flujo no estacionario (o no permanente): Cuando las propiedades del fluido y las condiciones del movimiento en cualquier punto cambian con el tiempo:

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial p}{\partial t} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial \rho_f}{\partial t} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial Q}{\partial t} \neq 0 \quad \dots \quad (5.2b)$$

Las coordenadas espaciales (x, y, z) se mantienen constantes.

Flujo uniforme: Cuando las propiedades del fluido y las condiciones del movimiento, en un instante dado, **no** cambian con la posición:

$$\frac{\partial \nu}{\partial s} = 0 \quad \because \quad \frac{\partial p}{\partial s} = \frac{\partial \rho_f}{\partial s} = \frac{\partial Q}{\partial s} = \dots = 0 \quad (5.3a)$$

Donde $\vec{s} = (x, y, z)$ y la coordenada temporal (t) se mantienen constante.

Flujo no uniforme: Cuando las propiedades del fluido y las condiciones del movimiento, en un instante dado, cambian con la posición:

$$\frac{\partial \nu}{\partial s} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial p}{\partial s} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial \rho_f}{\partial s} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial Q}{\partial s} \neq 0 \quad \dots \quad (5.3b)$$

La coordenada temporal (t) se mantiene constante.

Clasificación por su viscosidad

La viscosidad mide la resistencia al flujo del fluido; esto es, a su deformación por un esfuerzo cortante. A escala microscópica, mide con qué facilidad las moléculas se deslizan entre sí cuando son impulsadas por una fuerza cortante. Informalmente, viscosidad es equivalente a “espeso”. El flujo de los fluidos, por su viscosidad se clasifican en:

Ideal: Si la viscosidad del fluido es cero. Estos fluidos no existen y se los llama ideales o perfectos, porque permiten simplificar los análisis.

Newtonianos: Si su viscosidad es constante en el tiempo. En estos fluidos, el esfuerzo cortante ($\overline{\tau}_{ij}$) es directamente proporcional a la rapidez de deformación (ϵ_{ij}). Ejemplos: agua, aire, gasolina, vino.

No-newtoniano: Su viscosidad varía con la temperatura y con la presión, pero no con la velocidad. En estos fluidos, el esfuerzo cortante no es directamente proporcional a la rapidez de deformación. Ejemplo: crema dental (fluye solo si se presiona el tubo; por debajo de dicho esfuerzo se comporta como un sólido y no fluye), la miel, los geles.

Los fluidos no-newtonianos se subclasifican a su vez en:

- Independiente del tiempo, si la viscosidad no depende del tiempo: plasma sanguíneo, látex, tintas, adhesivos; etc.
- Dependiente del tiempo, si la viscosidad depende del tiempo: petróleo, tintas para impresora, nylon; etc.

Clasificación por su densidad

Por su densidad, un fluido podría ser clasificado en:

Incompresible: Si su densidad es constante en el tiempo; considerándose que un gas es incompresible si:

- El número de Mach (M) < 0.3 .
- Las variaciones de temperatura son pequeñas.

Número Mach: es la medida adimensional dada por:

$$M = \frac{v}{v_s} \quad (5.4)$$

Dónde:

- v : Rapidez del fluido.
- v_s : Rapidez del sonido, en el mismo medio del fluido.

En términos generales, se puede decir que son comprensibles los gases de velocidades cercanas a las del sonido, en donde los fenómenos ondulatorios son apreciables. Ejemplo: el agua es un fluido incompresible, sin embargo, si circula por una tubería cuya válvula se cierra abruptamente, se convierten un fluido comprensible.

Clasificación dimensional

Según el número de coordenadas espaciales $\mathbf{x} = (x, y, z)$, necesarias para especificar el campo de velocidades.

Clasificación irrotacional/rotacional

Un flujo es irrotacional si [143]:

- No hay momento angular alrededor de algún punto.

Definición 4.1 (momento angular). Se denomina momento angular de una partícula material respecto a un punto O como el momento de su cantidad de movimiento, esto es, el producto vectorial de su vector de posición por su momento lineal:

$$\mathbf{L} = \mathbf{s} \times \mathbf{p} = \mathbf{s} \times (m\mathbf{v}) \quad (5.5)$$

Donde:

- \mathbf{L} : Momento angular o cinético del cuerpo [$\text{kg m}^2/\text{s}$]
- \mathbf{s} : Vector de posición del cuerpo respecto al punto O [m]
- \mathbf{p} : Cantidad de movimiento del cuerpo (o momento lineal) [Kg m/s]
- m : Masa del cuerpo [Kg]
- \mathbf{v} : Velocidad del cuerpo [m/s]

- Las líneas de flujo no rotan; lo que normalmente sucede en un flujo laminar. Si fuese turbulento, una rueda colocada en el flujo rotará alrededor de un punto que será su centro de masa.

Si no se cumple lo anterior, el flujo es rotacional.

Clasificación por su número de Reynolds

Laminar: las partículas fluidas se mueven según trayectorias paralelas, formando el conjunto de ellas capas o láminas.

Para canales rectangulares, si el número de Reynolds (Re):

- $Re \leq 500$: flujo laminar
- $500 < Re \leq 2000$: flujo en transición
- $Re > 2000$: flujo turbulento

Número de Reynolds: Es una medida adimensional que está determinado por la ecuación:

$$Re = \frac{\rho_f v D}{\eta} = \frac{v D}{\nu} \quad (\text{canales circulares}) \quad (5.6)$$

$$Re_h = \frac{\rho_f v D_h}{\eta} = \frac{v D_h}{\nu} \quad (\text{canales rectangulares}) \quad (5.7)$$

En donde:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_f} \quad ; \quad D_h = \frac{4A}{p_c} \quad (5.8)$$

- ρ_f : Densidad del fluido [Kg/m^3]
- v : Velocidad del fluido [m/s]
- D_h : Diámetro hidráulico [m]
- η : Viscosidad dinámica (viscosidad del fluido) [Kg/ms]

- ν : Viscosidad cinemática [m^2/s]
A : Sección transversal del canal [m^2]
 p_c : Perímetro del canal (mojado) [m]

Fluidos con baja velocidad o alta viscosidad, tienden a ser laminares.

Turbulento: las partículas fluidas se mueven de forma desordenada en todas las direcciones.

Clasificación por el estado de la materia

Por el estado de la materia, los fluidos pueden ser clasificados en líquidos y gases (o vapor).

5.1.2. Diseño de los campos de flujo

Referente a los diseños de campos de flujo, los más comunes —dados por la geometría de los canales — son:

Canales en serpentín

Los canales recorren la celda de un extremo a otro formando un serpentín, son confiables y fáciles de construir. Pueden ser de forma rectangular, elíptica y triangular, para mejorar la distribución de los reactantes. Permiten un suministro continuo del gas en los puntos de reacción y por las distancias que recorren, se producen caídas de presión, por lo que se necesita que el reactante sea suministrado en forma continua, en la cantidad adecuada y a través de otros canales en paralelo. Las dimensiones normales son de 1 mm de ancho, 1 mm de largo, 1.5 mm de profundidad.

Canales en paralelo

Son múltiples canales colocados paralelamente, para evitar las caídas de presión; pero que lamentablemente no permiten un continuo suministro de los gases.

Canales interdigitales

Canales que al no tener en el extremo una salida, su campo de flujo no es continuo y el gas a presión se ve forzado a atravesar la capa porosa de los electrodos. Adicionalmente, permite una mejor extracción del agua sobrante de la PEMFC.

Canales bio-inspirados

Consideran patrones existentes en la naturaleza, tales como las venas de las plantas y de las hojas [104, 195].

Considerando los tipos, formas y número de canales, se ha investigado la distribución adecuada de los reactivos y el rendimiento de la celda PEMFC, obteniéndose mejores resultados con los interdigitados y bio-inspirados [196-220].

5.1.3. Ecuación de conservación de la masa (convección)

La convección en este caso, se lo define como un proceso mediante el cual algunas partículas -por ejemplo, las moléculas de algunas especies químicas-, son transportadas bajo la acción de fuerzas mecánicas.

De la ecuación general de la conservación en su forma diferencial (ecuación 4.10), considerando que la **cantidad es la masa del fluido** y asumiendo que no hay producción de masa en V:

$$b(x, y, z, t) :: \frac{Masa}{Volumen} = \rho_f \quad (5.9a)$$

$$J(x, y, z, t) :: \frac{Masa}{Área \cdot Tiempo} = J_f \quad (5.9b)$$

$$B_v(x, y, z, t) = 0 \quad (5.9c)$$

$$\frac{J_f}{\rho_f} = \frac{\frac{Masa}{Área \cdot Tiempo}}{\frac{Masa}{Volumen}} = \frac{Volumen}{Área \cdot Tiempo} = \frac{Longitud}{Tiempo} = \boldsymbol{v} \quad (5.9d)$$

La ecuación general de la conservación para un flujo de fluidos, llamada también ecuación de conservación de la masa o ecuación de continuidad es:

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \boldsymbol{v}) = 0 \quad (5.10)$$

Dónde:

ρ_f : Densidad del fluido

\boldsymbol{v} : Velocidad del fluido en un punto (x, y, z) del espacio, en un instante t.

El primer término de la ecuación representa la variación de masa por unidad de volumen y de tiempo en un punto (x, y, z); mientras que el segundo término representa la variación de la velocidad (de entrada y de salida) de la materia, en el sistema.

La ecuación es válida en campos de la física como: mecánica cuántica, electromagnetismo, mecánica relativista; etc. E indica que a lo largo de un fluido la masa no se destruye ni se genera.

Si el **fluido es incompresible** (densidad constante), se obtiene que:

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \rho_f \nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \quad (5.11)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \quad (5.12)$$

La ecuación de continuidad también puede ser escrita de la forma:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (5.13)$$

5.1.4. Ecuación de conservación del momento (convección)

De la ecuación general de la conservación en su forma integral, considerando que la **cantidad es el momento del fluido** (cantidad de movimiento del fluido) es un vector, se determina que:

$$\frac{d}{dt} \left[\int_V b dV \right] = \frac{d}{dt} \left[\int_V \mathbf{b}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}) dV \right] = \frac{d}{dt} \left[\int_V \rho_f \mathbf{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}) dV \right] \quad (5.14a)$$

$$\frac{d}{dt} \left[\int_V \rho_f \mathbf{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}) dV \right] :: \left[\frac{1}{\text{Tiempo}} \right] \left[\frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} \right] \left[\frac{\text{Longitud}}{\text{Tiempo}} \right] [\text{Volumen}] \quad (5.14b)$$

$$\frac{d}{dt} \left[\int_V \rho_f \mathbf{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}) dV \right] :: \text{Masa} \frac{\text{Longitud}}{\text{Tiempo}^2} :: \text{Masa}(\text{aceleración}) = \text{Fuerza} \quad (5.14c)$$

Y, por lo tanto:

$$-\oint_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS = -\oint_S p dS = -\oint_S \mathbf{f}_s(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}, \mathbf{n}) dS = \mathbf{F}_s(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}, \mathbf{n}) \quad (5.14d)$$

$$\int_V B_v dV = \int_V \mathbf{f}_v(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}, \mathbf{n}) dV = \mathbf{F}_v(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}, \mathbf{n}) \quad (5.14e)$$

Lo que significa que:

$$\frac{d}{dt} \left[\int_V \rho_f \mathbf{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}) dV \right] = \mathbf{F}_s(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}, \mathbf{n}) + \mathbf{F}_v(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, \mathbf{t}, \mathbf{n}) \quad (5.14f)$$

En donde:

F_v : **Fuerzas de volumen** que no dependen de la interacción del fluido en V_0 con el fluido que lo rodea y, por lo tanto, afectan por igual al elemento de volumen V_0 (fuerzas de gravedad, eléctrica o magnética).

F_s : **Fuerzas de superficie** que dependen de la interacción del fluido en V_o con el fluido que lo rodea y, por lo tanto, se ejercen sobre el volumen V_o a través de la superficie S_o . Son fuerzas de presión, viscosidad, fricción...

p : Presión a lo largo de la superficie que rodea el volumen V_o .

Físicamente, la ecuación de la conservación del momento establece que:

- **La variación de la cantidad de movimiento por unidad de tiempo de una masa fluida es igual a la resultante de todas las fuerzas que actúan sobre dicha masa (Segunda Ley de Newton).**

Las fuerzas superficiales F_s dependen de la posición, del tiempo y de la orientación del elemento de superficie dS sobre la cual actúan, por lo que se podría descomponer $f_s(x, y, t, n)$ en un vector normal y en un vector tangencial:

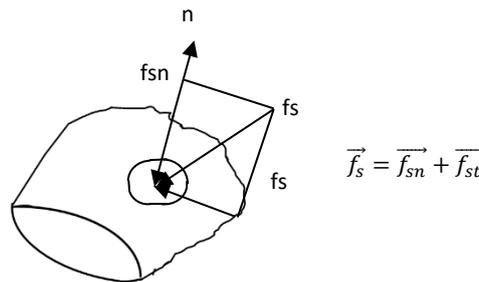


Figura 5.1 Descomposición de las fuerzas superficiales

$$\mathbf{f}_s(x, \mathbf{y}, t, \mathbf{n}) = f_{sx}\mathbf{i} + f_{sy}\mathbf{j} + f_{sz}\mathbf{k} \quad (5.15a)$$

$$\mathbf{n} = n_x\mathbf{i} + n_y\mathbf{j} + n_z\mathbf{k} \quad (5.15b)$$

Puesto que \mathbf{f}_s y \mathbf{n} son vectores, el esfuerzo será una magnitud “tensorial”. Un tensor es una interpretación matemática de un concepto físico, que es invariante; esto es, independiente del sistema de referencia. El tensor está formado por componentes y estos sí varían con el sistema de coordenadas seleccionado.

Los tensores de esfuerzos sobre cada una de las caras son:

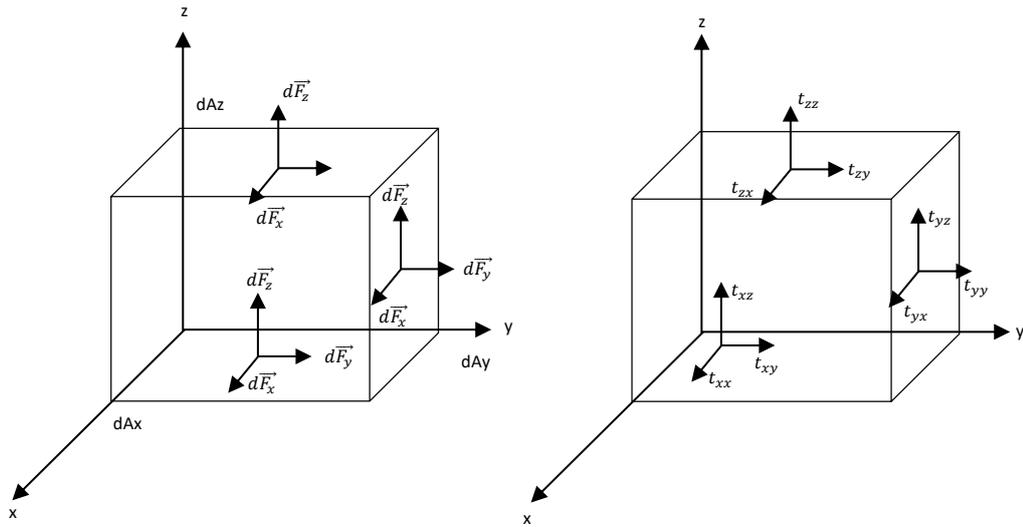


Figura 5.2 Tensor de esfuerzos sobre una partícula fluida.

$$\tau_{xx} = \frac{dF_x}{dA_x} \quad \because \quad \tau_{xy} = \frac{dF_y}{dA_x} \quad \because \quad \tau_{xz} = \frac{dF_z}{dA_x} \quad (5.16)$$

$$\tau_{yx} = \frac{dF_x}{dA_y} \quad \because \quad \tau_{yy} = \frac{dF_y}{dA_y} \quad \because \quad \tau_{yz} = \frac{dF_z}{dA_y} \quad (5.17)$$

$$\tau_{zx} = \frac{dF_x}{dA_z} \quad \because \quad \tau_{zy} = \frac{dF_y}{dA_z} \quad \because \quad \tau_{zz} = \frac{dF_z}{dA_z} \quad (5.18)$$

En forma general:

τ_{ij} : i es la normal al plano asociado con la tensión; j es la dirección de la tensión.

Expresado en forma matricial/vectorial:

$$\begin{pmatrix} f_{sx} \\ f_{sy} \\ f_{sz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \quad \because \quad \mathbf{f}_s = \bar{\tau} \mathbf{n} \quad (5.19)$$

Puesto que el tensor de esfuerzos es simétrico:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} \quad \because \quad \tau_{xz} = \tau_{zx} \quad \because \quad \tau_{yz} = \tau_{zy} \quad (5.20)$$

Reescribiendo la ecuación de conservación del momento en **forma diferencial**:

$$\rho_f \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \nabla \bar{\tau} + \mathbf{f}_v \quad (5.21)$$

Dónde:

$\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$: Variación de la velocidad de una partícula fluida en el espacio, con respecto al tiempo.

\mathbf{f}_v : Fuerzas de volumen.

$\bar{\tau}$: Tensor de tensiones asociado a las fuerzas de superficie.

Es decir, los ejes de coordenadas están situados sobre cada partícula; por lo que el movimiento del fluido queda descrito por las trayectorias que describen las partículas (descripción lagrangiana). Si los ejes se sitúan en puntos fijos del espacio, el movimiento del fluido queda descrito por la velocidad instantánea en cada punto (descripción euleriana).

La herramienta que permite pasar de una descripción a otra es la derivada sustancial $\frac{D}{Dt}$. Intuitivamente, esta derivada refleja dos causas distintas del cambio:

- 1) La velocidad puede estar cambiando con el tiempo, de forma local.
- 2) La partícula puede estar moviéndose en un campo de velocidad no uniforme.

La siguiente ecuación que se la define como la derivada sustancial de la velocidad, expresa esos cambios en la velocidad que experimenta la partícula a medida que se mueve por el campo del fluido:

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} \quad (5.22)$$

Sustituyendo en la ecuación (5.21) se obtiene la conservación del momento de un fluido, referida a puntos fijos del espacio:

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} \right] = \nabla \bar{\tau} + \mathbf{f}_v \quad (5.23)$$

El tensor $\bar{\tau}$ puede descomponerse en un tensor de esfuerzos normales de compresión y un tensor de esfuerzos viscosos tangencial. El de esfuerzos normales (físicamente el fluido está en reposo) sería:

$$\begin{pmatrix} f_{sx} \\ f_{sy} \\ f_{sz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = -pn \quad (5.24)$$

Y el tensor de tensiones asociado a las fuerzas de la superficie sería:

$$\bar{\tau} = -pn + \bar{\tau}'n = \begin{pmatrix} -p + \tau_{xx}' & \tau_{xy}' & \tau_{xz}' \\ \tau_{yx}' & -p + \tau_{yy}' & \tau_{yx}' \\ \tau_{zx}' & \tau_{zx}' & -p + \tau_{zz}' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = (p + \bar{\tau}')n \quad (5.25)$$

En dónde:

p : Presión del fluido

$\bar{\tau}'$: Tensor de tensiones de esfuerzos viscosos, relacionado al transporte molecular de cantidad de movimiento.

Reemplazando (4.25) en (4.23) se obtiene:

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = \nabla(-p + \bar{\tau}')n + \mathbf{f}_v \quad (5.26)$$

Ecuación de conservación del momento para un fluido ideal

En un fluido ideal, la única fuerza que actúa sobre el fluido es la presión (no hay viscosidad); por lo tanto:

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = \nabla(-p)n = -\nabla p \quad (5.27)$$

Que es llamada la **ecuación de Euler**; una de las ecuaciones fundamentales de la mecánica de fluidos. Si hubiese un campo gravitatorio, habría que considerar la fuerza que ejerce la gravedad sobre cada elemento de volumen; esto es:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho_f} + \frac{\mathbf{f}_v}{\rho_f} \quad (5.28a)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho_f} + \mathbf{g} \quad (5.28b)$$

Ecuación de conservación del momento para un fluido viscoso

La suma de las tensiones normales es una invariante, esto es no depende del sistema (x,y,z). Por ello:

$$\sigma_{xx} = \tau_{xx} \quad \because \quad \sigma_{yy} = \tau_{yy} \quad \because \quad \sigma_{zz} = \tau_{zz} \quad (5.29)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (5.30)$$

Considerando el tensor de tensiones de fluidos viscosos en su forma más general [45]:

$$\bar{\tau}'_{ij} = \eta \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\bar{I} \right] + \xi(\nabla \cdot \mathbf{v})\bar{I} \quad (5.31)$$

Y añadiéndola a la ecuación de Euler, la ecuación de conservación del momento para un fluido viscoso sería:

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot \left\{ \eta \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\bar{I} \right] + \xi(\nabla \cdot \mathbf{v})\bar{I} \right\} \quad (5.32)$$

En donde:

η : Viscosidad dinámica, $f(p, T)$

ξ : Viscosidad volumétrica, $f(p, T)$

Considerando η y ξ constantes (en la mayoría de los casos varían muy poco a lo largo del fluido):

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \left(\xi + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (5.33)$$

Si adicionalmente el **fluido es incompresible** (densidad constante), se obtiene que (ecuación 2.6):

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (5.34)$$

Y como consecuencia, la conocida **ecuación de Navier-Stokes**:

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (5.35)$$

Que normalmente suele expresarse de la forma:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_f} \nabla p + \frac{\eta}{\rho_f} \nabla^2 \mathbf{v} \quad (5.36)$$

Recordando del número de Reynolds $\nu = \frac{\eta}{\rho_f}$ y por ello:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_f} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (5.37)$$

En donde:

η : Viscosidad dinámica

ξ : Viscosidad volumétrica

ν : Viscosidad cinemática

ρ_f : Densidad del fluido (constante por ser fluido incompresible)

\mathbf{v} : Velocidad del fluido.

La ecuación de Navier-Stokes también puede ser escrita de la forma:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{v_x \partial v_x}{\partial x} + \frac{v_y \partial v_x}{\partial y} + \frac{v_z \partial v_x}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\rho_f \partial x} + \frac{v_x \partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{v_y \partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{v_z \partial^2 v_x}{\partial z^2} \quad (5.38)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + \frac{v_x \partial v_y}{\partial x} + \frac{v_y \partial v_y}{\partial y} + \frac{v_z \partial v_y}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\rho_f \partial y} + \frac{v_x \partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{v_y \partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{v_z \partial^2 v_y}{\partial z^2} \quad (5.39)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + \frac{v_x \partial v_z}{\partial x} + \frac{v_y \partial v_z}{\partial y} + \frac{v_z \partial v_z}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\rho_f \partial z} + \frac{v_x \partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{v_y \partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{v_z \partial^2 v_z}{\partial z^2} \quad (5.40)$$

Donde:

$s = (x, y, z)$: Coordenada del espacio

$v = (v_x, v_y, v_z)$: Componentes del campo v en las direcciones (x, y, z) .

Si el fluido es viscoso-Newtoniano (como el agua y el aire) el esfuerzo cortante es directamente proporcional a la rapidez de deformación, cumpliéndose la ecuación [144]:

$$\overline{\tau}_{xy}' = 2\eta \varepsilon_{xy} = 2\eta \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] \quad (5.41)$$

Por su origen microscópico y por estar fuertemente relacionada a la temperatura, la viscosidad, para gases diluidos, puede ser aproximada por las ecuaciones:

$$\frac{\eta}{\eta_0} \approx \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \approx \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \left(\frac{T_0+S}{T+S} \right) \quad (5.42)$$

En donde η_0, T_0, n, S , son valores obtenidos de experimentos o de la teoría cinética de los gases (ver tabla).

Tabla 5.2 Parámetros para cálculo de la viscosidad

Gas	$\mu_0 (10^{-6} \text{ Kg/m} \cdot \text{s})$	$T_0 (\text{K})$	N	S
AIRE	17.16	273	0.666	111
CO ₂	13.7	273	0.79	222
CO	16.57	273	0.71	136
N ₂	16.63	273	0.67	107
O ₂	19.19	273	0.69	139
H ₂	8.411	273	0.68	47
H ₂ O(Vapor)	11.2	350	1.15	1064

La viscosidad también depende de la presión y su efecto será considerado siempre y cuando el fluido sea suministrado por encima de las 5 atm (las FC operan por debajo de este valor).

La viscosidad para un fluido compuesto de varias especies puede calcularse de la ecuación semi empírica:

$$\eta_{mix} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \eta_i}{\sum_{j=1}^N x_j \theta_{ij}} \quad (5.43)$$

$$\theta_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (5.44)$$

En donde:

- N : Número total de especies en la mezcla
- x_i, x_j : Fracciones molares de las especies i, j
- M_i, M_j : Pesos moleculares (Kg/mol) de las especies i, j

Una de las ecuaciones a tener presente, es la ecuación de los gases ideales:

$$pV = nRT \quad \therefore \quad \rho_f = \frac{pm}{nRT} = \frac{pM_{mix}}{RT} \quad (5.45)$$

En donde:

$$M_{mix} = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (5.46)$$

Ecuación de conservación del momento para un fluido turbulento

Debido a que la simulación numérica directa de las ecuaciones de Navier-Stokes para un flujo turbulento requiere de un alto costo computacional, se utilizan ecuaciones alternativas que modelan la turbulencia, siendo una de ellas el promediado de Reynolds (RANS)¹³, que se basa en la descomposición de las variables de flujo en un valor medio y otro fluctuante. Los modelos más utilizados en la actualidad son:

- Spalart-Allmaras (1 ecuación): permite obtener buenos resultados tanto en flujos de corte, (por ejemplo, cerca de una pared) como en flujos sin corte (chorros o estelas).
- Estándar k-epsilon estándar (2 ecuaciones): modelo de más amplia adopción, permite calcular flujos con recirculación o separación. Este modelo es solamente válido para flujos totalmente turbulentos.
- k-Omega (2 ecuaciones): del que existen a su vez tres versiones; k-omega original, k-omega BSL, k-omega SST.

Una comparación realizada por Menter entre los 3 modelos de turbulencia k-omega y el modelo k-epsilon concluyó que el modelo k-omega SST arrojó los resultados más precisos.

5.2. TRANSPORTE DE REACTANTES A TRAVÉS DE LAS CAPAS DIFUSORAS DE GASES (P1.2)

Las capas de difusión distribuyen uniformemente los reactantes a la capa catalítica y proporcionan un buen contacto eléctrico, tanto con las capas catalíticas a través de toda la superficie como con los canales de difusión de gases. Suelen estar construidas de papel de carbono con teflón, recubierto por un catalizador que contiene platino para mejorar la velocidad y eficacia de la reacción electroquímica que allí se produce y consecuentemente obtener una alta corriente [23].

¹³ Reynolds-Averaged Navier Stokes

Puesto que el transporte de los gases está relacionado a las estructuras y porosidades de las capas difusoras que está en la escala de los [μm] o [nm], el transporte de masa (o especies no cargadas), para el análisis de esta etapa se requiere principalmente de conceptos relacionados a:

- Transporte de masa bajo la acción de las concentraciones (**proceso de difusión**).

Y, en consecuencia, si se habla de proceso de difusión, significa que el transporte de reactantes a través de las capas difusoras de gases es una aplicación del teorema de conservación al proceso de flujo de difusión y esto permite a su vez:

- Definir el movimiento de una partícula en difusión mediante las ecuaciones de Nernst-Planck.

Debido a la complejidad y a las limitaciones para medir los fenómenos de transporte dentro de los medios porosos -particularmente en las PEMFC-, las simulaciones numéricas con CFD, el método de la rejilla Boltzmann [106,109,221], las ecuaciones de difusión de Fick y Maxwell–Stefan [101] y la red de poros, han recibido tal atención que actualmente, se puede reconstruir con precisión la microestructura de los materiales porosos [103,104, 222-224].

5.2.1. Ecuación de conservación de la masa (difusión-convección)

De la ecuación general de la conservación en su forma diferencial (ecuación 4.10), la difusión es un proceso mediante el cual algunas partículas -por ejemplo, las moléculas de algunas especies químicas-, experimentan movimientos aleatorios, transportándose de una región de alta concentración a una de baja concentración.

Considerando que la **cantidad son las partículas que se difunden en un medio** y asumiendo que no hay producción de masa en V:

$$b(x, y, z, t) :: \frac{\# \text{ de partículas}}{\text{Volumen}} = C \quad (5.47a)$$

$$J(x, y, z, t) :: \frac{\# \text{ de partículas}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}} = J_m \quad (5.47b)$$

$$B_v(x, y, z, t) = 0 \quad (5.47c)$$

Y la **ecuación general de conservación de la masa** es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot J_m = 0 \quad (5.48)$$

El transporte de masa a través de las capas difusoras de gases, se lo puede analizar de forma similar a si fuese una solución; esto es, las fuerzas que producen su movimiento son gradientes, tal como se analizó en la sección 4.6.3; esto es:

- **Gradiente de concentración (o químico)** para el transporte de carga bajo la acción de las concentraciones (proceso de difusión).
- **Gradiente de presión** para el transporte de carga bajo la acción de fuerzas de presión (proceso de convección).

Y por ello:

$$J_m = \sum_k M_{ck} F_k = J_{m_dif} + J_{m_conv} \quad (5.49)$$

5.2.2. Proceso de difusión (J_{m_dif})

En un proceso de difusión -proceso químico-, el gradiente viene dado por la concentración; por lo tanto:

$$J_{dif} = -D \nabla C \quad (5.50)$$

Que se la conoce como la primera ley de Fick para un estado estacionario y en donde:

D: Difusividad del medio

C: Concentración de las partículas

Y que experimentalmente postula que el flujo va de una región de alta concentración a otra de baja concentración, atravesando un gradiente de concentración; la difusividad viene dada en unidades de:

$$D :: \frac{J}{\nabla C} \Rightarrow D = \frac{\frac{\# \text{ de partículas}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}}}{\frac{\# \text{ de partículas}}{\text{Volumen} \cdot \text{Longitud}}} = \frac{\text{Volumen} \cdot \text{Longitud}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}} = \frac{\text{Área}}{\text{Tiempo}} \quad (5.51)$$

5.2.3. Proceso de convección (J_{m_conv})

La convección es un proceso mediante el cual algunas partículas -por ejemplo, las moléculas de algunas especies químicas-, son transportadas bajo la acción de fuerzas mecánicas.

En un proceso de convección, el gradiente está dado por la presión y, por lo tanto:

$$J_{m_conv} = \left(\frac{GC}{\eta} \right) \nabla p \quad (5.52)$$

En donde:

C : Concentración de las partículas en las capas difusoras

G : Constante geométrica
 η : Viscosidad dinámica del fluido

Y que experimentalmente postula que el flujo va de una región de alta presión a otra de baja presión, atravesando un gradiente de presión. Lo anterior está soportado por las leyes de Poiseuille y de Bernoulli (las partículas fluidas están sujetas únicamente a su peso y la presión). Si un fluido fluye horizontalmente, la velocidad es más baja cuando la presión es más alta y viceversa; por lo tanto, **el transporte de masa está asociado a una pérdida de velocidad.**

Por su simplicidad, J_{c_conv} suele determinarse de la forma:

$$J_{m_conv} = C \boldsymbol{v}_{conv} \quad (5.53)$$

En donde \boldsymbol{v}_{conv} es la velocidad promedio de transporte de las partículas y J_{m_conv} es el flujo molar a través de una superficie perpendicular al desplazamiento de las partículas.

Considerando ambos flujos:

$$J = J_{m_dif} + J_{m_conv} \quad (5.54)$$

$$J_c = -D\nabla C + C \boldsymbol{v}_{conv} \quad (5.55)$$

Reemplazando en la ecuación general de conservación de la masa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (C \boldsymbol{v}_{conv} - D\nabla C) = 0 \quad (5.56)$$

Y expresando la ecuación en términos generales, para cualquier especie i:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{conv} \cdot \nabla C_i = D\nabla^2 C_i \quad (5.57)$$

Si las capas difusoras son homogéneas:

$$D = D_f = cte. \quad (5.58)$$

$$\boldsymbol{v}_{conv} = \boldsymbol{v}_f \quad (5.59)$$

Y, por lo tanto:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \boldsymbol{v}_f \cdot \nabla C_i - D\nabla^2 C_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} + (C_i \nabla \cdot \boldsymbol{v}_f + \boldsymbol{v}_f \cdot \nabla C_i) - D\nabla^2 C_i = \mathbf{0} \quad (5.60)$$

Si el flujo es incomprensible $\nabla \cdot \boldsymbol{v}_f = \mathbf{0}$ (y habiéndose considerado difusión-convección):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \boldsymbol{v}_f \cdot \nabla C_i = D\nabla^2 C_i \quad (5.61)$$

6. REACCIÓN ELECTROQUÍMICA (P2)

La fuerza fundamental de la reacción electroquímica es la reacción química que se produce cuando el material de los electrodos reacciona con otros; siendo por lo tanto los electrodos, los que determinan la capacidad de una celda de combustible. La reacción electroquímica está descrita por la ecuación de Butler-Volmer, genera el calor irreversible y su lentitud origina las pérdidas de activación, que en un modelo eléctrico equivalen a la resistencia óhmica de activación. Hay dos tipos de reacciones electroquímicas; la anódica que se produce al final del viaje del hidrógeno por la capa difusora de gases del ánodo y la catódica cuando el electrón ha pasado la membrana y ha llegado al cátodo, a través del circuito externo que es la carga.

Para el análisis de las reacciones electroquímicas se requiere de conceptos relacionados a la **termodinámica química**. Por ello, en este capítulo se analiza:

- La termodinámica química y sus leyes
- Los potenciales termodinámicos
- Las reacciones catódicas y anódicas
- La potencia y eficiencia de la PEMFC y su relación con la carga

6.1. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE TERMODINÁMICA QUÍMICA

Para comprender mejor los conceptos de la reacción electrodinámica, se revisan algunos conceptos básicos de la termodinámica química.

6.1.1. Definición de la termodinámica química

La termodinámica química estudia la interrelación entre calor-trabajo en las reacciones químicas o cambios físicos de estado en el marco de las leyes de la termodinámica. Se fundamenta en la primera y segunda ley de la termodinámica y permite predecir los intercambios de energía que ocurren en las reacciones químicas, en los cambios de fase y en la formación de soluciones; siendo sus principales funciones de estado la energía interna, la entalpía y la entropía.

6.1.2. Primera ley de la termodinámica

De la primera ley de la termodinámica, se asume que la energía del universo es constante; que no puede ser creada ni destruida; desarrollándose relaciones matemáticas entre energía, temperatura, presión y volumen a partir de esta asunción.

Matemáticamente:

$$d(\text{energía})_{\text{universo}} = d(\text{energía})_{\text{sistema}} + d(\text{energía})_{\text{alrededor del sistema}} = 0 \quad (6.1)$$

Y la transferencia de energía entre un sistema cerrado y lo que lo rodea puede realizarse mediante un trabajo o mediante calor; por lo que la ecuación (6.2) puede expresarse de la forma:

$$dU = dQ - dW \quad (6.2)$$

Esto es, el cambio en la energía interna de un sistema cerrado (dU) es igual a la transferencia de calor al sistema (dQ) menos el trabajo realizado por el sistema (dW).

Si el trabajo realizado por el sistema es de tipo mecánico:

$$dW_{mecánico} = pdV \quad (6.3)$$

En donde p es la presión y dV es el cambio de volumen; la primera ley podría escribirse de la forma:

$$dU = dQ - pdV \quad (6.4)$$

6.1.3. Segunda ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica indica que en cualquier proceso espontáneo, siempre hay un incremento de entropía en el universo. Matemáticamente, para un sistema aislado la entropía (S) se relaciona con el número de posibles formas de configurar un sistema (Ω); esto es:

$$S = k \log(\Omega) \quad (6.5)$$

En donde k es la constante de Boltzmann y S es una medida de desorden.

Puesto que la ecuación (6.5) no es muy práctica, una mejor forma de calcular la entropía de un sistema es a través de la ecuación:

$$dS = dQ/T \quad (6.6)$$

Esto es, el cambio de entropía de un sistema está asociado a la transferencia de calor a una temperatura constante.

6.1.4. Potenciales termodinámicos

A partir de la primera y segunda ley de la termodinámica:

$$dU = TdS - pdV \quad (6.7)$$

Se puede definir:

$$\left. \frac{dU}{dS} \right|_{V=cte.} = T \quad (6.8)$$

$$\left. \frac{dU}{dV} \right|_{S=cte.} = -p \quad (6.9)$$

Debido a que S y V no son fáciles de medir en la mayoría de los experimentos, se determina la forma en cómo se transfiere la energía mediante los siguientes potenciales termodinámicos, los mismos que se tabulan:

➤ La **energía libre de Gibbs (G)** de la forma:

$$G = U - TS + pV \quad (6.10)$$

Derivando, agrupando y utilizando (6.7):

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = dU - (TdS - pdV) - SdT + Vdp$$

$$\mathbf{dG = -SdT + Vdp} \quad (6.11)$$

➤ El **potencial termodinámico de entalpia (H)** de la forma:

$$H = U - \left. \frac{dU}{dV} \right|_{S=cte.} V \quad (6.12)$$

Utilizando 6.9:

$$H = U + pV \quad (6.13)$$

Derivando, agrupando y utilizando (6.7):

$$dH = dU + pdV + Vdp = (TdS - pdV) + pdV + Vdp$$

$$\mathbf{dH = TdS + Vdp} \quad (6.14)$$

➤ La **energía libre de Helmholtz (F)** de la forma:

$$F = U - \left. \frac{dU}{dS} \right|_{V=cte.} S \quad (6.15)$$

Utilizando (6.8):

$$F = U - TS \quad (6.16)$$

Derivando, agrupando y utilizando la ecuación (6.7):

$$dF = dU - TdS - SdT = (TdS - pdV) - TdS - SdT$$

$$\mathbf{dF = -SdT - pdV} \quad (6.17)$$

Resumiendo:

	$\Rightarrow\Rightarrow$	$- TS$	$\Rightarrow\Rightarrow$
$\Leftarrow\Leftarrow$ $+$ pV $\Leftarrow\Leftarrow$	U Energía interna Energía necesaria para crear un sistema		F Energía libre de Helmholtz F = U - TS Energía necesaria para crear un sistema – la energía provista por el medio ambiente
	H Entalpia H = U + pV Energía necesaria para crear un sistema + la energía para realizar un trabajo en su interior		G Energía libre de Gibbs G = U - TS + pV Energía necesaria para crear un sistema – la energía provista por el medio ambiente + la energía para realizar un trabajo en su interior

Tabla 6.1 Energía libre de Helmholtz (F)

6.2. REACCIÓN ELECTROQUÍMICA ANÓDICA (P3.1)

Al electrodo en donde se producen las reacciones anódicas o de oxidación (proceso en el que se remueven electrones de una especie) se lo conoce como ánodo. Para aumentar la velocidad a las reacciones se les agrega **catalizadores**, siendo el platino el más utilizado en las PEMFC [221].

El electrodo está formado por la GDL + CL, cuando se deposita la tinta catalítica sobre la GDL. La tinta contiene catalizador (Pt/C) + ionómero + disolvente (etanol). El catalizador contiene el metal catalíticamente activo (Pt) soportado sobre carbón de elevada superficie específica.

El di-hidrógeno llega hasta el electrodo de platino y se produce la reacción anódica:



Al proceso de contacto hidrogeno-platino se lo conoce como absorción, y gráficamente se lo puede apreciar en la figura (6.1)

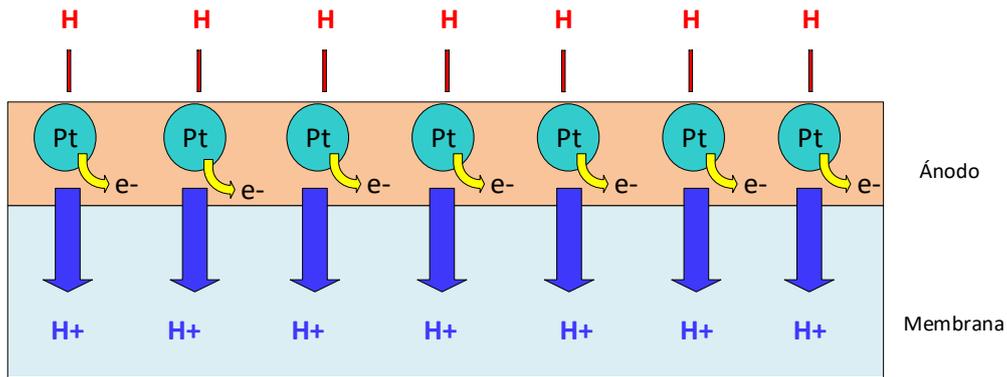


Figura 6.1 Esquema de la adsorción del hidrógeno sobre el catalizador.

Al cátodo se dirigen tanto los electrones ($4e^-$) a través de una carga externa como los iones de hidrógeno ($4H^+$) atravesando la PEM; en donde reaccionan con el oxígeno para generar vapor de agua.

6.3. REACCIÓN ELECTROQUÍMICA CATÓDICA (P3.2)

Al electrodo en donde se producen las reacciones catódicas o de reducción (proceso en el que se añaden electrones de una especie) se lo conoce como cátodo y se construye de forma similar al ánodo.

Al llegar al lado del cátodo, los iones y electrones se encuentran con el oxígeno y se produce una reacción catódica:



6.3.1. Potencial de la PEMFC

La mayor contribución de una pila PEMFC es su capacidad de convertir la energía química del combustible y el oxidante en electricidad. Su valor está determinado por la energía libre de Gibbs, la cual puede ser considerada como la energía neta requerida para crear un sistema [144].

Reemplazando (6.13) en (6.10):

$$G = H - TS \quad (6.20)$$

Diferenciando:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (6.21)$$

Si se mantiene la temperatura constante (proceso isotérmico):

$$dG = dH - TdS \quad (6.22)$$

Y se reescribe la ecuación en términos de cantidades molares (energía interna/mol de gas); esto es energías molares de formación:

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T\Delta s_f \quad (6.23)$$

Considerando la reacción de la ecuación (6.19), reduciéndola y agregando el calor:



El calor o entalpia de una reacción química es la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactantes. Por ello, las variaciones de las energías molares serían:

$$\Delta h_f = h_{f(H_2O)} - h_{f(H_2)} - \frac{1}{2}h_{f(O_2)} \quad (6.25)$$

El cambio de entalpia asociado a una reacción de combustión se llama **calor de combustión** y en el caso del hidrógeno se lo denomina **poder calórico del hidrogeno**; representa la máxima cantidad de energía que se puede extraer de 1 mol de H₂ y dependiendo de cómo se dé la reacción, se puede hablar de **poder calórico superior (HHV)** y de **poder calórico inferior (LHV)** [56].

Realizando un análisis similar para la entropía:

$$\Delta s_f = s_{f(H_2O)} - s_{f(H_2)} - \frac{1}{2}s_{f(O_2)} \quad (6.26)$$

Y en ambos casos, los valores se encuentran en tablas de electroquímica.

Tabla 6.2 Tabla de electroquímica

Elemento	h_f [kJ/mol]	s_f [kJ/mol]
Hidrógeno H ₂	0	0.13066
Oxígeno O ₂	0	0.20517
Agua líquida H ₂ O (HHV)	-286.02	0.06996
Agua vapor H ₂ O (LHV)	-241.98	0.18884

Reemplazando los valores en (6.25), (6.26) y en (6.23) y utilizando HHV como la máxima energía que se puede extraer del hidrógeno y la temperatura ambiente (25°C):

$$\Delta h_f = h_{f(H_2O)} - h_{f(H_2)} - \frac{1}{2}h_{f(O_2)} = -286.02 - 0 - 0 = -286.02$$

$$\Delta s_f = s_{f(H_2O)} - s_{f(H_2)} - \frac{1}{2}s_{f(O_2)} = 0.06996 - 0.13066 - \frac{1}{2}(0.20517) = -0.163285$$

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T\Delta s_f = -286.02 - 298.15(-0.163285) = -237.34 \text{ [kJ/mol]}$$

A 25°C, de los 286.0 [kJ/mol] de energía disponible, 237.34 [kJ/mol] se pueden aprovechar para obtener electricidad, puesto que 48.68 [kJ/mol] se transforman en calor. El signo negativo —por convenio— significa que la reacción libera energía.

Si el trabajo realizado por el sistema es de tipo mecánico y eléctrico:

$$dW = dW_{mecánico} + dW_{eléctrico} = pdV + dW_{eléctrico} \quad (6.27)$$

Y de la ecuación (6.7):

$$dU = TdS - (pdV + dW_{eléctrico}) \quad (6.28)$$

Utilizando la ecuación (6.10):

$$G = U - TS + pV \quad (6.10)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = dU - (TdS - pdV - dW_{eléctrico}) - SdT + Vdp - dW_{eléctrico}$$

$$dG = -SdT + Vdp - dW_{eléctrico} \quad (6.29)$$

Y a temperatura y presión constante:

$$dG = -dW_{eléctrico} \quad (6.30)$$

Y así: *el máximo trabajo eléctrico que un sistema puede realizar a temperatura y presión constante está dado por el negativo de la energía de Gibbs.*

Reescribiendo la ecuación en términos molares:

$$dW_{eléctrico} = -\Delta g_f \quad (6.31)$$

Se sabe que el trabajo eléctrico para mover una carga q a través de un potencial eléctrico V es:

$$W_{eléctrico} = qV = (nN_{AVG}q^e)V = (nF)V = (ZF)V \quad (6.32)$$

En donde:

- n : Número de electrones/molécula
- N_{AVG} : Número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol)
- q^e : Carga de un electrón (1.602×10^{-19} coulombios/electrón)
- F : Constante de Faraday (96400 coulombios/mol).
- Z : Número de carga del ion (por ejemplo, +1 para H^+ , -2 para O^{2-}) o Número moles de electrones transferidos en la reacción.

El término nF (o ZF) permite la conversión de la masa en carga (Coulombs) a la masa en moles y es común encontrarlo en procesos electroquímicos. F se define como la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones.

Considerando el trabajo eléctrico, La energía libre de Gibbs y el voltaje en circuito abierto de la celda:

$$V_{oc} = -\frac{\Delta g_f}{ZF} \quad (6.33)$$

En donde Δg_f es el trabajo potencial de la PEMFC y por ello, se lo relaciona al trabajo eléctrico.

Para la reacción catódica:



El voltaje sería:

$$V_{oc} = -\frac{\Delta g_f}{ZF} = -\frac{-237000 \frac{J}{mol}}{\left(2 \frac{mol \text{ de } e^-}{mol \text{ de reactante}}\right) \left(96400 \frac{C}{mol}\right)} = 1.23 \left[\frac{J}{C}\right] = 1.23 [V] \quad (6.35)$$

A plena carga, una celda PEMFC tiene un voltaje de $0.6 \leq V \leq 0.7 [V]$

6.3.2. Eficiencia de la PEMFC

Otro concepto útil es el de la eficiencia máxima definido como:

$$\eta_{m\acute{a}x} = \Delta g_f / \Delta h_f = \frac{-237kJ/mol}{-286.02kJ/mol} = 83\% \quad (6.36)$$

Según la sección 3.4.1, tabla 3.4, "Especificaciones comerciales de las pilas PEMFC", esta eficiencia depende de la temperatura y para la pila, experimentalmente varía del 40% al 60% a una temperatura máxima de 65°C; pudiendo llegar a ser inferior al de las máquinas térmicas a altas temperaturas.

6.3.3. Variaciones en la potencia de la PEMFC

La potencia de la PEMFC y por consiguiente la energía libre de Gibbs, se ve afectada por variaciones en la presión, concentración y temperatura. Considerando una reacción en términos generales [225]:



En donde j moles de J al reaccionar con k moles de K producen m moles de M y a su vez tienen asignados una actividad a_J, a_K, a_M .

Para el caso de los gases ideales, se demuestra que:

$$actividad \ a = \frac{p}{p^0} \quad (6.37)$$

En donde P es la presión parcial y P^0 la presión estándar.

La actividad tanto de los reactantes como de los productos modifica la energía libre de Gibbs de la forma:

$$\Delta g_f = \Delta g_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_J^j a_K^k}{a_M^m} \right) \quad (6.38)$$

Y para la reacción catódica:



La ecuación es:

$$\Delta g_f = \Delta g_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (6.40)$$

En donde R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol.k).

La ecuación indica que si la actividad de los reactantes se incrementa hay más energía Δg_f liberada; pero si es la actividad del producto, la energía liberada disminuye. Reemplazando en forma más general en la ecuación 6.35 y considerando que Z=2:

$$V = - \frac{\Delta g_f^0 - RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{2F} = - \frac{\Delta g_f^0}{2F} + \frac{RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{2F}$$

$$V = V_{oc} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (6.41)$$

Esta ecuación y sus variantes son llamadas **ecuaciones de Nernst**. Por ejemplo, se la podría expresar en términos de las presiones parciales y por ello:

$$a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \quad , \quad a_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \quad , \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \quad (6.42)$$

$$V = V_{oc} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right)^{1/2}}{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}} \right) \quad (6.43)$$

Y si todas las presiones están dadas en bar, $p^0 = 1$ y la ecuación se simplifica de la forma:

$$V = V_{oc} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (6.44)$$

Si la PEMFC opera por debajo de los 100°C de tal forma que se produce agua-líquida, $p_{H_2O} = 1$ y, por lo tanto:

$$V = V_{oc} + \frac{RT}{2F} \ln(p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}) \quad (6.45)$$

Si la presión de uno de los reactivos aumenta, V aumenta. Adicionalmente, se suele utilizar aire atmosférico en lugar de oxígeno en el cátodo, por lo que la p_{O_2} parcial será **proporcional a su concentración**. Por ejemplo, a 2 [atm] de H_2 puro y 4 [atm] de aire con 21% de concentración de oxígeno, el potencial V a temperatura ambiente será:

$$V = 1.23 + \frac{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} (298.15K)}{\left(2 \frac{mol \text{ de } e^-}{mol \text{ de reactante}}\right) \left(96400 \frac{C}{mol}\right)} \ln[2(4 \times 0.21)^{1/2}] = 1.24[V] \quad (6.46)$$

Y el potencial de la celda aumenta. La tabla 6.3 muestra las presiones parciales para los gases que conforman el aire atmosférico.

Tabla 6.3: Presiones parciales del aire en MPa (a 0.1 MPa)

Nitrógeno	0.0789
Oxígeno	0.02095
Argón	0.00003
Otros (incluido CO ₂)	0.10000

7. TRANSPORTE DE CARGA (P3)

En general, el transporte de iones depende del tipo de celda de combustible y ocurre cuando los iones H^+ , $(OH)^-$, CO_3^{2-} , O^{2-} se mueven a través de un electrolito. En el caso de la PEMFC, Los iones-cationes ($2H^+$) y los electrones ($2e^-$) que se producen de la reacción electroquímica en el ánodo, son transportados al cátodo mediante dos caminos totalmente diferentes: los iones a través del electrolito (P3.1) y los electrones a través de una carga (P3.2) conectada entre las placas colectoras del ánodo y del cátodo.

La conducción de los electrones es sencilla puesto que requiere únicamente de un material conductor; no así la de los iones (superan en tamaño y cantidad a los electrones), por lo que, pese a que se utiliza una membrana como electrolito existen pérdidas por el campo resistivo y por lo tanto una baja eficiencia de la celda de combustible.

7.1. TRANSPORTE DE PROTONES TRAVÉS DEL ELECTROLITO (P3.1)

La transferencia de iones ocurre cuando, en lo que respecta a la transferencia iónica -importante en los sistemas químicos, biológicos y atmosféricos-, los protones (o iones-cationes) van del ánodo al cátodo a través de una membrana polimérica, como es el caso de la PEMFC.

Para el análisis de esta etapa se requiere principalmente de conceptos relacionados a:

- Transporte de carga bajo la acción de las concentraciones (**proceso de difusión**).
- Transporte de carga bajo la acción de fuerzas eléctricas (**proceso de conducción**)
- Transporte de carga bajo la acción de fuerzas de presión (**proceso de convección**)

Y, puesto que se habla de tres tipos de fuerzas (difusión, conducción, convección), el transporte de carga a través del electrolito es una aplicación al teorema de conservación a los procesos de flujo de difusión, convección y conducción, lo que permite:

- Definir el movimiento de los iones-cationes mediante la ecuación de **Nernst-Planck** y la ecuación de **Poisson**.

En realidad, la teoría de Nernst-Planck es un modelo macroscópico y es una de las cuatro teorías de transporte a través de membranas; las otras tres son:

- **La termodinámica de los procesos irreversibles**, que analiza los factores que intervienen en el transporte.
- **La teoría de los procesos de velocidad** que considera a la membrana como una barrera a ser superada por los iones-cationes, por lo que la conductividad de la membrana es una función similar a una distribución normal, con curvas a ambos lados, que se incrementa exponencialmente con la temperatura.
- **La teoría de transporte microscópico**, basada en las ecuaciones cinéticas de Boltzmann, que es la más compleja y de difícil aplicación a datos experimentales.

7.1.1. Membrana polimérica

Se había mencionado en la sección 2.4 que, se están utilizando dos tipos de membranas:

- La membrana de Dow que, por sus características de retención de agua y conductividad, ha solucionado los problemas técnicos de las PEMFC de deshidratación e inundación.
- La PEM de Nafion® que es la más popular, por cuanto es sencilla de fabricar y requiere de un bajo nivel de hidratación para operar adecuadamente.

La membrana polimérica para poder ser utilizada como electrolito debe poseer las siguientes características:

- Alta conductividad protónica (paso de iones H^+ , no de electrones).
- Estabilidad.
- Impermeabilidad a los gases de reacción, puesto que, si el hidrogeno y el oxígeno se ponen en contacto con un catalizador como el platino, se producirá la combustión.
- Alta resistencia mecánica.
- Humidificación.

La membrana de Nafion es un electrolito solido polimérico constituido por un politetrafluoroetileno (PTFE) sulfonado, largas cadenas de PTFE en cuyos extremos se fijan grupos de SO^{3-} con una fuerte tendencia a capturar protones [56].

La estructura porosa de la Nafion absorbe una significativa cantidad de agua [82,144,226]. Puesto que la conductividad y la cantidad de agua están fuertemente relacionadas, determinar la cantidad de agua es importante para determinar la conductividad de la membrana. La ley paramétrica que permite determinar el contenido de agua en la membrana (# de moléculas de agua/grupo de ácido sulfónico dentro de la membrana) está dado por:

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36a_w^3 & ; \quad 0 < a_w \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_w - 1) & ; \quad 1 < a_w \leq 3 \end{cases} \quad (7.1)$$

En donde a_w que es la actividad del vapor de agua y es basicamente humedad relativa viene dada por:

$$a_w = \frac{p_w}{p_{sat}} = \frac{C_w RT}{p_{sat}} \quad (7.2)$$

$$\log(p_{sat}) = -2.1794 + 0.022953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5}(T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7}(T - 273.15)^3 \quad (7.3)$$

- a_w : Actividad del vapor de agua; básicamente, humedad relativa.
 p_w : Presión del vapor de agua, al momento [bar]
 p_{sat} : Presión del vapor de agua a saturación [bar]
 C_w : Concentración molar del agua
 T : Temperatura en °K

La **conductividad electrónica** de la membrana está dada por:

$$\sigma_{PEM} = (0.005139\lambda - 0.00326)e^{1286\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (7.4)$$

7.1.2. Ecuación de conservación de la carga (difusión-conducción-convección)

Aplicando la ecuación general de la conservación en su forma diferencial (ecuación 4.10) a la conservación de la carga, si se considera que la **cantidad son los iones-cationes que se transportan a través de la membrana polimérica** y se asume que no hay producción de carga producida en V por la reacción electroquímica (similar a una solución estancada) [70,230-235]:

$$b(x, y, z, t) :: \frac{\# \text{ de iones} - \text{cationes}}{\text{Volumen}} = C \quad (7.5a)$$

$$J(x, y, z, t) :: \frac{\# \text{ de iones} - \text{cationes}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}} = J_c \quad (7.5b)$$

$$B_v(x, y, z, t) = 0 \quad (7.5c)$$

Y la **ecuación general de la conservación de la carga** es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot J_c = 0 \quad (7.6)$$

El transporte de carga a través de una membrana electrolítica, se lo puede analizar de forma similar a si fuese una solución; esto es:

- 1) Desde un punto de vista individual, en ausencia de gradientes, sean estos de presión, de potencial eléctrico, de concentración; etc., en donde las trayectorias y velocidades de los iones están al azar.
- 2) Desde un punto de vista grupal en presencia de cualquier gradiente; produciéndose un transporte neto de materia y de carga eléctrica dentro de la membrana.

Analizando el movimiento de los iones desde el punto de vista grupal (por ser el más realista) las fuerzas conductoras de los iones-cationes vienen representadas por gradientes [228-230], tal como se analizó en la sección 3.6.3; esto es:

- **Gradiente de concentración (o químico)** para el transporte de carga bajo la acción de las concentraciones (proceso de difusión).
- **Gradiente eléctrico** para el transporte de carga bajo la acción de fuerzas eléctricas (proceso de conducción).
- **Gradiente de presión** para el transporte de carga bajo la acción de fuerzas de presión (proceso de convección).

Y por ello:

$$J_c = \sum_k M_{ck} F_k = J_{c_dif} + J_{c_cond} + J_{c_conv} \quad (7.7)$$

Proceso de difusión (J_{c_dif})

Como se había mencionado en la sección 4.2.1:

La difusión es un proceso mediante el cual algunas partículas -por ejemplo, las moléculas de algunas especies químicas-, experimentan movimientos aleatorios, transportándose de una región de alta concentración a una de baja concentración.

En un proceso de difusión, químico, será un gradiente dado por la concentración y, por lo tanto:

$$J_{c_dif} = -D\nabla C \quad (7.8a)$$

Que se la conoce como la primera ley de Fick para un estado estacionario y en donde:

D: difusividad del medio

C: concentración molar de las partículas iones-cationes

Y que experimentalmente postula que el flujo va de una región de alta concentración a otra de baja concentración, atravesando un gradiente de concentración. Lo anterior está soportado también por la ley de Maxwell-Stefan válida para un estado estacionario [101]. La difusividad viene dada en unidades de:

$$D :: \frac{J}{\nabla C} \Rightarrow D = \frac{\frac{\# \text{ de iones - cationes}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}}}{\frac{\# \text{ de iones - cationes}}{\text{Volumen} \cdot \text{Longitud}}} = \frac{\text{Volumen} \cdot \text{Longitud}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}} = \frac{\text{Área}}{\text{Tiempo}} \quad (7.8b)$$

La difusividad generalmente depende de la concentración. Si hay una alta concentración las partículas chocan entre sí y se difunden muy lentamente; lo contrario a cuando hay una baja concentración. Ignorando estas complejidades -lo cual es una buena aproximación- se puede asumir que los iones-cationes no interactúan entre sí y que D es constante.

Proceso de conducción (J_{cond})

En un proceso de conducción, eléctrico, la fuerza viene dada por el gradiente del potencial eléctrico y, por lo tanto:

$$J_{c_cond} = -\sigma \nabla \varphi \quad (7.9a)$$

En donde:

σ : Conductividad eléctrica

$\nabla \varphi$: Gradiente del potencial eléctrico.

Y que experimentalmente postula que el flujo de carga va de una región de alto potencial eléctrico a otra de bajo potencial eléctrico, atravesando un gradiente de potencial eléctrico. Lo anterior esta soportado por las leyes de Gauss, Poisson y Maxwell:

- Los iones-cationes (+) son atraídos por un potencial eléctrico (-) mientras que los iones-aniones (-) son repelidos; y viceversa. “signos contrarios se atraen, signos contrarios se repelen”.

Puesto que el ánodo queda cargado positivamente, este tendrá un potencial positivo y repele a los iones H^+ produciéndose el movimiento de estos hacia el cátodo que tendrá un potencial negativo con respecto al ánodo. **El transporte de carga resulta en una pérdida de voltaje.**

La conductividad mide la propensión de un material a permitir el paso de un flujo de cargas ante un potencial eléctrico en sus terminales; en este caso, se hablaría de la conductividad de la membrana y del potencial eléctrico aplicado entre el cátodo y el ánodo.

$$\sigma :: \frac{J}{\nabla\varphi} \Rightarrow \sigma = \frac{\frac{\text{Coulomb}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}}}{\frac{\text{Voltios}}{\text{Votios}}} = \frac{\frac{\text{Amperios}}{\text{Área}}}{\frac{\text{Votios}}{\text{Votios}}} = \left[\frac{\text{Amperios}}{\text{Votios}} \right] \left[\frac{1}{\text{Área}} \right] = \frac{\text{Siemens}}{\text{Área}} \quad (7.9b)$$

La conductividad, por definición está influenciada por dos factores:

- # de portadores para ser movilizados. en este caso, # de iones-cationes H⁺ disponibles en el ánodo.
- Movilidad de los portadores en el material; esto es, que tan rápido se mueven los iones-cationes en la membrana, para poder ir del ánodo al cátodo.

Y, por lo tanto:

$$\sigma = k_{PEM} = (ZF)C\omega = \frac{J}{\nabla\varphi} \quad (7.10)$$

En donde:

- k_{PEM} : Conductividad protónica de la membrana
- C : Concentración molar de las partículas iones-cationes
- ω : Movilidad de los iones-cationes en la membrana
- Z : Número de carga del ion (por ejemplo, +1 para H⁺, -2 para O²⁻)
- F : Constante de Faraday.

ZF permite “la conversión de masa en moles a masa en carga”. En el caso de los flujos, J_{c_dif} se mide en unidades de flujo molar (por ejemplo, mol/cm².s), mientras que J_{c_cond} en unidades de flujo de carga (por ejemplo, C/cm².s=A/cm²), que resulta ser una densidad de corriente. Por ello, se necesita convertir el flujo de carga en flujo molar:

$$J_{carga} = (ZF)J_{molar} \quad (7.11)$$

Reemplazando (7.11) en (7.10):

$$J_{c_cond} = -(ZF)C\omega\nabla\varphi \quad (7.12)$$

El flujo J_{c_dif} esta expresado en términos del parámetro D (difusividad) J_{c_cond} en términos del parámetro ω (movilidad), según la relación de Nernst-Einstein:

$$\omega = \frac{D}{RT} \quad (7.13)$$

Y, por lo tanto:

$$J_{c_cond} = -(ZF)C \left(\frac{D}{RT} \right) \nabla \varphi = -\frac{D}{RT} ZFC \nabla \varphi \quad (7.14)$$

La movilidad indica la rapidez a la que se mueven los portadores, mientras que la conductividad me indica además el número de portadores, por ejemplo.

Proceso de convección (J_{c_conv})

Como se mencionó en la sección 4.1.2:

La convección es un proceso mediante el cual algunas partículas -por ejemplo, las moléculas de algunas especies químicas-, son transportadas bajo la acción de fuerzas mecánicas.

Cuando la membrana está cerca de saturación, las diferencias de concentración son casi nulas y el proceso de convección que está relacionado a la presión osmótica y a efectos electro-osmóticos, es más importante que el de difusión [233]. En un proceso de convección, el gradiente está dado por la presión y, por lo tanto:

$$J_{c_conv} = \left(\frac{GC}{\eta} \right) \nabla p \quad (7.15)$$

En donde:

- C : Concentración de las partículas iones-cationes
- G : Constante geométrica
- η : Viscosidad dinámica de la membrana

Y que experimentalmente postula que el flujo va de una región de alta presión a otra de baja presión, atravesando un gradiente de presión. Lo anterior está soportado por las leyes de Poiseuille y de Bernoulli (las partículas fluidas están sujetas únicamente a su peso y la presión). Si un fluido fluye horizontalmente, la velocidad es más baja cuando la presión es más alta y viceversa; por lo tanto, **el transporte de carga está asociado a una pérdida de velocidad.**

Por su simplicidad, J_{c_conv} suele determinarse de la forma:

$$J_{c_conv} = C v_{conv} \quad (7.16)$$

En donde v_{conv} es la velocidad promedio de transporte de los iones-cationes y J_{c_conv} es el flujo molar a través de una superficie perpendicular al desplazamiento de los iones-cationes. Al ser J_{c_conv} , no se necesita expresarlo en otras unidades.

Considerando todos los flujos:

$$J_c = J_{c_dif} + J_{c_cond} + J_{c_conv} \quad (7.17)$$

$$J_c = -D\nabla C - \sigma\nabla\varphi + \left(\frac{GC}{\eta} \right) \nabla p \quad (7.18)$$

$$J_c = -D\nabla C - ZDC \frac{F}{RT} \nabla \varphi + C \mathbf{v}_{conv} \quad (7.19)$$

Que es la **ecuación de flujo de Nernst-Planck** y que nos permite determinar el flujo de iones-cationes (considerando todos los flujos) a través de una membrana polimérica.

Remplazando la ecuación (7.19) en la ecuación general de conservación de la carga (7.6) y considerando que $\nabla \cdot \mathbf{v}_{conv} = 0$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D\nabla C - ZDC \frac{F}{RT} \nabla \varphi + C \mathbf{v}_{conv} \right) = 0 \quad (7.20a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v}_{conv} \cdot \nabla C = \nabla \cdot \left(D\nabla C + ZDC \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right) \quad (7.20b)$$

Y expresando la ecuación en términos generales, para cualquier especie i:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{v}_{conv} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot \left(D_i \nabla C_i + Z_i D_i C_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right) \quad (7.21)$$

El proceso de convección está afectado por la presión osmótica y efectos electro-osmóticos y puede ser definido con la ecuación de Schlögl.

El proceso electro-osmótico en una membrana está sujeto a un potencial eléctrico, en donde el transporte de los protones está acompañado por un transporte de moléculas de agua, que, si no es gestionado adecuadamente, causaría deshidratación en el ánodo. El coeficiente de difusión electro-osmótico n_d se define como el # de moléculas de agua transportadas por protón y está dado por la ecuación empírica:

$$n_d = \frac{2.5\lambda}{22} \quad (7.22)$$

El flujo de las moléculas de agua por la difusión electro-osmótica (DEO) está representado por:

$$J_{c,conv_H_2O_DEO} = -(ZF)C \left(\frac{D}{RT} \right) \nabla \varphi = -\frac{D}{RT} ZFC \nabla \varphi = n_d \frac{i}{F} \quad (7.23)$$

Finalmente es importante recordar que la **ecuación de flujo de iones-cationes de Nernst-Planck**:

- 1) Es una aproximación al proceso de transporte de especies iónicas válida para una **membrana homogénea**, esto es, los sitios sulfónicos son fijos y ellos no producen un gradiente de concentración [82]. Esto es equivalente a decir que una disolución está completamente diluida $\left(\omega_i = \frac{D_i}{RT} \right)$.
- 2) Es de naturaleza macroscópica, no microscópica, esto es, no es aplicable en regiones espaciales comparables al tamaño del volumen efectivo de los iones (ion + atmósfera iónica).
- 3) Es válida para tramos superiores a 10^{-13} seg.

4) Estrictamente hablando, no es válida en el límite de la membrana.

7.2. TRANSPORTE DE ELECTRONES A TRAVÉS DE UNA CARGA (P3.2)

El transporte electrónico describe el paso de los electrones a través de una carga externa, desde el electrodo del ánodo hasta el electrodo del cátodo. En este camino, se producen una parte de las llamadas pérdidas óhmicas.

Pérdidas óhmicas: Son causadas por la resistencia tanto al paso de los electrones por el electrodo y sus interconexiones como al paso de los protones por el electrolito (membrana); esto es [246]:

- 1) De la resistencia del area específica de las placas bipolares (contactos, colectores)
- 2) De la resistencia de los electrodos
- 3) De la resistencia iónica del electrolito
- 4) De la resistencia de la capa difusora de gases

Son proporcionales a la densidad de corriente y dependen de la geometría de la pila, de la temperatura, del tipo de material utilizado y de la hidratación de la membrana.

7.2.1. Pérdidas óhmicas

Si V_o representa la caída de voltaje por las pérdidas óhmicas en estado estable, V_o puede ser determinado mediante la ley de Ohm[226,236-237]:

$$V_o = \left[(R_{BP}^{e^-} + R_{GFC}^{e^-} + R_{GDL}^{e^-} + R_{CL}^{e^-}) + (R_{PEM}^{H^+} + R_{CL_a}^{H^+} + R_{CL_c}^{H^+}) \right] i = (R^{e^-} + R^{H^+}) i = R_o i \quad (7.24)$$

En donde:

- $R_{BP}^{e^-}$: Resistencia del area especifica de las placas bipolares($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- $R_{GFC}^{e^-}$: Resistencia del transporte a través de los canales de flujo ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- $R_{GDL}^{e^-}$: Resistencia del transporte a través de las capas difusoras ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- $R_{CL}^{e^-}$: Resistencia del área específica de contacto en la capa catalítica del ánodo ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- $R_{PEM}^{H^+}$: Resistencia del transporte a través de la membrana($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- $R_{CL_a}^{H^+}$: Resistencia en la capa catalítica del ánodo($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- $R_{CL_c}^{H^+}$: Resistencia en la capa catalítica del cátodo($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- R^{e^-} : Resistencia electrónica producida por el flujo de electrones e^- ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- R^{H^+} : Resistencia iónica producida po el flujo de iones H^+ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- R_o : Resistencia equivalente por las pérdidas óhmicas ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- i : Densidad de corriente eléctrica (A/cm²)

Por cuanto el transporte de carga iónica es más difícil que el transporte de carga electrónica:

$$R^{H^+} \gg R^{e^-} \quad (7.25)$$

Y por ello:

$$V_o \cong (R^{H^+})i = R_o i = \frac{L_{PEM}}{\sigma_{PEM} A_{PEM}} i \quad (7.26)$$

En donde:

- L_{PEM} : Espesor de la membrana (cm)
- σ_{PEM} : Conductividad electrónica de la membrana ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- A_{PEM} : Area de contacto de la membrana para el paso de I (cm^2)

Finalmente, recordando del proceso de conducción (ecuación 7.9a):

$$J_{c_cond} = \sigma \nabla \varphi \quad (7.9a)$$

Y que, por definición de conductividad, la densidad de corriente está relacionada a los portadores de carga en un electrolito por la ecuación:

$$\rho_q = \frac{m}{V} = \frac{\sum_i q_i}{V} = \frac{\Delta Q}{V} = \frac{\Delta Q}{A \Delta x} = \frac{\Delta Q}{A(v_{prom} \Delta t)} = \frac{J_c}{v} = nq \quad (7.27a)$$

$$J_c = nqv \quad (7.27b)$$

En donde:

- n : Concentración (no molar) del portador de carga (#iones-cationes/ cm^3)
- q : Carga eléctrica del portador ($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$)
- v : Velocidad media del portador (cm/s)
- ρ_q : Densidad de carga (C/ m^3)

Igualando las ecuaciones J_{c_cond} a J_c y **reemplazando** $n = n_{H^+}$:

$$n_{H^+} q v_{cond} = \sigma_{PEM} \nabla \varphi \quad (7.28a)$$

$$\sigma_{PEM} = n_{H^+} q \frac{v_{cond}}{\nabla \varphi} = n_{H^+} q \omega = n_{H^+} q \omega \quad (7.28b)$$

En donde ω es la movilidad y:

$$\omega = \frac{v_{cond}}{\nabla \varphi} \quad (7.29)$$

Se debe tener presente que si la concentración viene expresada en moles:

$$\sigma = (ZF)C\omega \quad (7.30)$$

Y que, en las celdas de combustible, la variable que normalmente se utiliza no es la corriente eléctrica (I) sino la densidad de corriente eléctrica (i), esto es:

$$i = \frac{I}{A} \quad (7.31)$$

En donde expresándolo de otra forma $I = 2F\dot{M}_{H_2}$ (ver capítulo 13) y por ello:

$$V_o = [(R_{BP}^{e-} + R_{GFC}^{e-} + R_{GDL}^{e-} + R_{CL}^{e-}) + (R_{PEM}^{H+} + R_{CLa}^{H+} + R_{CLc}^{H+})]I = (R^{e-} + R^{H+})I = R_o I \quad (7.32)$$

Si las resistencias estuviesen expresadas en (Ω) y la corriente I en (A).

Experimentalmente:

$$R_o = \underbrace{R^{e-} + R_{PEM}^{H+}}_{\text{resistencia medida}} + \underbrace{R_{CLa}^{H+} + R_{CLc}^{H+}}_{\text{resistencia no-medida}} \quad (7.33)$$

R^{e-} es una constante que es medida para un determinado ensamblado, por lo que, en un PEMFC bien construido, la resistencia óhmica medida estará dominada por la resistencia iónica de la membrana R_{PEM}^{H+} .

Las resistencias protónicas R_{CLa}^{H+} y R_{CLc}^{H+} no son medidas y son dependientes de la hidratación, disminuyendo con el aumento del contenido de agua. Ambas son típicas de la operación de baja humedad con una MEA delgada, observándose que la resistencia protónica R_{PEM}^{H+} disminuye a medida que la corriente (producción de agua) aumenta [238].

7.2.2. Ecuación de Poisson

De la ecuación de Maxwell en ausencia de campos magnéticos o con campos cuasi-estáticos:

$$\nabla \varphi = -\mathbf{E} \quad (7.34)$$

Y de la Ley de Gauss:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_q}{\epsilon_s} \quad (7.35)$$

Se obtiene la ecuación de Poisson de la electrostática:

$$\nabla \cdot (\nabla \varphi) = \nabla \cdot (-\mathbf{E}) = -\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_q}{\epsilon_s} \quad (7.36)$$

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho_q}{\epsilon_s} \quad (7.37)$$

En donde:

- ρ_q : Densidad de carga presente en el medio.
- ϵ_s : Constante dieléctrica del medio.
- \mathbf{E} : Campo eléctrico.
- φ : Potencial eléctrico.

Se debe mencionar que la ecuación de Poisson es una aproximación estática a la solución de un problema dinámico, puesto que, aunque la distribución espacial de la carga permanece inalterada en el tiempo, los iones sí se mueven [239].

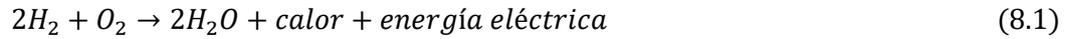
Finalmente, para recordar, la conductividad-densidad de carga está dada por:

$$\sigma = \frac{J}{\nabla\varphi} \quad (7.10) \quad :: \quad \rho_q = \epsilon_s \nabla^2\varphi \quad (7.37)$$

Y las ecuaciones PNP pueden ser resueltas por métodos numéricos, incluyendo las ecuaciones de Fokker–Planck [240-246].

8. REMOCIÓN DE OTROS PRODUCTOS (P4)

La reacción total en la celda de combustible es:



Y por lo tanto hay que remover el agua y el calor de la celda de combustible, que constituyen los otros productos, para lo cual se suelen utilizar placas, tanto para enfriar como para encausar el agua. Se debe tener en cuenta que podrían existir otros productos que se generen, tales como carbono, nitrógeno..., puesto que lo que ingresa no es O_2 sino aire.

Para el análisis de esta etapa se requiere principalmente de conceptos relacionados a:

- fuerzas mecánicas (**proceso de convección**); esto es, **dinámica de fluidos**.

8.1. REMOCIÓN DEL CALOR (P4.1)

La generación de calor, su transferencia y la distribución de temperatura influyen en el funcionamiento adecuado de la PEMFC, por sus efectos sobre la reacción electroquímica, el transporte de carga (protones y electrones), el flujo del agua en sus 2-fases (líquida y gaseosa) y los transitorios que producen.

La generación de calor surge por cuatro factores:

- **Calor de Peltier**, originado por la diferencia entre la energía química total de los reactivos y su trabajo máximo disponible.
- **Calor irreversible** causado por la irreversibilidad de las reacciones electroquímicas en la capa catalítica.
- **Calor de Joule** resultante del transporte de los protones en la membrana (calentamiento resistivo-protónico) y del transporte de los electrones en la GDL (calentamiento resistivo-electrónico).
- **Calor de cambio de fase** originado por los cambios de fase del agua (fase líquida-fase gaseosa).

Y se transporta a través de los campos de flujo, gracias a los gradientes de temperatura, por:

- **Conducción**, cuando se transfiere a través de un medio material (sólido, líquido, gaseoso) por contacto directo y movimiento de sus partículas, producido por una diferencia de temperatura. Está gobernada por la **ley de Fourier** que afirma que la velocidad de conducción de calor a través de un cuerpo por unidad de sección transversal es proporcional al gradiente de temperatura que existe en el cuerpo.
- **Por convección**, compuesta por la transferencia de calor por conducción y la transferencia de energía por el movimiento de fracciones del fluido, accionadas por una fuerza externa (convección natural si es un gradiente de densidad, convección forzada si es un gradiente de presión o una combinación natural-forzada). Está gobernada por la **ley de Newton** (de enfriamiento).

- **Por radiación**, debido a la emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas de superficies con temperatura finita. El calor emitido por una superficie en la unidad de tiempo, viene dado por la **ley de Stefan-Boltzmann**.

La gestión del calor ha sido modelada en varias formas, algunas de ellas numéricamente, incluso para aplicaciones espaciales [247], considerando la difusión de los reactantes humidificados a través de los electrodos porosos, el transporte convectivo y electro-osmótico de agua líquida en los electrodos y la PEM y la generación y transferencia de calor. Algunos de ellos son:

- Un modelo bidimensional, de estado estable para analizar el rendimiento de la celda y la eliminación de calor por convección natural y con intercambiadores; siendo el intercambiador de contracorriente el más efectivo [248].
- Un modelo bidimensional para calcular el rendimiento de la celda (voltaje vs densidad de corriente), la resistencia óhmica, el nivel de agua en la membrana, la distribución de la corriente y la variación de la temperatura a lo largo de los canales de gas, considerando la transferencia de masa en los canales de gas y soportes de gas de electrodo, transporte de agua en la membrana, cinética de electrodo y transferencia de calor. Los resultados indicaron que el mejor rendimiento se obtuvo en condiciones cercanas a la isotérmica, con gases bien humidificados y estequiometría un poco mayor al consumo completo del reactivo [249]
- Un modelo que analiza los efectos no isotérmicos y no isobáricos, utilizando la ecuación de Nernst para determinar el potencial de equilibrio termodinámico, la ecuación de Butler-Volmer para determinar la cinética de la reacción y la difusión de Knudsen para considerar la distribución no uniforme de la presión del gas en los electrodos porosos, más aún si el rango de permeabilidad está entre 10^{-16} – 10^{-17} [m²]; que es el caso de la PEMFC (micro hidrodinámica en poros muy pequeños) [250].

Uno de los estudios analizó la saturación del gas en función de la temperatura en la capa de transporte porosa GDL, utilizando imagen de neutrones. Se observó que, si la temperatura aumenta, a) disminuye la saturación del gas en la GDL y b) hay una distribución uniforme del gas cerca de la interfaz GDL-CL. El aumento de la temperatura conduce a menores sobrepotenciales de transporte de masa, por lo que el estudio recomienda temperaturas altas de funcionamiento (60-80 °C) para un transporte óptimo de agua y oxígeno en la GDL [251].

Puesto que el flujo del calor es un proceso diferente al flujo de masa o de partículas visto anteriormente, es conveniente referirse a la transferencia de calor o de energía. Para este caso:

8.1.1. Ecuación de conservación de la energía

De la ecuación general de la conservación en su forma diferencial (ecuación 4.10), si se considera que la **cantidad es una energía que se difunde en un medio** y asumiendo que no hay “producción de energía” en V:

$$b(x, y, z, t) :: \frac{\text{Energía térmica}}{\text{Volumen}} = H \text{ (entalpía)} \quad (8.2a)$$

$$J(x, y, z, t) :: \frac{\text{Energía térmica}}{\text{Área} \cdot \text{Tiempo}} = J_{cal} \text{ (densidad del flujo de calor)} \quad (8.2b)$$

$$B_v(x, y, z, t) = 0 \quad (8.2c)$$

Que es la ecuación general de la conservación de la energía en su forma diferencial:

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot J_{cal} = 0 \quad (8.2d)$$

Esta cantidad de energía que va a evolucionar en el tiempo y en el espacio, se relaciona con el flujo del calor y en forma natural, se introduce el concepto de la temperatura T.

Definición 7.1. El calor es la energía total del movimiento molecular en una sustancia. La **temperatura** es una medida de la energía molecular media. El calor depende de la velocidad de las partículas, de su número, tamaño, tipo; la temperatura no.

La relación entre la entalpia y la temperatura es:

$$dH = C_p dT = \rho_f c_p dT \quad (8.3)$$

En donde (el subíndice p indica a presión constante):

C_p : Capacidad calorífica

c_p : Capacidad calorífica específica o calor específico

ρ_f : Densidad del fluido (de la masa)

Recordando la ecuación generalizada del transporte $J_i = \sum_k M_{ik} F_k$ en donde las fuerza F vienen dada por un gradiente, particularizándola al flujo de calor (o transferencia de calor), el gradiente viene dado por la temperatura y, por lo tanto:

$$J_{cal} = -k \nabla T \quad (8.4)$$

Que es equivalente a la ley de Fick y se la conoce como la **ley de Fourier** o flujo de conducción del calor. Experimentalmente postula que el flujo de transferencia de calor por conducción en un medio isótropo es proporcional y de sentido contrario al gradiente de temperatura en esa dirección.

La ecuación general de la conservación para un flujo de transferencia de calor es:

$$\frac{\partial(\rho_f c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = 0 \quad (8.5)$$

$$\rho_f c_p \frac{\partial T}{\partial t} - k \nabla^2 T = 0 \quad (8.6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T = 0 \quad (8.7)$$

Dónde:

$$\alpha = \frac{k}{\rho_f c_p} \quad : \text{Difusividad térmica}$$

T : Temperatura en un punto (x, y, z) del espacio, en un instante t.

Los refrigerantes mejoran la eficiencia de la pila al eliminar el calor, al tiempo que producen una distribución no uniforme de temperatura entre las celdas que la conforman. Los canales refrigerantes se los coloca en los canales de flujo -independientes de los canales de suministro de los reactantes-, para su eliminación controlada [252]. Al aumentar la carga, la energía requerida por el sistema refrigerante aumenta produciendo una disminución en el rendimiento de la PEMFC.

8.2. REMOCIÓN DEL AGUA (P4.2)

La PEMFC para su adecuado funcionamiento requiere simultáneamente tanto de una alta conductividad de protones en la membrana como del suficiente suministro de reactantes; razón por la cual, la gestión del agua es uno de los temas más importantes y para gestionarla adecuadamente, se requiere conocer cómo se transporta y se distribuye a través de los diferentes componentes de la PEMFC; especialmente a través de la red de poros y de las fibras de carbono que componen la GDL [252,253].

Hay estudios que han ensamblado una membrana altamente humidificada y de baja duración, agregando el polímero hidrofílico alcohol polivinílico (PVA) a la capa catalítica del ánodo; empleando como agente de reticulación para el PVA, El glutaraldehído (GA), para evitar el lavado del ánodo durante la operación de la celda. Los estudios indican una fuerte relación entre la MEA de baja humidificación y el PVA reticulado [70].

Si se aumenta la carga, la densidad de corriente aumenta, la temperatura de la celda aumenta, el agua condensada en la GDL disminuye, la concentración de oxígeno en la capa catalítica aumenta [110], el potencial de activación aumenta, la presión de saturación (P_{sat}) aumenta no linealmente, el aire transportar mayor vapor, la humedad relativa (a_w) disminuye, el contenido de agua-líquida en la membrana (λ) disminuye [80], la resistencia de la membrana aumenta, el voltaje de la celda disminuye y esto podría causar serios problemas si no existe una adecuada gestión del agua (ver 9.3.3; el voltaje también podría disminuir por la mezcla de hidrógeno o por el uso de una relación estequiométrica de bajo aire) [254].

La acumulación de gotitas de agua líquida en los canales de flujo de gas afecta significativamente el rendimiento de las PEMFC. Por ello, mediante el análisis de la histéresis del ángulo de contacto con el caudal de aire de entrada (número de Reynolds) se determina que una GDL delgada, tiende a eliminar las gotas de agua si el número crítico de Reynolds es alto [255].

La gota de agua líquida en la superficie de la MEA puede eliminarse de manera efectiva si se coloca una placa hidrófila en el centro del canal, con un ángulo de contacto con la superficie más grande que la superficie del canal inferior, pero menor que la superficie de MEA. Cuando el agua líquida entra en contacto con la placa, se separa de la superficie de MEA y se transporta a la superficie del canal a lo largo de la superficie de la placa; mientras que, sin la placa, la gota de agua se transporta a lo largo de la superficie de MEA. Además, la caída de presión asociada con el flujo en el canal puede reducirse sustancialmente por la presencia de la placa. La humectabilidad, la longitud y la altura de la placa pueden afectar el transporte, la dinámica del agua y la caída de presión en el canal de flujo [114].

El problema de la gestión del agua, al igual que la gestión del calor, ha sido modelada en forma estacionaria, dinámica, isobárica, no isobárica [110,112,203,205,220,256-265,287], desarrollándose técnicas experimentales para predecir sus parámetros y determinar las distribuciones de agua, gas y

temperatura en la PEMFC. Los modelos involucran métodos de múltiple escala resueltos por simulaciones numéricas [110,102,255,266]. Utilizando VOF en CFD, métodos de Lattice-Boltzmann y de Eulerian-Lagrangian (euleriana para el aire y lagrangiana para el agua).

Adicionalmente, se han analizado los materiales para construir la membrana, la respuesta transitoria producida por la deshidratación de la membrana, la inundación de las capas difusoras de gas y la dilución de los reactivos en los canales de flujo [68,255,256,267]. Los resultados han ampliado la comprensión del transporte de líquidos a través de medios porosos, facilitando el desarrollo de nuevos modelos de celdas a nivel macro [268-271]. Sin embargo, aún existen dificultades para las mediciones simultáneas de múltiples parámetros.

Uno de los métodos más utilizados para analizar el comportamiento de agua, es el modelo de flujo de 2-fases:

- Un modelo del lado del cátodo para analizar la inundación en el GFCC, su impacto en la distribución del agua líquida en la GDLc y la saturación inmóvil en la distribución; asumiendo que el GFCC es un medio poroso estructurado con una porosidad de 1.0 y aplicando la ley de Darcy en 2-fases a la GDLc y al GFCC. Al considerar la saturación inmóvil en el modelo, se predice más agua líquida en las capas de difusión [257].
- Un modelo tridimensional para analizar el efecto en el rendimiento de la PEMFC, considerando la temperatura y la entrada RH tanto del ánodo como del cátodo; modelando todas las regiones con un espesor finito, incluida la geometría de la BP a detalle y la acumulación de agua líquida en la parte inferior del canal [258].

8.2.1. Hidratación de la membrana

La hidratación de la membrana es uno de los factores más importante en la PEMFC, por lo que los gases reactantes se humidifican a la HR deseada, por diferentes métodos, antes de ser introducidos en la pila en los compartimientos anódico y catódico [23,252]. Sin embargo, debido a la producción de agua en la reacción catódica y a la baja temperatura de funcionamiento de la PEMFC (alrededor de los 65°C), se produce el efecto de condensación del agua (el agua pasa de un estado gaseoso a un estado líquido), pudiéndose producir inundaciones en las capas catalíticas (CLc y CLa) y en la membrana, afectando seriamente la velocidad de suministro de los reactantes y como consecuencia, el funcionamiento de la PEMFC. El agua líquida que se genera en el cátodo es transportada:

- Del CLc al CLa por el gradiente de concentración, a través de la membrana (proceso de difusión).
- Del CLa al CLc por el gradiente del potencial eléctrico, a través de la membrana (proceso de arrastre electro-osmótico).
- De los CLs a los GDLs por el gradiente de concentración, a través de la estructura porosa de los GDLs.
- De los GDLs a los GFCs, por fuerzas capilares. En este caso, el agua está en 2-fases:
 - En vapor, por la humedad del oxígeno/aire y el agua evaporada.

- En líquido, por la condensación producida por la combinación de los iones (O^{2-}), procedente de la reacción de reducción del oxígeno (ORR), con los protones ($2H^+$) que atraviesan la membrana procedente de la reacción de oxidación del H_2 (HOR) en el ánodo.

Una adecuada gestión del agua que es producida y evacuada, evitará dilución de los reactivos, inundación de los electrodos y deshidratación de la membrana. Para hacerlo, se requiere de un modelo robusto que considere adecuadamente los complejos procesos físicos de transporte y distribución del agua en los humidificadores, en las capas catalíticas, en la membrana, en las capas difusoras de gases, en los canales de flujo; en función de la humedad del gas de entrada, de la estructura porosa de los electrodos, de la composición de la membrana, de la difusión en las capas difusoras de gases, de la presión capilar y de la transferencia de calor [70].

El agua líquida puede representarse en función de la variación de presión capilar en una sección transversal de la CLc, y de la GDLC, perpendiculares a la membrana [112]; mostrando la variación discontinua de la saturación del líquido en diferentes capas porosas, según las propiedades del material.

Hay una mezcla de gas hidrogeno y vapor de agua (o aire húmedo) en GFCa y una mezcla de oxígeno y vapor de agua en el GFCc [239].

8.2.2. Arranque en frio

En aplicaciones automotrices, las PEMFC requieren de un arranque rápido y exitoso en frio (arranque desde temperaturas bajo cero), por lo que sobre este tema se han realizado trabajos tanto experimentales como numéricos. El agua se congela cuando la temperatura al interior de la PEMFC es inferior al punto de congelación del agua [252]. Si la CL está cubierta de hielo, la reacción electroquímica puede detenerse, se dificulta el suministro de los reactivos y se producen daños en los materiales de la pila. La PEMFC al absorber agua retrasa el congelamiento del agua producida en la pila, logrando con ello compensar la reducción de los sitios de reacción química en la capa CL. Para estudiar los procesos de arranque en frío de la celda, se necesita una ecuación de conservación para la formación de hielo, a partir de temperaturas de sub-congelación [70,117,238].

Una revisión de la literatura sobre el arranque en frio experimentalmente, arroja la siguiente información:

- Se requieren **realizar purgas** a una temperatura de congelación de $10^{\circ}C$, con anticongelantes como el metanol, por ejemplo, para evitar afectar severamente el rendimiento de la PEMFC [273]; pudiéndose analizar otras formas de purga [274] a otras temperaturas. En un experimento para investigar los efectos de la MEA y controlando el contenido inicial de agua en la membrana de Nafion mediante purgas, se encontró que la mejor respuesta al arranque en frio es con la menor cantidad de agua en la PEMFC [275].
- El **punto de congelación del agua** en la CL cambia entre 0.1 y $2.2^{\circ}C$ y que el agua líquida se congela a temperaturas inferiores a $0^{\circ}C$ [276], llamada depresión del punto de congelación, debido a la humectabilidad y al tamaño pequeño de los poros en CL (sub-enfriamiento Gibbs) [277].
- La conductancia de la membrana de Nafion disminuye a temperaturas bajo cero [102,207] al igual que la conductividad [159], cuando se observa cambios en la fase de agua.

- No se encontraron cambios significativos en la cinética de ORR a temperaturas bajo cero [119].
- La degradación de la membrana no es un problema importante para el arranque en frío [119].

Una revisión de la literatura sobre el arranque en frío analíticamente, arroja la siguiente información:

- **Modelos unidimensionales** resueltos numéricamente:
 - Para predecir la temperatura de las celdas individuales mediante el análisis de balance de energía y transferencia de calor [278].
 - Evaluar la capacidad de arranque en frío [279]
 - Predecir la cantidad de formación de hielo en CL, el transporte de agua, los cambios de voltaje de la celda y la densidad de corriente [118].
- **Modelos multidimensionales y multifásicos** resueltos numéricamente (y que permiten un mejor análisis de la respuesta en frío):
 - Modelo 2D que indica que una alta densidad de corriente de arranque permite un rápido arranque en frío [280].
 - Modelos 2D/3D multifásicos para simulaciones de arranque en frío, que al asumir la desublimación instantánea del vapor de agua a hielo, el producto de reacción es vapor de agua. Como no consideran agua líquida, solo proporcionan resultados razonables cuando la temperatura es inferior al punto de congelación del agua [281].
 - Modelo 3D multifásico que considera todo tipo de agua (vapor, agua líquida, hielo, agua no congelada en ionómero, agua congelada en ionómero) y que permite evaluar diferentes parámetros de diseño y el rendimiento de la PEMFC en frío [119].
- **Modelos correlaciones** para la conductividad de protones de la membrana de Nafion a temperaturas bajo cero a partir de los datos experimentales disponibles [118,119,280,281].

La capacidad de arranque en frío de la PEMFC necesita mejoras significativas; puesto que el peso, el volumen, la complejidad y los costos de instalación del sistema aumentan. La mejora de la absorción de agua por la membrana y el calentamiento externo se han identificado como las formas más efectivas de reducir la formación de hielo y acelerar el incremento de la temperatura [119]. La revisión de la literatura indica que ajustar la densidad de corriente de arranque, el calentamiento del refrigerante y el aislamiento de las placas finales de la pila son formas efectivas de optimizar el arranque en frío y consecuentemente el rendimiento de la PEMFC.

9. RESPUESTA A TRANSIENTES (P5)

El control, el diseño y el funcionamiento óptimo de las pilas de combustible de membrana de electrólito de polímero (PEMFC) requieren una comprensión de su dinámica cuando hay cambios en su corriente; a partir de un modelo que, considerando arranque, apagado y frecuentes cambios de carga, sea capaz de predecir su respuesta transitoria, simulando en forma precisa su voltaje de salida. Este capítulo intenta proporcionar una revisión crítica del comportamiento transitorio de la PEMFC, que, al enfocarse en los transitorios de larga duración producidos por el agua, presenta al final un modelo exponencial y un modelo OD para el análisis de transientes.

La remoción de calor, que ocasiona que continuamente, debajo del canal de gas del GDL poroso se expanda una región seca. La duración de los transientes durante la fase de transferencia de condensación/evaporación del agua (no equilibrio de fase), es consistente con la densidad de corriente de la celda.

La remoción del agua (líquida), producida por electroósmosis y que afectaría el desempeño de la membrana protónica; más aún si se considera que para tener un adecuado flujo de iones-cationes desde el ánodo al cátodo, la membrana inicialmente debe ser hidratada con agua en estado líquido.

9.1. CONCEPTOS SOBRE RESPUESTA FORZADA Y NATURAL

El análisis dinámico de la PEMFC puede modelarse de dos formas:

- Con un modelo estacionario que considere las condiciones estables del sistema de la pila
- Con un modelo dinámico que considere tanto el estado estable como el transitorio.

Si se emplea la teoría electroquímica, para una celda PEMFC que utilice H₂/O₂ a 25°C, el potencial teórico o ideal que puede producirse es de 1.229 [V] —con una eficiencia del 83%—, el mismo que disminuye debido a las pérdidas irreversibles por la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio (se las conoce como: pérdidas de voltaje en mecánica-eléctrica, pérdidas de polarización o sobrepotencial en química), que pueden ser agrupadas en:

Pérdidas por activación: Son causadas por la lentitud de las reacciones electroquímicas tanto en el ánodo como en el cátodo y pueden ser expresadas mediante la cinética de Butler-Volmer [72,238]. Dependen del material y la microestructura del electro catalizador y de la actividad química de los reactantes.

Las pérdidas por activación pueden minimizarse [55]:

- Utilizando catalizadores más eficaces.
- Aumentando el área efectiva de contacto de los electrodos.
- Aumentando la concentración de los reactivos.
- Aumentando la presión de operación

Pérdidas óhmicas: son causadas por la resistencia tanto al paso de los electrones por el electrodo y sus interconexiones como al paso de los protones por el electrolito (membrana); esto es[226]:

- 1) De la resistencia eléctrica del área específica de las placas bipolares (contactos, colectores).
- 2) De la resistencia de los electrodos.
- 3) De la resistencia iónica del electrolito.

Son proporcionales a la densidad de corriente y dependen de la geometría de la pila, de la temperatura, del tipo de material utilizado y de la hidratación de la membrana.

Las pérdidas de concentración: son causadas por el transporte de la masa que resulta de los cambios de concentración de la difusión de los gases reactantes en la superficie de los electrodos. Son proporcionales a la densidad de corriente y dependen de la estructura tanto de los electrodos como de las placas [82].

El efecto de todas estas pérdidas se puede apreciar en la gráfica 9.1 (voltaje de la pila vs densidad de corriente), que se conoce como curva de polarización de la celda.

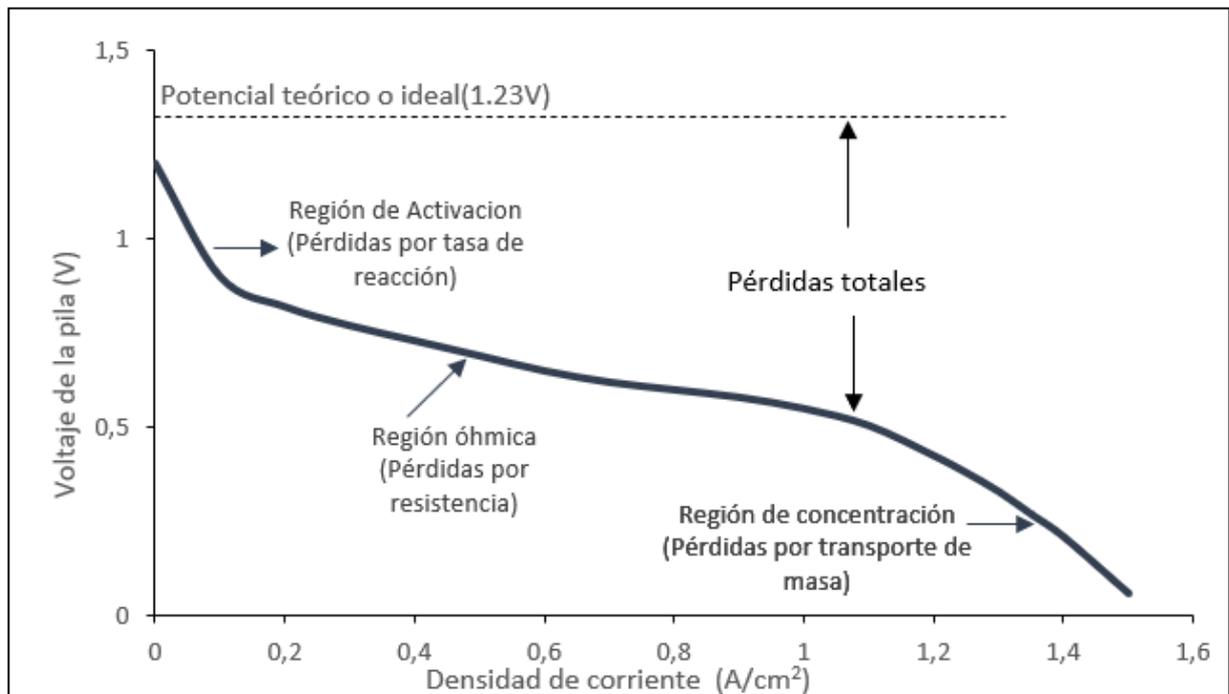


Figura 9.1 Voltaje de la pila vs densidad de corriente

Matemáticamente, el voltaje de salida de una celda, considerando el estado estable (respuesta forzada, particular) y los transientes (respuesta natural, homogénea), puede expresarse mediante la ecuación:

$$v_{celda}(t) = V_{celda_estacionario} + v_{celda_dinamico} \quad (9.1a)$$

$$v_{celda}(t) = V_{celda_forzado} + v_{celda_natural} \quad (9.1b)$$

$$v_{celda}(t) = V_F + v_n(t) \quad (9.1c)$$

$$v_{celda}(t) = E_o - v_A(t) - v_O(t) - v_C(t) \quad (9.1d)$$

$$v_A(t) = V_{AF} + v_{an}(t) \quad (9.1e)$$

$$v_O(t) = V_{OF} + v_{on}(t) \quad (9.1g)$$

$$v_C(t) = V_{CF} + v_{cn}(t) \quad (9.1h)$$

En donde:

E_o : Voltaje en circuito abierto

$v_A(t)$: Voltaje por las pérdidas de activación, componente forzado (V_{AF}) y natural ($v_{an}(t)$)

$v_O(t)$: Voltaje por las pérdidas óhmicas, componente forzado (V_{OF}) y natural ($v_{on}(t)$)

$v_C(t)$: Voltaje por pérdidas de concentración, componente forzado (V_{CF}) y natural ($v_{cn}(t)$)

9.2. ANÁLISIS DE ESTADO FORZADO

Para el análisis de estado forzado se consideran los voltajes:

E_o : Es determinado utilizando valores de entropía en condiciones estándar en la **ecuación de Nernst** [52]:

$$E_o = 1.229 - 8.45 \times 10^{-4}(T - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5}T [\ln(p_{H_2}^*) + 0.5 \ln(p_{O_2}^*)] \quad (9.2)$$

En donde:

T : Temperatura de operación de la celda (°K)

$p_{H_2}^*$: Presión parcial del hidrógeno (atmósferas)

$p_{O_2}^*$: Presión parcial del oxígeno (atmósferas)

V_{AF} : Es determinado mediante la **ecuación de Tafel** o por la **ecuación empírica** [72] en términos de los parámetros ξ :

$$V_{AF} = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right) = R_a i = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(i) + \xi_4 T \ln\left(2 \times 10^{-7} p_{O_2}^* e^{\frac{498}{T}}\right) \quad (9.3)$$

En donde:

$A = \frac{RT}{\alpha n F}$: Pendiente de Tafel (relativa a la reacción electroquímica)

$R = 8.314 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$ (*constante universal de los gases*)

n : Número de electrones transferidos por la reacción electroquímica

$\alpha \in [0,1], \alpha = 0.5$ para raciones simétricas (coeficiente de transferencia)

$F = 96485 [C/mol]$ (constante de Faraday)

i_o : Densidad de corriente de intercambio

i : Densidad de corriente (I/A)

$p_{O_2}^*$: Presión parcial del oxígeno (atmósferas)

T : Temperatura de operación de la celda (°K)

R_a : Resistencia equivalente por las pérdidas de activación

Y las constantes ξ toman los valores:

$$\xi_1 = 1.302$$

$$\xi_2 = -3.12 \times 10^{-3} \text{ (depende del área activa y de la concentración de H)}$$

$$\xi_3 = 1.87 \times 10^{-4}$$

$$\xi_4 = 7.4 \times 10^{-5}$$

ξ_1, ξ_2, ξ_3 : coeficientes constantes de la PEMFC en condiciones estables

El coeficiente de transferencia α expresa el cambio del potencial eléctrico al cambiar el tamaño de la barrera de activación (directa vs indirecta) en una reacción electroquímica [144].

V_{OF} : Analizado en la sección 6.2.1, puede ser determinado mediante las ecuaciones:

$$V_{OF} = V_o = [(R_{BP}^{e-} + R_{GFC}^{e-} + R_{GDL}^{e-} + R_{CL}^{e-}) + (R_{PEM}^{H^+} + R_{CLa}^{H^+} + R_{CLc}^{H^+})]i = (R^{e-} + R^{H^+})i \quad (9.4a)$$

$$V_{OF} = R_o i = (\xi_5 + \xi_6 T + \xi_7 I)i \quad (9.4b)$$

En donde:

R_{BP}^{e-} : Resistencia del área específica de las placas bipolares ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R_{GFC}^{e-} : Resistencia del transporte a través de los canales de flujo ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R_{GDL}^{e-} : Resistencia del transporte a través de las caps difusoras ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R_{CL}^{e-} : Resistencia del área de contacto en la capa catalítica del ánodo ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

$R_{PEM}^{H^+}$: Resistencia del transporte a través de la membrana ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

$R_{CLa}^{H^+}$: Resistencia en la capa catalítica del ánodo ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

$R_{CLc}^{H^+}$: Resistencia en la capa catalítica del cátodo ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R^{e-} : Resistencia electrónica producida por el flujo de electrones e^- ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R^{H^+} : Resistencia iónica producida por el flujo de iones H^+ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R_o : Resistencia equivalente por las pérdidas óhmicas ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

i : Densidad de corriente eléctrica (A/cm²)

Y las constantes ξ de la ecuación empírica [72] toman los valores:

$$\xi_5 = 3.3 \times 10^{-3}$$

$$\xi_6 = -7.55 \times 10^{-6}$$

$$\xi_7 = 7.85 \times 10^{-4}$$

V_{CF} : Puede ser determinado mediante las ecuaciones:

$$V_{CF} = B \ln \left(1 - \frac{i}{i_{p_0}} \right) = R_c i = \xi_8 e^{\xi_9 i} \quad (9.5)$$

En donde:

$B = RT/2F$: Relativa a la celda, su estado de operación y dependiente del tipo de reactante.
(Por ejemplo, para el oxígeno, $B = RT/4F$)

i_{p_0} : Densidad de corriente a presión cero

R_c : Resistencia equivalente por las pérdidas de concentración

Y las constantes ξ de la ecuación empírica[72] toman los valores:

$$\xi_8 = 3 \times 10^{-5} [V] \text{ (conductividad del electrolito)}$$

$$\xi_9 = 8 \times 10^{-3} \left[\frac{cm^2}{mA} \right]$$

Resumiendo:

1) La ecuación analítica del componente del voltaje forzado de la celda de combustible es:

$$V_F = E_o - V_{AF} - V_{OF} - V_{CF} \quad (9.6a)$$

$$V_F = E_o - A \ln \left(\frac{i}{i_o} \right) - R_o i - B \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) = E_o - (R_a + R_o + R_c) i \quad (9.6b)$$

$$V_F = E_o - A \ln(i) - A \ln(i_o) - R_o i - B \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (9.6c)$$

$$V_F = [E_o - A \ln(i_o)] - A \ln(i) - R_o i - B \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (9.6d)$$

$$V_F = E_{oc} - A \ln(i) - R_o i - B \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (9.6e)$$

O, en términos de las resistencias equivalentes de activación, óhmicas y de concentración:

$$V_F = E_o - (R_a + R_o + R_c) i \quad (9.7)$$

En donde:

E_{oc} : Voltaje en circuito abierto considerando densidad de corriente de intercambio

R_a : Resistencia equivalente por las pérdidas de activación

R_o : Resistencia equivalente por las pérdidas óhmicas

R_c : Resistencia equivalente por las pérdidas de concentración

A : Pendiente de Tafel (relativa a la reacción electroquímica)

ξ_8, ξ_9 : Constantes del transporte de masa

Para una celda PEMFC a 70°C:

$$E_o = 1.031 [V]$$

$$R_o = 2.45 \times 10^{-4} \text{ [K}\Omega \text{ cm}^2\text{]}$$

$$A = 0.03 \text{ [cm}^2\text{]}$$

Si se asume que la caída de voltaje ocurre a la temperatura absoluta (el punto de ebullición del agua, 373.5°K):

$$B = \frac{RT}{2F} = \frac{8.314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right] (373.5\text{K})}{2(96485[\text{C/mol}])} = 0.016 \left[\frac{\text{J}}{\text{C}} \right] \quad (9.8)$$

2) La ecuación empírica del componente del voltaje forzado en términos de los parámetros ξ es:

$$V_F = E_o - [\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(i) + \xi_4 T \ln(2 \times 10^{-7} p_{O_2}^* e^{\frac{498}{T}})] - [(\xi_5 + \xi_6 T + \xi_7 i)i] - \xi_8 e^{\xi_9 i} \quad (9.9)$$

En donde:

$$E_o = 1.229 - 8.45 \times 10^{-4}(T - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5} T [\ln(p_{H_2}^*) + 0.5 \ln(p_{O_2}^*)]$$

T : Temperatura de operación de la celda (°K)

$p_{H_2}^*$: Presión parcial del hidrógeno (atmósferas)

$p_{O_2}^*$: Presión parcial del oxígeno (atmósferas)

i : Densidad de corriente eléctrica (I/A)

$$\xi_1 = 1.302$$

$$\xi_2 = -3.12 \times 10^{-3}$$

$$\xi_3 = 1.87 \times 10^{-4}$$

$$\xi_4 = 7.4 \times 10^{-5}$$

$$\xi_5 = 3.3 \times 10^{-3}$$

$$\xi_6 = -7.55 \times 10^{-6}$$

$$\xi_7 = 7.85 \times 10^{-4}$$

$$\xi_8 = 3 \times 10^{-5} \text{ [V]}$$

$$\xi_9 = 8 \times 10^{-3} \text{ [cm}^2/\text{mA}]$$

Debido a que las celdas pueden agruparse para formar una pila, el voltaje de salida de una pila sería:

$$V_{pila} = N V_{celda} \quad (9.10)$$

En donde N es el número de celdas conectadas en serie.

9.3. ANÁLISIS DE ESTADO TRANSITORIO

Para un mejor análisis, las causas que producen los transientes pueden ser agrupados en tres grandes grupos fuertemente relacionados [282]:

- Reacciones electroquímicas

- Transferencia de calor
- Flujo de agua

En duración de tiempo, los transitorios electroquímicos son los más cortos y los más largos los de flujo de agua, motivo por el cual los transitorios producidos por el agua han sido los más analizados.

9.3.1. Reacciones electroquímicas

Los elementos identificados para analizar las reacciones electroquímicas y su efecto en la respuesta transitoria de la PEMFC son:

- Variaciones en la carga
- Dinámica de la pila
- Variaciones en la concentración de los reactantes.

Siendo la espectroscopia de impedancia una herramienta útil para entender la respuesta dinámica en estos procesos [282,283]. A continuación, se analiza cada uno de ellos.

Variaciones de carga

Las variaciones de carga producen sub-impulsos o sobre-impulsos de voltaje, dependiendo si la carga aumenta o disminuye, respectivamente [237,284]. Los estudios numéricos y experimentales muestran transitorios en tiempos pequeños [282], y su relación con la distribución no uniforme de la densidad de corriente [282,285]:

Cuando la carga aumenta, la densidad de corriente aumenta, el flujo de electrones y protones aumenta, el flujo de las moléculas de agua que acompañan a los protones del ánodo al cátodo por electro-osmosis aumenta, el voltaje en la carga disminuye. Si el ánodo no está bien hidratado (**humidificado**), la membrana podría deshidratarse, perder conductividad protónica, disminuir el flujo de electrones y protones, disminuir la densidad de corriente, disminuir el voltaje en la carga y como consecuencia, producir un sub-impulso de voltaje (transiente), antes de establecerse un nuevo estado estacionario, que podría suceder en un tiempo de 20 [s].

Por otro lado, cuando el flujo de electrones y protones aumenta el flujo de los reactantes aumenta y la generación de agua aumenta. El agua llena los poros de la GDL, reduce el número de poros disponibles para el transporte de los reactantes y obliga a una reconfiguración del hidrogeno y del oxígeno.

El aumento en la estequiometria reduce la acumulación de agua, mejora la concentración/distribución de los reactivos **-más aún si los reactantes están humidificados bajo condiciones estables-** y, por lo tanto, reduce las tendencias a las variaciones bruscas de voltaje. Cambios en las condiciones de humidificación producirán transientes en la densidad de corriente [263]. Para tener una idea más clara, un exceso de 5 [mV] en una celda, daría un exceso de 5[V] en una pila de 1000 celdas; variación de voltaje que haría difícil la conducción de un vehículo con celdas de combustible.

De lo mencionado en los párrafos anteriores, se puede concluir que la densidad de corriente está fuertemente relacionada al flujo de agua a través de membrana (hidratación, electro-ósmosis) y por ello, matemáticamente este tema será incorporado al análisis de los transientes producidos por el flujo de

agua que será analizado más adelante. Adicionalmente, un análisis similar al realizado para la disminución de carga se puede hacer para el aumento de carga.

Dinámica de la pila

Al inicio de todo el proceso, la reacción electroquímica en el cátodo CLc genera agua. Parte de ella se dirige a la membrana y la mayor parte se dirige al canal GFCc atravesando la capa GDLc, produciéndose un gradiente de concentración del agua. El aire seco se humidifica y su frente de alta humidificación se dirige al centro del canal alterando el gradiente y provocando que la membrana absorba agua del gas humidificado. Esto a su vez aumenta la densidad de corriente. El agua se retira al canal y nuevamente cambia el gradiente a su situación inicial. Por la difusión del agua a través de la membrana, la diferencia de humedad relativa cátodo-ánodo aumenta la concentración del agua en el ánodo [286].

Por otro lado, la variación de la carga produce sobre-impulsos/sub-impulsos de voltaje, siendo los sobre-impulsos mayores en magnitud que los sub-impulsos y también los tiempos para llegar al estado estable, variando de 20 a 140 [s]. Los sobre-impulsos de voltaje se atribuye al tiempo requerido para hidratar la membrana, al transporte de gas, a la descarga de la doble capa; sin una identificación individual debido a la complejidad del sistema [282]. El sobre impulso ocurre solo en el caso de humidificación completa. El rebasamiento es característico de la alta concentración de oxígeno en los sitios de catalizador con baja densidad de corriente [286].

El tema de la hidratación de la membrana se incorpora a los transientes producido por el flujo de agua (deshidratación de la membrana), el de transporte de gas al de las variaciones en las concentraciones de los reactantes. Entonces, el efecto transitorio por la dinámica de la pila queda caracterizado por la descarga de doble capa que puede ser despreciado por ser bastante pequeño (0.2 μ s) [85, 236].

Experimentalmente, τ_{dl} es la constante de tiempo por la carga o descarga de la doble capa electroquímica [237], que ocurre en una capa delgada (del orden de los nm) adyacente a la interfaz de reacción y actúa como un capacitor durante el transiente. La constante de tiempo de la doble capa en la capa catalítica (CL) viene dada por:

$$\tau_{dl} = \delta_{CL}^2 a C \left(\frac{1}{k_{PEM}} + \frac{1}{\sigma_{PEM}} \right) = 0.2 [\mu s] \quad (9.11)$$

En donde:

- δ_{CL} : Espesor de la capa catalítica [10^{-5} cm]
- k_{PEM} : Conductividad protónica de la membrana [0.1 S/cm]
- σ_{PEM} : Conductividad electrónica de la membrana [50 S/m]
- a : Area efectiva del catalizador/volumen [10^3 m²/m³]
- C : Capacitancia [0.2 F/m²]

τ_{dl} es un valor pequeño y por ello puede ser despreciado.

Variaciones en las concentraciones de los reactantes

Las concentraciones de los reactantes inciden en los transientes de voltaje. Por ejemplo, si se suministra oxígeno puro el tiempo transitorio varía de 0.01 a 1 [s], mientras que si se usa aire el transitorio llega a los 2 [s]. La mejor respuesta de la PEMFC se debe al aumento de la presión parcial de oxígeno que

reduce las pérdidas de concentración al eliminar la resistencia por la difusión del oxígeno entre los otros gases del aire [237,282].

Otro factor que incide es la geometría de los canales, observándose que, si se comparan los campos de flujo interdigitados con los campos de flujo paralelos, la mayor concentración de oxígeno en los interdigitados da como resultado sobrevoltajes. El número de canales también influye, observándose que, a un mayor número de canales, la respuesta transitoria es más lenta y la distribución no es uniforme, lo que probablemente crearía puntos calientes en la MEA, degradándola.

Analizando la respuesta transitoria en los campos de flujo de diseño, sin considerarse el tema de la dilución de reactantes producidos por el flujo de agua analizado en la sección 9.3.3 [285]:

$$i_c(x, y) = C_{GFC} \frac{dv_c(x, y)}{dt} \quad (9.12)$$

En donde C_{GFC} es una capacitancia que depende de la geometría del canal (esto es, de su volumen) y la constante de tiempo τ_{GFC} es pequeña.

Al ser los tiempos pequeños, una primera aproximación en la búsqueda de un modelo de la PEMFC lleva a considerar despreciable la capacitancia C_{GFC} ; asumiéndose que no hay transientes producidos por el transporte de los reactantes (no dilución de reactantes).

Matemáticamente, en términos generales, las pérdidas por las reacciones electroquímicas están relacionadas a las pérdidas por activación -lentitud de las reacciones químicas-, por lo que se puede asumir que el voltaje natural por las pérdidas por activación es:

$$v_{an}(t) = v_{an}(t) = V_{an} e^{-\frac{t}{\tau_a}} \quad ; \quad V_{an} = v_{an}(t = 0) \quad (9.13)$$

En donde τ_a es la constante de tiempo por las pérdidas de activación [153].

Finalmente, considerando que los transientes de las reacciones electroquímicas por:

- Variaciones en la carga serán analizados en los transientes por flujo de agua (deshidratación de la membrana).
- Dinámica de la pila son los relacionados a la carga y descarga de doble capa, que por ser bastante pequeños no se los considera.
- Cambios en las concentraciones de los reactantes que son bastantes pequeños y por ello no considerados.

Como una primera aproximación se podría asumir que los transientes provocados por las reacciones electroquímicas, podrían ser despreciados.

9.3.2. Transferencia de calor

Uno de los efectos que incide considerablemente en el funcionamiento de la PEMFC es el transiente generado por la generación de calor y su transferencia. El calor ocasiona que debajo del canal de gas del GDL poroso, se expanda continuamente una región seca, por lo que es necesario mantener una

temperatura estable. Cada mol de hidrógeno-gas consumido produce 226 [kJ] de energía eléctrica (en OCV) y 59 [kJ] energía térmica; y si la densidad de corriente se incrementa, la energía térmica también [223-224,287].

El calor se genera por:

- La reacción electroquímica en la capa catalítica
- El transporte de los protones en la membrana (calentamiento resistivo-protónico)
- El transporte de los electrones en la GDL (calentamiento resistivo-electrónico)

Y se transporta por:

- Conducción
- Convección

A través de los campos de flujo, gracias a los gradientes de temperatura. Los transientes térmicos se los analiza en dos grupos:

- Variaciones de carga
- Dinámica de arranque y apagado

Variación de carga

Las variaciones de carga producen sub-impulsos o sobre-impulsos térmicos, dependiendo de si la carga aumenta o disminuye, respectivamente. Una gran variación podría producir retrasos significativos de hasta 5 minutos hasta que la temperatura se estabilice:

- Cuando la carga aumenta, la densidad de corriente aumenta, la temperatura de la celda aumenta, el potencial de activación aumenta, la presión de saturación aumenta no linealmente (P_{sat}), el aire transporta mayor vapor, la humedad relativa disminuye (a_w), el contenido de agua-líquida en la membrana disminuye (λ) [80], la resistencia de la membrana aumenta, el voltaje de la celda disminuye y podría causar serios problemas si no existe una adecuada gestión del agua (ver 9.3.3) [254].
- Si la corriente de la carga aumenta rápidamente, la temperatura en el catalizador podría aumentar de 3 a 7°C, incluso con una temperatura constante en los campos de flujo. Una pequeña generación de calor es suficiente para crear un alto impacto en la temperatura de la celda [282].
- Después de la variación de carga, las constantes de tiempo de los transientes térmicos pueden variar de segundos a minutos para alcanzar su estado estable, dependiendo del tamaño de la PEMFC y de su sistema de enfriamiento (forzado o natural). Con una pila comercial de 1200[W], 47 celdas (pila Ballard Nexa), el transitorio medido fue de 450 [s] [288].
- La variación en la carga ocasiona a su vez una demanda de energía que es satisfecha más rápidamente (entre 50-100 s) con un modelo de control difuso que con un PI estándar [157].
- Si hay variaciones de voltaje, los transitorios térmicos y electroquímicos se afectan entre sí durante largos periodos de tiempo. Cuando la temperatura aumenta, la condensación aumenta y el tiempo del transiente térmico es menor a cuando la temperatura disminuye (mayor distribución de agua-líquida en la evaporación)[282]

- Los refrigerantes mejoran la eficiencia de la pila al eliminar el calor, al tiempo que producen una distribución no uniforme de temperatura entre las celdas que la conforman. Los canales refrigerantes se los coloca en los canales de flujo -independientes de los canales de suministro de los reactantes-, para su eliminación controlada [288]. Al aumentar la carga, la energía requerida por el sistema refrigerante aumenta produciendo una disminución en el rendimiento de la PEMFC.
- En aplicaciones automotrices, para disminuir el tiempo de los transientes térmicos se requiere reducir la capacidad de almacenar calor de las diferentes capas de celdas de combustible y, por lo tanto, minimizar su grosor; criterio importante en el diseño de los subsistemas refrigerantes [282].

Por otro lado:

- Un aumento de la temperatura produce que la condensación del agua líquida disminuya y que disminuya (por convección) el contenido de agua en los canales de flujo; por encima del exceso de agua que paralelamente se produce por la mayor reacción electroquímica [289].
- A temperaturas elevadas, la caída de presión del flujo de 2-fases en el cátodo disminuye por la poca cantidad de agua acumulada en los canales del ánodo; mientras que en el ánodo no varía por la evaporación del agua acumulada [124,289].
- La temperatura de la celda y de los reactivos determinan la humedad relativa de los canales de flujo del ánodo y del cátodo y consecuentemente, la eliminación de agua de los canales por convección. Un flujo de reactivo con una humedad relativa baja tiene mayor capacidad para eliminar el agua líquida mediante la evaporación, lo que permitiría mitigar la inundación de cátodos [289]. El transiente en la temperatura sigue el perfil de una señal diente de sierra, por lo que se puede utilizar ecuaciones exponenciales para predecir la temperatura de la pila [111, 290].
- Se puede asumir que el transporte de vapor en la GDL es impulsado por un gradiente térmico, provocándose condensación si la temperatura o los gradientes térmicos disminuyen [286]. Los transientes durante la fase de condensación/evaporación del agua, son consistentes con la densidad de corriente de la celda [236,239,253,287].
- Puesto que los protones deben ir acompañados de moléculas de agua para pasar del ánodo al cátodo, la membrana de la celda debe estar lo suficientemente humidificada; por lo que el rendimiento de la celda depende en gran medida de la humedad y humidificación del gas de entrada [269], especialmente a las temperaturas más altas de operación (> 60°C). Un cambio en la humidificación de entrada provoca cambios en el rendimiento de la celda, en la generación de calor y, por lo tanto, en la temperatura de la celda.

Dinámica de arranque y apagado

En el arranque:

- Mientras la temperatura de la PEMFC aumenta desde la temperatura ambiente (~ 23°C) hasta la temperatura óptima de operación (~ 60°C), el rendimiento de la celda, la potencia generada, la acumulación de calor y la fase del agua, varían constantemente.
- Al pasar la temperatura de 40 a 60°C, el rendimiento de la celda mejora por el mejor transporte de los reactivos al disminuir la inundación en los medios porosos y de evaporar toda el agua líquida

en canales serpentinos y paralelos [289]. Sin embargo, si la temperatura aumenta hasta los 80°C, el rendimiento de la celda se ve afectado, por la deshidratación de la membrana, incapaz de ser compensada por la baja velocidad de los gases humidificados (flujo de 2-fases) [282].

En el apagado:

- Cuando se retira la carga y se permite que la celda se enfríe a condiciones ambientales, a menudo se utiliza una purga de gas para eliminar el agua restante de la celda durante el procedimiento de apagado. Una rápida disminución de la temperatura aumenta repentinamente el agua condensada en el sistema, lo que aumenta el requisito de purga de gas y reduce la eficiencia global del sistema.
- El agua condensada produce un calentamiento de las celdas, afectando la durabilidad de la membrana. Por ello, la purga del ánodo es necesaria para evitar que la tensión mecánica produzca una grieta en la membrana y consecuentemente, una rápida disminución del voltaje en circuito abierto, lo cual a su vez puede propagarse a las celdas vecinas, por la conexión en cascada de las celdas. La reintroducción de hidrógeno después de la falla produce una caída de voltaje que se propaga desde la grieta del ánodo al cátodo, debido a que la presión del ánodo es más alta que la presión del cátodo [191].
- Al reducirse de 80 °C a 60°C la temperatura, el voltaje en la carga mejora, lo que se atribuye a una hidratación de la membrana. Sin embargo, si la temperatura se reduce por debajo de los 55°C, aumenta la condensación en los canales reactivos y los medios porosos, dando lugar a inundaciones y a una disminución del rendimiento de la PEMFC [282].
- Como un comentario final, existe la necesidad de realizar más trabajos para comprender el comportamiento de la celda en el apagado y establecer procedimientos que reduzcan el tiempo de las purgas de gas.

Existen varios modelos para analizar el efecto transitorio del calor en la PEMFC; algunos de ellos modelados numéricamente:

- Que incluyen un modelo térmico estacionario al que se le añade un término de acumulación de calor como transiente térmico.
- Para estudiar el acoplamiento entre el transporte térmico y el transporte másico a través de la celda de combustible.
- Para estudiar el fuerte impacto sobre el contenido de agua en la PEM, en la GDLs y en los GFCs (flujo de 2-fases) [236].

Los modelos de PEMFC simplificados utilizan el número de Sherwood como una constante para ahorrar recursos computacionales en la simulación por convección forzada en los canales de aire [291,292], asunción que no siempre es válida y sobre la que hay muy poca información. [292, 293]. Es más fácil estudiar el efecto de la temperatura y la humedad relativa a través de la variación del número de Schmidt, pudiéndose a través de él predecir la variación del número de Sherwood dentro de ciertas condiciones de operación de la PEMFC [292].

Considerando que el calor de la PEMFC cambia por su resistencia interna (iónica y electrónica) y por la pérdida de reacción electroquímica (entropía, activación), la dinámica de generación y transferencia de calor en la PEMFC puede ser analizada por la siguiente ecuación [127]:

$$C_{p,c} \frac{dT_c}{dt} = h_A(T_a - T_c) + \sum Q_{in} \quad (9.14)$$

En donde:

- $C_{p,c}$: Capacidad térmica de la PEMFC [J/K]
- T_c : Temperatura de la celda [K]
- T_a : Temperatura ambiente [K]
- h_A : Coeficiente de transferencia de calor [W/K]
- Q_{in} : Fuente de calor interna de la PEMFC [W]

τ_T es la constante de tiempo relacionada a los efectos térmicos.

9.3.3. Flujo de agua

Los elementos identificados para analizar el flujo de agua y su efecto en la respuesta transiente de la PEMFC son:

- Deshidratación de la membrana [282,293,294].
- Inundación de las GDLs [236,239,272,284,294,295].
- Dilución de los reactantes en los GFCs [238,243,272].

Deshidratación de la membrana

Para mejorar la conductividad protónica y por ende tener un adecuado flujo de iones-cationes desde el ánodo al cátodo, la membrana inicialmente debe ser hidratada con agua en estado líquido. Se debe tener presente que, a diferencia del transporte protónico, el transporte de agua no es instantáneo, existiendo un desfase temporal entre el nuevo potencial aplicado y el cambio de hidratación de la membrana, lo que provoca hidratación/deshidratación de la membrana y como consecuencia de ello, un excedente/faltante de agua en la capa catalítica.

El transporte de agua en la membrana se produce por [294]:

- Arrastre electro-osmótico del agua con protones desde el ánodo al cátodo.
- Difusión debido al gradiente de concentración.
- Por reacción de reducción de oxígeno en el cátodo.

Como se mencionó en la sección 9.2.1, las **variaciones de la carga** están directamente relacionadas a la densidad de corriente y estas al flujo de agua a través de membrana (hidratación por retro-difusión, secado por electro-ósmosis). Tanto la DEO como la reacción, producen acumulación de agua en el cátodo.

Una breve revisión del estado de arte de la deshidratación de la membrana suministra la siguiente información:

- Si la carga disminuye, el agua almacenada por unos 10 [s] es suficiente para mantener la membrana hidratada. Una membrana completamente hidratada produce una respuesta transitoria más rápida. Para ello, se deben usar gases reactantes humidificados [237] y la membrana debe ser delgada, puesto que requiere menos agua y menos tiempo para hidratarse. Por lo tanto, la hidratación de la membrana es una función directa de las condiciones de saturación en el canal, de la tasa de generación de agua y de la capacidad de almacenamiento de agua de la membrana [237]. El tiempo requerido para que la hidratación de la membrana se estabilice es una función de la densidad de corriente y de la velocidad de cambio de las condiciones y puede ser de varios minutos. Si se introduce aire seco a 55°C, la resistencia de la membrana aumenta rápidamente y en los primeros 50 [s] se produce una considerable caída de voltaje en la celda [282].
- La membrana se humidifica completamente —tiempo para estabilizarla— en unos 25 [s]; 10 [s] en el área de entrada del flujo y 15 [s] adicionales en el área de salida del flujo. Cuando la membrana está hidratada, deshidatarla lleva unos 40 [s], que es el doble del tiempo para hidratarla, indicativo de un efecto de histéresis [286].
- La membrana no puede alcanzar la hidratación en estado estable antes de que la capa catalítica haya alcanzado su estado estable.
- La humectación de la membrana es un proceso bastante más rápido que la respuesta de secado y puesto que los gases reactivos tardan menos de un segundo en alcanzar su estado estable, no deben ser considerados en transitorios más largos [123]. El secado podría tardar hasta 20 minutos en alcanzar su estado estable [282], pero si es por arrastre electro-osmótico, podría ser instantáneo [263,284]
- La deshidratación de la membrana ocurre de manera parabólica, si se aumenta la carga escalonadamente [296]. Después del cambio de escalón, el contenido de agua en el ánodo disminuye mientras que en el cátodo aumenta por el arrastre electro-osmótico del agua, sin reposición (la resistencia de la celda es mayor a densidades de corriente más altas, debido a la DEO). La hidratación del ánodo alcanza su nivel más bajo en ~ 0.3 [s] después del cambio; el mismo tiempo que el voltaje de la celda alcanza su mínimo. La constante de tiempo de difusión de agua a través de la membrana (~ 0.2 s en $\lambda = 3$), coincide con el momento en que el voltaje de la celda alcanza el mínimo, lo que indica que la retro-difusión comienza a rehidratar el ánodo, alcanzándose un estado estable alrededor de 6 [s], tiempo similar al de la constante de tiempo de hidratación de la membrana que es de aproximadamente 7 [s] [284].

El no equilibrio entre absorción/no absorción de agua podría modelarse matemáticamente mediante la ecuación (7.24). Del análisis experimental de la sección 7.2.1 se determinó la ecuación (7.33), en donde R^{e-} es una constante que depende del ensamblado y, puesto que son metálicas, tanto en las placas terminales (EPa, EPc), como en las placas bipolares (BPa, BPc) no hay transientes, puesto que solo se tienen resistencias eléctricas [64].

Continuando con el análisis, $R^{H+} \gg R^{e-}$ y por ello, desde el punto de vista de transientes, se puede asociar a cada una de las resistencias una constante de tiempo; esto es:

$$(R_{PEM}^{H^+}, R_{CLa}^{H^+}, R_{CLc}^{H^+}) \rightarrow (\tau_{R_{PEM}^{H^+}}, \tau_{R_{CLa}^{H^+}}, \tau_{R_{CLc}^{H^+}}) \quad (9.15)$$

A su vez, considerando la hidratación inicial de la membrana mediante el uso de humidificadores externos, la retro-difusión del agua del CLc al CLa por efectos de la concentración, el arrastre electroosmótico desde el CLa al CLc (que va acompañado del transporte de los protones):

$$\tau_{R_{PEM}^{H^+}} \rightarrow (\tau_{R_{PEM,h}^{H^+}}, \tau_{R_{PEM,d}^{H^+}}, \tau_{R_{PEM,p}^{H^+}}) \rightarrow (R_{PEM,h}^{H^+}, R_{PEM,d}^{H^+}, R_{PEM,p}^{H^+}) \quad (9.16)$$

$\tau_{R_{PEM,h}^{H^+}}$ es la constante de tiempo para alcanzar el estado estable de hidratación de la membrana. Este tiempo es de 5-25 [s] experimentalmente. Está asociada a una $R_{PEM,h}^{H^+}$ y físicamente es el tiempo requerido para que la membrana gane agua y permita el paso adecuado de los iones-cationes. Se la determina igualando la tasa de producción de agua a la tasa de almacenamiento de agua [282,286,293]:

$$\tau_{R_{PEM,h}^{H^+}} = \frac{\rho_{PEM} \delta_{PEM} \Delta \lambda}{\frac{EW}{i}} \cong 7[s] \quad (9.17)$$

En donde:

- ρ_{PEM} : Es la conductividad de la PEM
- δ_{PEM} : Es el espesor de la PEM [$3 \times 10^{-5} m$]
- $\Delta \lambda$: Es la variación del contenido de agua en la PEM
- EW : Es el peso molecular equivalente de la PEM (pe., 1.1Kg/mol de Nafion)
- i : Es la densidad de corriente eléctrica

Un cambio en la corriente de carga hace que la membrana del lado del ánodo se seque. Luego, la membrana se rehidrata a través de la retro-difusión posterior del agua del cátodo, un proceso que requiere varios segundos (se debe recordar de la sección 7.1.1 las ecuaciones 7.1-7.3).

$\tau_{R_{PEM,d}^{H^+}}$ es la constante de tiempo por la retro-difusión del agua a través de la membrana ($\cong 0s$), asociada a una $R_{PEM,d}^{H^+}$ y físicamente es el tiempo requerido para estabilizar el desequilibrio que se produce por la generación de agua [237,284]:

$$\tau_{R_{PEM,d}^{H^+}} = \frac{\delta_{PEM}^2}{D_{PEM}^{H_2O}} = \frac{(3 \times 10^{-5})^2}{1 \times 10^{-10}} \cong 9 [s] \quad (9.18)$$

$$D_{PEM}^{H_2O} = \begin{cases} 3.1 \times 10^{-5} \lambda (e^{0.28\lambda - 1}) e^{-2346/T} & ; 0 < \lambda \leq 3 \\ 4.17 \times 10^{-8} \lambda (1 + 1.61 e^{-\lambda}) e^{-2146/T} & ; \lambda > 3 \end{cases} \quad (9.19)$$

En donde:

- δ_{PEM} : Es el espesor de la PEM [$3 \times 10^{-5} m$]
- $D_{PEM}^{H_2O}$: Es el coeficiente de difusión del agua en la membrana [$1 \times 10^{-10} m^2/s$]

$\tau_{R_{PEM,DEO}^{H^+}}$ es la constante de tiempo por la acumulación del agua en estado líquido en la membrana por electro-ósmosis, al fluir del ánodo al cátodo (ver sección 7.1.2). Es la que causa el desbalance de agua que debe ser gestionado y está asociada a una $R_{PEM,DEO}^{H^+}$ [237,239,293].

$$\tau_{R_{PEM,DEO}^{H^+}} = \delta_{CL}^2 a C \left(\frac{1}{k_{PEM}} + \frac{1}{\sigma_{PEM}} \right) = 2.4 \times 10^{-7} [s] \quad (9.20)$$

En donde:

- δ_{CL} : Es el espesor de la capa catalítica [10^{-5} m]
- k_{PEM} : Conductividad protónica de la membrana [10 S/m]
- σ_{PEM} : Conductividad electrónica de la membrana dada por la ecuación 7.4 [50 S/m]
- a : Area efectiva del catalizador/volumen [10^3 m²/m³]
- C : Capacitancia [0.2 F/m²]

Si se asume que la concentración del agua es aproximadamente lineal con el tiempo, el secado del ánodo debido a la resistencia electro-osmótica no ocurre.

Resumiendo, la hidratación y difusión de en la membrana, produce:

$$\tau_{R_{PEM}^{H^+}} \rightarrow \left(\tau_{R_{PEM,h}^{H^+}}, \tau_{R_{PEM,d}^{H^+}} \right) \rightarrow \left(R_{PEM,h}^{H^+}, R_{PEM,d}^{H^+} \right) \quad (9.21)$$

$$R_o = \frac{R^{e^-} + R_{PEM,h}^{H^+} + R_{PEM,d}^{H^+}}{\text{Resistencia medida}} + \frac{R_{CLa}^{H^+} + R_{CLc}^{H^+}}{\text{Resistencia no medida}} \quad (9.22)$$

Las constantes de tiempo que se relacionan a la acumulación de agua en los electrodos $\left(\tau_{R_{CLa}^{H^+}}, \tau_{R_{CLc}^{H^+}} \right)$ podrían alcanzar varios segundos, por lo que podrían ser consideradas para un adecuado control del funcionamiento de la PEMFC [272].

Puesto que las pérdidas por la deshidratación de la membrana están relacionadas a las pérdidas óhmicas —paso de los protones por la membrana—, se puede asumir que el voltaje natural por las pérdidas óhmicas es:

$$v_{on}(t) = V_{on} e^{-\frac{t}{\tau_o}} ; \quad V_{on} = v_{on}(t = 0) \quad (9.23)$$

En donde τ_o es la constante de tiempo por las pérdidas óhmicas. [173].

Inundación de los GDLS

Si la temperatura de la celda disminuye (T), la presión de saturación disminuye (p_{sat}), la humedad relativa aumenta (a_w), el contenido de agua en la membrana aumenta, **el contenido de agua en la GDL aumenta**, el número de poros disponibles para el transporte de reactante disminuye y aumenta la resistencia al transporte de masa.

Por otro lado, cuando el contenido de agua en la GDL aumenta, el agua en la interfaz GDL-CL aumenta, el contenido de agua en la membrana aumenta (podría inundarse) y el rendimiento de la PEMFC disminuye. La velocidad del contenido de agua en la GDL depende de su tasa de humectación, la misma que determina el volumen de agua que puede permanecer en la GDL cuando es sometida a las presiones capilares.

Una revisión de la literatura sobre este tema indica que:

- El transporte de agua en fase líquida es más lento en el cátodo que en el ánodo, por lo que la concentración de oxígeno requiere más tiempo para alcanzar su estado estable [297].
- El cátodo cuando va del 100% al 0% de humidificación (situación inversa) demora unos 40 [s], el doble del tiempo que cuando va de 0 al 100%, lo que indica que existe un efecto de histéresis [286] que depende de la acumulación del agua en el tiempo (por las limitaciones en el transporte de masa) [282].
- Una mayor cantidad de agua líquida en la GDLc (modelo unidimensional-isotérmico) permite a la PEMFC alcanzar su estado estacionario rápidamente. Esto se puede lograr si se aumenta la densidad de corriente, la misma que permite secar instantáneamente el ánodo (o la membrana si fuese necesario) por arrastre electro-osmótico, mientras toma varios segundos para rehidratarlo por el efecto de retro-difusión [263,284].
- El proceso de redistribución del agua afecta directamente a la respuesta del voltaje de la celda, lo que se puede controlar mediante el equilibrio dinámico entre la resistencia electro-osmótica y la retro-difusión en la membrana [263].
- En la PEMFC (ánodo sin salida), a densidades de corriente altas ($> 0.5 \text{ A/cm}^2$), el ánodo presenta transitorios de hasta 2000 [s] antes de estabilizarse [298].
- **El tiempo requerido para que la saturación de la GDL se estabilice** es de aproximadamente 10 minutos después de que haya cambios en la humidificación de los reactantes. Es un transitorio lento y ha sido observado utilizando radiografía de neutrones y radiografía de rayos X. Sin embargo, para analizar los transitorios rápidos y obtener una mejor comprensión de los mecanismos de transporte de agua al interior de las capas porosas y en las interfaces, se está requiriendo del uso simultáneo de varias técnicas de visualización [282].
- La humectación y des-humectación de la GDL afecta directamente a la hidratación de membrana, por ello, **el tiempo de respuesta transitoria de la humectación con GDL debe ser agregado al tiempo de cambio para la hidratación de la membrana**, mejorándose el indicador de la respuesta transitoria de dos fases [282].

Se ha investigado el efecto del espesor de GDL en el comportamiento dinámico del transporte de agua líquida utilizando un método de Boltzmann. Se simularon varias configuraciones de GDL con el objetivo de comprender fundamentalmente los fenómenos de flujo multifásico, reportándose resultados de saturación y distribución de agua, distribución de presión relativa que pueden ser utilizados en otras investigaciones [299].

El agua fluye de las CLs a las GDLs por el gradiente de concentración, a través de la estructura porosa de los GDL y que produciría inundación de las GDL. Puesto que es un fenómeno de difusión [238,290]:

$$\tau_{R_{GDL,d}} = \frac{\delta_{GDL}^2}{D_{GDL}^{eff}} = \frac{(3.16 \times 10^{-4} \text{ m})^2}{10^{-5} \text{ [m}^2/\text{s}]} = 10^{-2} \text{ [s]} \quad (9.24)$$

En donde:

D_{GDL}^{eff} : Coeficiente de difusión del agua en la GDL [$1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$]

δ_{GDL} : Espesor de la GDL [$3.16 \times 10^{-4} \text{ m}$]

Puesto que las pérdidas por inundación de la GDL están relacionadas a las pérdidas por concentración - transporte de masa-, se puede asumir que el voltaje natural por las pérdidas por concentración (GDL) es:

$$v_{cn(GDL),d}(t) = V_{cn(GDL),d} e^{-t/\tau_{c(GDL),d}} \quad ; \quad V_{cn(GDL),d} = v_{cn(GDL),d}(t = 0) \quad (9.25)$$

En donde $\tau_{c(GDL),d} = \tau_{R_{GDL,d}}$ es la constante de tiempo por las pérdidas de concentración en GDL [238].

Dilución de los reactantes en los GFCs

Un tema difícil es obtener información cuantitativa sobre la fracción del volumen de agua líquida y su cobertura en la GDL, parámetros claves que influyen en el rendimiento de la PEMFC y que están relacionados a su baja temperatura de operación. La inundación de LA PEMFC da como resultado un flujo de agua de 2-fases, esto es, líquido-gas. El agua fluye de los GDLs a los GFCs, por fuerzas capilares en las 2-fases:

- En vapor, por la humedad del oxígeno/aire y el agua evaporada.
- En líquido, por el proceso de condensación (las moléculas de agua gaseosa en el aire se convierten en moléculas de agua líquida cuando se adhieren a una superficie fría).

Hay una mezcla de los gases reactantes y del agua en estado líquido/gaseoso en los canales de los gases [272] y las gotas-líquidas en la interfaz GDL/GFC (por capilaridad) están en un estado transitorio-continuamente creciente, antes de ser arrastrados por la corriente de gas.

La mayor parte de la operación de la PEMFC se realiza con una constante estequiométrica, lo que permite un adecuado uso de reactivos; si existiese un cambio gradual en la densidad de corriente, habrá un cambio análogo en los caudales de gas de los reactivos. Normalmente, la GDL es altamente hidrofóbica (ángulo de contacto mayor que 110°), mientras que una de las características de los campos de flujo —y por lo tanto de los canales de flujo— es que son hidrofílicos, excepto en las esquinas redondas y en donde el ancho del canal es más pequeño [254].

Una revisión del estado de arte de la dilución de los reactantes en los GFCs nos suministra la siguiente información:

- El flujo de 2-fases líquido-gas puede estudiarse por métodos [289]:

- **Directos**, con técnicas que incluyen el control del flujo líquido-gas dentro del canal a través de una celda, imágenes de neutrones, rayos X y otros métodos de visualización.
- **Indirectos**, midiendo los parámetros resultantes de la acumulación del agua líquida, tales como la caída de presión, requiriéndose una mínima caída de presión para eliminar la condensación en los canales de flujo.
- Debido a la dificultad para realizar experimentos, se han desarrollado métodos para comprender el flujo de 2-fases mediante simulaciones y modelos computacionales. Algunos de estos modelos son [254]:
 - **Modelo de mezcla de múltiples fases (M2)**, que considera un fluido monofásico de fase variable en donde no hay fases separadas de líquido/gas y el flujo multi-fase se lo obtiene con una velocidad promedio de la masa líquido-gas mezcladas. Se incluye la saturación de agua líquida como una fracción de volumen de agua líquida [196,291].
 - **Modelo de múltiples fluidos**, en donde cada fase está representada por ecuaciones de conservación (masa, momento y energía), y las 2-fases acopladas por el estado de saturación. Comparado con el modelo M2, tiene pocas suposiciones, es más realista por la ecuación de agua-líquida, considera el equilibrio de transferencia de fase líquido-gas para describir condensación- evaporación [41], requiere un mayor número de variables y es un desafío emparejar las fases para lograr soluciones estables [146].
- Los esquemas M2 y de múltiples fluidos consideran el transporte en 2-fases líquido/gas, predicen la cantidad de agua-líquida y sus efectos en la PEMFC, pero no identifican la presencia de gotas-líquido o películas-líquido en los canales de gas. Algunos algoritmos de interfaz que si lo hacen (basados en métodos numéricos) son [254]:
 - **Lattice Boltzmann (LB)**: modelo a micro-escala, que considera al fluido como un conjunto de pseudo-partículas microscópicas que se propagan y colisionan sobre un mallado discreto (diferente al método de Navier-Stokes basado en ecuaciones continuas macroscópicas) [106,109,221-223].
 - **Red de poros (PN)**: modelo a micro-escala, que considera al medio poroso como una red de poros anchos conectados por constricciones más estrechas llamadas gargantas; por lo que representa toda la física relevante del flujo de 2-fases [260].
 - **Nivel establecido (LS)**: modelo a macro-escala, que considera tantos cambios topológicos como formas interfaciales complejas, de una forma sencilla, pero susceptible a errores de conservación de masa [264].
 - **Volumen de fluido (VOF)**: modelo a macro-escala, que simula fluidos miscibles resolviendo un conjunto de ecuaciones de impulso y luego rastrea la fracción de volumen de fluido en todo el dominio; considerando la tensión superficial (sus efectos de adherencia a las paredes) y sin errores de conservación de masa [114,257].
- Los modelos LB y PN al ser aplicables a micro-escala, no son adecuados para simular los patrones de flujo de 2-fases que se producen en los GFC, pero si para el transporte de agua y gas en las GDL. Por su lado, los modelos LS y VOF se adaptan bien al cálculo basado en leyes de conservación siendo el VOF el más utilizado por sus mejores resultados.

- De la sección 8.2.1 se sabe que, cuando la carga aumenta, la densidad de corriente aumenta, la caída de presión aumenta, el volumen de los gases reactivos que se movilizan por los canales aumenta, la velocidad del flujo de aire aumenta, se produce el agua en vapor y su velocidad aumenta. El agua en vapor que está presente en la CLc se transporta a la GDL en forma líquida, se acumula, emerge a la superficie de la GDL en algunas ubicaciones preferenciales; una parte se adhiere a la interfaz GDLc-GFCc en el lado del canal, bloqueando el paso de los gases reactivos y provocando un aumento en la caída de presión; el agua líquida si se acumula, termina siendo eliminada al ser arrastrada por la corriente de gas, alcanzándose un nuevo equilibrio entre el caudal del aire y el agua presente en los canales [292,300]. Si el agua se acumula en demasía provocaría lo que se conoce como **inundación de GFC** (similar a la inundación de GDL) [290].
- Por otro lado:
 - El bloqueo al paso de los gases reactivos produce un aumento en la resistencia en el canal, un aumento en el consumo de energía de las bombas que suministran los reactivos, un aumento en la potencia parásita y consecuentemente, una disminución en el rendimiento de la PEMFC, por lo que es fundamental comprender las implicaciones del flujo de 2-fases [254].
 - El aumento en la caída de presión (experimentalmente) se la observa a temperaturas bajas y se atribuye a la presencia de agua líquida en los canales reactivos (inundación de los canales), mientras que, a temperaturas altas y con menos agua líquida presente, el comportamiento de sobre-impulso es insignificante [289].
 - La acumulación de agua líquida en el lado del canal de la interfaz GDL-GFC, produce una mayor acumulación de agua en la capa catalítica, mayor hidratación de la membrana, menor resistencia de la membrana [217] y peligro de inundación en el GFC, por lo que se requiere una adecuada gestión del agua para no afectar el rendimiento de la PEMFC.
- Experimentalmente, el crecimiento y eliminación de gotas de agua en los canales es un transiente periódico de 80-180 [s] que también produce fluctuaciones de baja frecuencia en la GDL y pese a la dificultad que representan para el transporte del aire, el aire llega a la capa catalítica del cátodo después de atravesar la interfaz GFCc-CLc, por lo que la resistencia de transporte al interior de la interfaz (en la GDL) es irrelevante para el transporte convectivo del aire a la CLc [292].
- En las PEMFC, el diseño del campo de flujo del cátodo es muy importante, porque un excelente diseño de canal de flujo aumenta la velocidad del agua líquida y mejora la distribución de los reactivos, influyendo en el rendimiento electroquímico de la pila. Es así como la introducción de una estructura cónica e inclinada mejoró la eficiencia de transmisión de las gotas en el canal de flujo, guiando la trayectoria del flujo y reduciendo la aparición de gotas [267]. Por otro lado, los canales en paralelo mejoran la respuesta transitoria de forma similar a como lo hacen las altas relaciones estequiométricas y las altas presiones operativas, puesto que requieren menos caída de presión que los canales serpentina; sin embargo, son propensos a una mala distribución del flujo [292]. Por su parte, los canales en serpentina favorecen el rendimiento en estado estable.
- La superficie GDL hidrófoba y las paredes de canales hidrófilas han demostrado ser la mejor combinación para la eliminación de agua, así como para el transporte de gas desde el canal a la GDL. Además, el agua-líquida es más fácil de remover con aire a altas velocidades y en canales rectos [254].

- El modelo 3-D multifase CFD se utiliza ampliamente para optimizar la gestión térmica y del agua de la PEMFC. Sin embargo, aún se subestima el efecto de la gestión térmica debido a la falta de un canal refrigerante y a las condiciones límites de temperatura constante. Además, por las dificultades de acoplamiento y la gran cantidad de cálculos que se requiere, aún no se ha desarrollado un modelo que simule en detalle el flujo de 2-fases en los canales y refleje su efecto sobre el rendimiento de la PEMFC [301].
- El transporte de agua al interior del canal puede verse influido por tres fuerzas; tensión superficial, corte del flujo de gas y gravedad. El número de Bond describe la relación entre la fuerza de gravedad y el efecto de tensión superficial:

$$B_o = \frac{(\rho_f - \rho_g)gL^2}{\gamma} \quad (9.26)$$

En donde:

- B_o : Número de Bond
- ρ_f : Densidad del agua fase-líquida
- ρ_g : Densidad del agua fase-gas
- g : Constante de la gravedad
- L : Longitud característica (radio de la gota de fluido, diámetro del capilar...)
- γ : Tensión superficial del fluido.

El impacto de la gravedad en el flujo de 2-fases es insignificante, mientras que la tensión superficial tiene un impacto dominante.

Puesto que las pérdidas por dilución de los reactantes en el GFC están relacionadas a las perdidas por concentración -transporte de masa-, se puede asumir que el voltaje natural por las pérdidas por concentración (GFC) es:

$$v_{cn(GFC),st}(t) = V_{cn(GFC),st} e^{-\frac{t}{\tau_{c(GFC),st}}} \quad ; \quad V_{cn(GFC),st} = v_{cn(GFC),st}(t=0) \quad (9.27)$$

$\tau_{c(GFC),st}$ es la constante de tiempo por las pérdidas de concentración en GFC.

Matemáticamente, en forma general, combinando la respuesta forzada y la respuesta natural (ecuaciones 9.1c, 9.6e, 9.13, 9.23, 9.25, 9.27):

$$v_{celda}(t) = \left[E_{oc} - A \ln(i) - R_o i - B \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) \right] + [V_{on} e^{-t/\tau_o} + V_{an} e^{-t/\tau_a} + V_{cn} e^{-t/\tau_c}] \quad (9.28)$$

$$v_{celda}(t) = V_f + [V_{on} e^{-t/\tau_o} + V_{an} e^{-t/\tau_a} + V_{cn} e^{-t/\tau_c}] \quad (9.29)$$

Un modelado del efecto de los transientes en una OD, relacionándolas a las constantes de tiempo, sería [238]:

$$V_f = \underbrace{E_o - A \ln(i)}_{\tau_a} - \underbrace{i (R^{e-} + R_{PEM}^{H+} + R_{Cl_a}^{H+} + R_{Cl_c}^{H+})}_{\tau_o} - \underbrace{\ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right)}_{\tau_c} \quad (9.30)$$

Finalmente, como una primera aproximación:

- Los transientes provocados por las reacciones electroquímicas, podrían ser despreciados, puesto que el valor a considerarse es carga/descarga de la doble capa y tiene una constante de tiempo de $\tau_{dl} = 0.2 [\mu s]$ (ver 9.2.1).
- Los transientes provocados por los flujos de agua y relacionados a:
 - La deshidratación de la membrana, por difusión se asocia a $\tau_{R_{PEM,d}^{H^+}} \cong 0.2 - 9 [s]$
 - La inundación de las GDLs podría ser despreciado por cuanto su constante de tiempo es de $\tau_{c(GDL),d} = \tau_{R_{GDL,d}} = 10^{-2} [s]$.

Quedando para el análisis transitorio, únicamente los producidos por el flujo de agua relacionado a la inundación de la membrana [286].

$$v_{celda}(t) = V_f + V_{on}e^{-t/\tau_o} + V_{cn}e^{-t/\tau_c} \quad (9.31)$$

Lo anterior se fortalece con los experimentos realizados con técnicas de imágenes de neutrones para explorar la posible contribución del flujo de dos fases en medios porosos a las pérdidas por transporte de masa (uno de los contribuyentes menos comprendidos al sobrepotencial en los electrolizadores). Se encontró que el aumento de las pérdidas de transporte de masa con el aumento de las densidades de corriente y las presiones operativas no estaban relacionados con el flujo de 2-fases en la mayor parte de las GDL. Concluyendo, el flujo de 2-fases en las GDL es puramente capilar y que lo más probable es que el origen del aumento de las pérdidas por transporte de masa se encuentre en la interfaz entre la GDL y la capa catalítica (CL) [302].

Resumiendo:

Tabla 9.1: Análisis de estado transitorio

Proceso/Componente	Const. de tiempo	Valor [s]	Importante
Reacciones electroquímicas, $v_{an}(t)$	τ_r	$\rightarrow 0$	No
<i>Variaciones en la carga</i>	—	—	—
-Electroósmosis	—	—	—
<i>Dinámica de la pila</i>	τ_{dl}	2.4×10^{-7}	No
-Carga/descarga de doble capa			
<i>Variaciones en la concentración de los reactantes</i>	τ_{GFC}	0.01 – 2	No
-Convección			
Transferencia de calor	τ_t	$\rightarrow 120$	Si
<i>Térmica</i>	τ_t	40-120	Si
Flujo de agua	τ_f	$\rightarrow 180$	Si
<i>Hidratación de la membrana</i>	τ_o	$\rightarrow 25$	Si
-Hidratación de membrana	$\tau_{R_{PEM,h}^{H^+}}$	5 – 25	Si
-Retro-difusión	$\tau_{R_{PEM,d}^{H^+}}$	0.2 – 9	
-Hidratación de capa catalítica	$\tau_{R_{CLa}^{H^+}}, \tau_{R_{CLc}^{H^+}}$	1	Si
-Secado por electro-ósmosis	$\tau_{R_{PEM,DEO}^{H^+}}$	2.4×10^{-7}	No
<i>Inundación de las GDLs</i>	τ_{c1}	$\rightarrow 0$	No
-Difusión	$\tau_{R_{GDL,d}}$	10^{-2}	No
<i>Dilución de los reactantes en los GFCs</i>	τ_c	$\rightarrow 180$	Si
-Capilaridad (tensión superficial)	$\tau_{m,p}$	80-180	Si
-Gravedad		$\rightarrow 0$	No

9.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO

Este capítulo analiza el estado de arte de la respuesta transitoria de la PEMFC, producida por los procesos de:

- Transporte de especies gaseosas (hidrógeno, oxígeno),
- Fases del agua (vapor, líquido)
- Cargas eléctricas (electrones, protones)
- Energía (calor)

Para una mejor comprensión, pueden ser agrupados en tres categorías:

- 1) **Electroquímicos:** Los transitorios electroquímicos son muy rápidos. El sobre-impulso surge de los cambios en la concentración de reactivo y el sub-impulso de los cambios en la hidratación de la membrana; ambos se estabilizan en los primeros segundos.
- 2) **Térmicos:** Los transitorios térmicos tienen una duración mucho más larga y se observan durante las condiciones de arranque y apagado. Los resultados revelaron que el aumento de la temperatura y la velocidad del flujo de gas es beneficioso para la eliminación del agua.

- 3) **Bifásicos:** Los transitorios de dos fases también tienen una duración prolongada y consisten en cambios en la hidratación de la membrana. Los efectos se han simulado con VOF y los resultados indican que el agua líquida aumenta la caída de presión en los canales y la resistencia al transporte de los reactivos en los sitios activos.

Se descubrió que los transitorios están intrínsecamente relacionados, se afectan mutuamente a través de la celda y que:

- La distribución de temperatura:
 - A través de la celda, está dominada por el calor de la reacción
 - A lo largo del canal, está dominada por el calentamiento óhmico.
- La respuesta dinámica de la PEMFC está condicionada:
 - Por la acumulación de agua, si opera a baja humedad
 - Por el transporte del oxígeno, si opera a alta humedad

Finalmente, el modelo propuesto describe la operación dinámica de la inundación de la PEM, considerando los transitorios producidos por reacciones electroquímicas y por flujo de agua; el voltaje de salida se modela con una suma de dos funciones amortiguadas exponencialmente con amplitudes dependientes del estado estacionario.

10. FUNCIONAMIENTO, OPTIMIZACIÓN Y ENSAMBLADO DE LA PILA (P6)

10.1. FUNCIONAMIENTO DE LA PILA

Desde un punto de vista integral, considerando especialmente el transporte de reactantes, la difusión en las capas difusoras de gases, el transporte de iones con o sin membrana, el transporte de electrones, la gestión del calor y del agua, la respuesta a transientes, su geometría, sus materiales y sus parámetros; se ha analizado y modelado el funcionamiento de la pila, analizándolo por métodos numéricos [69,71,121,175-202] y por otros métodos tales como diseño de experimentos, modelos orientado a objetos, redes neurales [21,23, 88,204-211].

10.2. OPTIMIZACIÓN DE LA PILA

Buscando optimizar el funcionamiento de la pila como un sistema, considerando como variable de salida la densidad de potencia, se ha buscado mejorar la geometría, se han seleccionado nuevos materiales y se han utilizado metodologías como control por lógica difusa, diseño de parámetros, diseño de geometrías, control de sistemas no lineales, controladores de orden complejo fraccional, redes neurales [20, 157-226].

Para regular la relación de exceso de oxígeno de PEMFC y optimizar el funcionamiento de la PEMFC, se ha propuesto:

- Un modelo dinámico basado en parámetros físicos que analiza los efectos de la presión, temperatura y humidificación de los reactantes sobre el rendimiento de la pila [92].
- Un método de control adaptativo robusto (RAC) [301].
- Un modelo de control adaptativo con control de referencia (MRC) [303].
- Un método de control de modo deslizante (SMC) [304,305]
- Un modelo de control no lineal basados en observaciones [306]
- Modelos robustos para determinar los parámetros de la PEMFC, incluyendo métodos probabilísticos [307,308]

Uno de los inconvenientes en la calidad de la energía son las perturbaciones y la forma de compensarlo es a través de un restaurador de voltaje dinámico (DVR). En un estudio de un sistema de generación-distribución a base de PEMFC, se utilizó el DVR junto a un controlador difuso de algoritmo genético (FCGA), lográndose compensar las variaciones de voltaje y armónicos en la carga, con mejores resultados que con otros tipos de controladores [309,310].

10.3. ENSAMBLADO DE LA PILA

Para el ensamblado de la pila, se ha realizado un análisis de los sistemas colectores de corriente y de los platos bipolares [227,228], de la selección de materiales/aditivos [229-231] y del mejoramiento de los canales para obtener una mejor distribución de los campos de flujo de fluidos [232-236].

PARTE III

UNA VISIÓN DE SOPORTE A LA PILA DE COMBUSTIBLE

11. SISTEMAS DE ENERGÍA (A1)

Uno de los temas que se ha analizado de la pila es el relacionado al acondicionamiento y gestión de su potencia, habiéndose analizado entre diversos temas, su comportamiento dinámico, sus aplicaciones residenciales, los convertidores DC/DC y DC/AC que podrían utilizarse, los tipos de filtros que podrían aplicarse, los ciclos de vida de los equipos que operan con hidrogeno y las tecnologías para la conversión de energía solar.

11.1. SISTEMAS CON PILAS DE COMBUSTIBLE

Una revisión de la literatura de los sistemas de energía con PMEFC es la siguiente:

- Sistemas de energía híbridos que consisten en una PEMFC, un banco de baterías y celdas solares, que para su administración utiliza un sistema robusto para el control de la temperatura de la pila, la estrategia para administrar energía (EMS) y un modelo de simulación, lográndose validar los datos en forma experimental, de tal forma que, a futuro, el sistema híbrido pueda ser utilizado en aplicaciones personalizadas [183].
- Sistemas que incluyen subsistemas para suministro de aire, humidificador de membrana, suministro de combustible y una unidad de gestión del calor que incluye radiador, ventilador, bomba de circulación de agua fría, caracterizándose el comportamiento dinámico de dichos elementos [178].
- Sistemas para aplicaciones residenciales, considerando [179]:
 - Controladores proporcionales-integrales (PI) para ajustar la presión del flujo de los reactantes y los flujos de agua.
 - Controlador con realimentación de la corriente de carga para mantener el exceso de oxígeno deseado.
 - Un controlador de búsqueda para determinar el punto de potencia óptimo.
 - Controladores de realimentación negativa para alimentación de CA y acondicionamiento de energía.
- Sistemas para vehículos eléctricos híbridos (HEV) con ultra-capacitores y PEMFC acoplados y conectados a un bus DC a través de un convertidor “buck-boost” para el ultra-capacitores y un convertidor elevador para la PEMFC [180].
- Se ha utilizado la PEMFC para mejorar el filtrado de un filtro convencional de potencia activa, suministrar energía a la carga y servir de interfaz entre la red eléctrica y las fuentes de energía renovables; utilizando un inversor de 5-niveles como derivador, aprovechando sus ventajas de baja distorsión armónica, reducidas pérdidas por conmutación y alta capacidad para compensar el factor de potencia [182].
- Se ha aplicado el algoritmo Perturbar y Observar (P&O) para el seguimiento y control del punto de máxima potencia para diferentes sistemas de energía (celdas de combustible, paneles

fotovoltaicos, concentradores planos e intercambiadores de calor), concluyéndose que las curvas de densidad de energía o potencia los caracterizan bastante bien. Las variables que afectan la potencia son: Voltaje, corriente, temperatura, humedad, presión, velocidad del fluido, reacciones químicas [183].

- Se ha evaluado el ciclo de vida de los sistemas de energía de hidrógeno; clasificándolos por:
 - Su proceso de producción en: Termoquímicos, electroquímicos, biológicos
 - Su alcance en: Solo producción, producción y uso en transporte, producción y uso en generación eléctrica.

Con resultados que impactan el calentamiento global, el consumo de energía y la expansión del sistema [184].

- Se discute la conversión de energía solar a combustible, así como la necesidad de un esfuerzo intensivo de investigación y desarrollo para lograr procesos a escala, puesto que debe satisfacer la necesidad de energía de la humanidad y ayudar al medio ambiente. Esa investigación está orientada a procesos combinados de celdas fotovoltaicas y electrolisis, electrolisis conducida foto-electroquímicamente y procesos termoquímicos [185].
- Los avances tecnológicos en dispositivos electrónicos de potencia en los últimos años y el aumento en la integración de los recursos de energía distribuida han transformado la red de energía convencional en una red sofisticada e inteligente. Se ha realizado el análisis de flujo de carga de redes de distribución AC-Multi terminal-DC empleando convertidores de fuente de voltaje y control de voltaje de CC, considerando interrupciones de la línea de CC [311].
- La pila PEMFC y los ultra-capacitores, se los ha utilizado para suministrar energía a una bicicleta con pedal eléctrico [312].
- Las PEMFC han sido utilizadas como respaldo de las fuentes de energía fotovoltaicas que son dependientes de las condiciones ambientales, tanto en estaciones remotas como en aplicaciones residenciales, pudiendo el sistema PEMFC-fotovoltaico suministrar energía durante las estaciones de verano e invierno, si fuese necesario [313-316].
- Uno de los elementos que incrementa los costos de las PEMFC son los electrodos que normalmente son elaborados de platino, siendo una de las formas de reducir dichos costos el uso del carbón activado como electrodo de súper-capacitores. El carbón activado es obtenido de los desperdicios de la fabricación industrial del Shochu, bebida alcohólica destilada similar al whiskey y que se produce en Japón [317].

En el caso de los vehículos eléctricos con PEMFC, la estrategia de gestión energética (EMS) debe ser eficiente bajo diferentes condiciones de conducción. Hay tres tipos de EMS utilizadas: control de reglas difusas, control de reglas deterministas y optimización global.

Un ejemplo es el estudio que, considerando las variables de estado, la minimización del consumo y el control de los modos de operación determinó la cantidad de hidrógeno, el estado de carga de la batería y la distribución de potencia óptima de los sistemas de almacenamiento de energía del vehículo. Los autores lograron -mediante simulación- reducir el consumo de combustible, las fluctuaciones de

potencia e incrementar la eficiencia energética, al comparar su trabajo con otras estrategias de gestión energética: el método de la máquina de vectores de soporte probabilístico optimizado con la teoría de evidencia de Dempster-Shafer (PSVM-DS), y el FCGA [318]. Otro ejemplo es el controlador difuso de algoritmo genético multi islas (FCGA-MI), que permite optimizar genéticamente las funciones de pertenencia del control difuso. Los resultados de la simulación confirmaron que el FCGA-MI proporciona una potencia de salida más estable y reduce el consumo de hidrógeno, al compararse con el FCGA [319].

11.2. SUBSISTEMAS DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

La pila de celda de combustible requiere algunos subsistemas que sean un soporte para su adecuado funcionamiento. Algunos de estos subsistemas son [72,320]:

- Gestión de gases
- Gestión de calor
- Gestión de agua

11.2.1. Gestión de reactantes

La función principal de este subsistema es suministrar los reactantes a las condiciones de trabajo: temperatura, humedad, presión y velocidad del flujo. La importancia de este subsistema se complementa con la sección 9.2.1. en donde se realiza un análisis de los transientes producidos por las reacciones electroquímicas y concretamente por las variaciones en las concentraciones de los reactantes. El control de los flujos es importante y para ello se tienen diferentes tipos de control de válvulas [321].

El control de los flujos es importante puesto que si no es suficiente la cantidad de hidrogeno u oxígeno se produce una disminución en el voltaje de salida de la PEMFC, mientras que, si hay un exceso, se producen potencias parasitas.

El subsistema de reactantes relacionado al control del aire normalmente consta de un filtro para eliminar impurezas, un compresor de aire, un humidificador y válvulas. La gestión del oxígeno se lo ha realizado con métodos basados en modelos como los controladores lineales proporcional integral (PI), proporcional integral derivativo (PID), proporcional derivativo (PD), cuadrático-gaussiano (QG), paramétricos; etc. Estos métodos funcionan bastante bien si el sistema es lineal, pero tiene limitaciones si el sistema es no lineal [352]. Para solucionar dichas limitaciones, se utiliza los controladores no lineales multivariantes, predictivos, adaptivos robustos (RAC) [301], adaptivos con control de referencia (MRC) [303], basado en observaciones[306], los de modo deslizante, especialmente los de alto orden. Lamentablemente, estos controladores son pocos prácticos por su complejidad [304,305].

11.2.2. Gestión de calor

Como se ha mencionado anteriormente:

La gestión del calor se relaciona al calor generado internamente por la reacción catódica y a los gases humedecidos; especialmente si la carga aumenta y el ánodo no está adecuadamente hidratado (**humidificado**). Un análisis detallado que permite apreciar la importancia de la gestión del calor se encuentra en las secciones 8.1 (remoción del calor) y 9.2.2. (transitorios producidos por la transferencia de calor).

La gestión del agua es uno de los temas más importantes y su adecuado manejo requiere conocer su transporte y distribución a través de los poros y de las fibras de carbono de la GDL. Su dependencia con la carga es notable, a tal punto que, si se aumenta la carga el contenido de agua-líquida en la membrana (λ) disminuye. Un análisis detallado de lo que significa en una PEMFC la gestión del agua, se encuentra en las secciones 8.2. (remoción de agua, hidratación de la membrana, arranque en frío) y 9.3.3(transitorios producidos por el agua).

11.2.3. Gestión de carga

Cuando la carga eléctrica(externa) es variable, un tema no abordado adecuadamente es el enlace en tiempo real entre el acondicionamiento de las variables del subsistema de gas (temperatura, humedad, presión y velocidad del flujo) y los parámetros que determinan su comportamiento.

La importancia de este subsistema se complementa con la sección 9.2.1. en donde se realiza un análisis de los transientes producidos por las reacciones electroquímicas y concretamente por las variaciones en la carga.

Tabla 11.1 Subsistemas de la pila de combustible

Subsistema	Objetivo del subsistema	Objetivo de control	Partes, piezas, equipos
Gestión de Reactantes			
· Hidrogeno	· Optimizar el uso de H2	· Temperatura de H2 · Humedad de H2 · Presión de H2 · Caudal másico de H2	· Enfriador · Soplador · gasómetro de alta presión
· Aire	· Optimizar el uso de O2 · Mejorar la vida útil de la PEMFC	· Temperatura de aire · Humedad de aire · Presión de aire · Caudal másico de O2 · Relación exceso de O2 ·	· Compresor de aire · Humidificador · Válvula de reducción de presión · Válvula eléctrica rápida
Gestión de otros productos			
Agua	· Mantener la membrana hidratada	· Transferencia de agua · HR de la membrana	· Depósito de agua · Separador de agua
Calor	· Mantener la temperatura de la pila Reducir consumo de combustible	· Temperatura	· Calentador
Gestión de Carga	Mantener potencia adecuada del PEMFC.	· Corriente de salida · Potencia de salida	· Convertidor CC/CC;

12. DIAGNÓSTICO Y DETECCIÓN DE FALLAS (A2)

El objetivo de una herramienta de diagnóstico es identificar y aislar las fallas que puedan ocurrir, en un sistema que se está monitoreando en tiempo real. En el caso de la PEMFC, su óptimo funcionamiento está dado por su respuesta eléctrica, por lo que los estados críticos que pueden ocasionar un mal funcionamiento dependen de la demanda de energía de la carga y están directamente relacionados a los niveles de hidratación de la membrana.

La finalidad de este capítulo es analizar la precisión y confiabilidad de las diferentes metodologías de diagnóstico y detección de fallas, que ayuden a evitar una degradación prematura de la PEMFC.

12.1. METODOLOGÍAS PARA EL DIAGNÓSTICO Y DETECCIÓN DE FALLAS

Un método eficiente debe ser capaz de diagnosticar:

- Fallas múltiples
- Fallas invisibles
- Fallas con alta precisión
- Fallas en línea

Lamentablemente, la mayoría de los métodos aún no cumplen con todos estos criterios y normalmente asumen que las pilas de combustible son idénticas, evitando considerar la falta de homogeneidad espacial en las distribuciones de agua y temperatura y que las distribuciones están muy influenciadas por las fallas [322].

Actualmente, la fiabilidad y la durabilidad son obstáculos para la comercialización de las PEMFC, por lo que el diagnóstico de fallas en línea es una solución en esos dos aspectos. Normalmente, el modelo físico es válido para una determinada pila y no puede ser utilizado en otra pila. Para evitar un modelo físico-matemático complejo, se han construido modelos de “caja negra”, utilizando redes neuronales, obteniéndose buenos resultados para una falla única, no así si se trata de múltiples fallas, sin considerar que la falta de homogeneidad espacial es difícil de describir mediante un modelo cuantitativo [322].

Estimar las variables de estado que afectan el funcionamiento de las PEMFC ha sido difícil y por ello se han desarrollado técnicas para diagnosticarlas y detectar a tiempo sus fallas. Las metodologías con las que se cuenta son las que se basan en modelos y las que no se basan en modelos (tabla 12.1):

Tabla 12.1 Métodos para el diagnóstico y detección de fallas

<i>Basados en modelos</i>	Aproximación cualitativa Aproximación cuantitativa
<i>Basados en no-modelos</i>	<p>Inteligencia artificial</p> <ul style="list-style-type: none"> • Redes neurales • Lógica difusa • Neural-difusa <p>Estadísticas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Componentes principales <ul style="list-style-type: none"> • PCA • KPCA • Discriminante de Fisher <ul style="list-style-type: none"> • FDA • KFDA • Redes Bayesianas <p>Procesamiento de señales</p> <ul style="list-style-type: none"> • Transformada de Fourier <ul style="list-style-type: none"> • FFT • STFT • Transformada Wavelet

12.1.1. Basadas en modelos

Requieren el conocimiento interno de la celda para aproximarla de forma cuantitativa -a partir de ecuaciones diferenciales- a métodos numéricos; o cualitativa -a partir de experimentos-, a circuitos eléctricos o electrónicos, por ejemplo [187,192].

Los circuitos eléctricos podrían generarse a partir de los métodos basados en no-modelos (redes neurales, lógica difusa, estadísticos). Los modelos pueden adoptar los programas y equipos que se utilizan en el análisis de redes eléctricas y electrónicas, tales como Matlab/Simulink y medidores de impedancia electroquímica (EIS). El EIS es una poderosa herramienta de caracterización electroquímica para el diagnóstico de fallas, particularmente los problemas de gestión del agua. Su función de prueba está integrada en el convertidor CC/CC por lo que no requiere de instrumentos adicionales. Sin embargo, la prueba demora unos 10 minutos, lo que lo hace no viable para el diagnóstico en línea, incluso si se aumentase su ancho de banda [322].

El **modelo eléctrico** presenta características adecuadas para el diagnóstico de fallas puesto que puede ser caracterizado por ecuaciones diferenciales que pueden linealizarse alrededor del punto de operación deseado, obteniéndose información del comportamiento de la pila. Su señal de voltaje en función del tiempo permite tener en cuenta los diferentes estados de la PEMFC (inicial, transitorio y estacionario), lo que permite proponer controles dinámicos [186]. Por otro lado, también puede asociarse con la variación/estimación de los parámetros del circuito, permitiendo el uso de un enfoque paramétrico para el diagnóstico, como el filtrado de Kalman [321].

Un ejemplo de lo indicado es el modelo matemático simulado en Matlab/Simulink que predice la respuesta eléctrica a diversas entradas —como por ejemplo a cargas variables—, y que permite predecir el rendimiento de la PEMFC en términos de eficiencia y producción de energía. Desafortunadamente, al ser un modelo diseñado para bajas temperaturas, se desconoce su respuesta a altas temperaturas [323].

Otro trabajo que sirve de ejemplo es la implementación del NEOPARD-X, un modelo numérico que analiza en detalle los procesos físicos que gobiernan la PEMFC, esto es, el flujo multifase, el flujo no-isotérmico, el transporte de carga eléctrica y el transporte del oxígeno. Se concluye que la contribución de la difusión a la impedancia total es pequeña, que los gradientes de concentración a lo largo del canal tienen un fuerte impacto y que la parte inductiva de la impedancia es dependiente de la humedad. Los resultados se validaron con mediciones de impedancia bajo diferentes condiciones de operación [324].

Algunos ejemplos de modelos eléctricos-electrónicos que se han generado se los puede observar en la figura 12.1 [79-83].

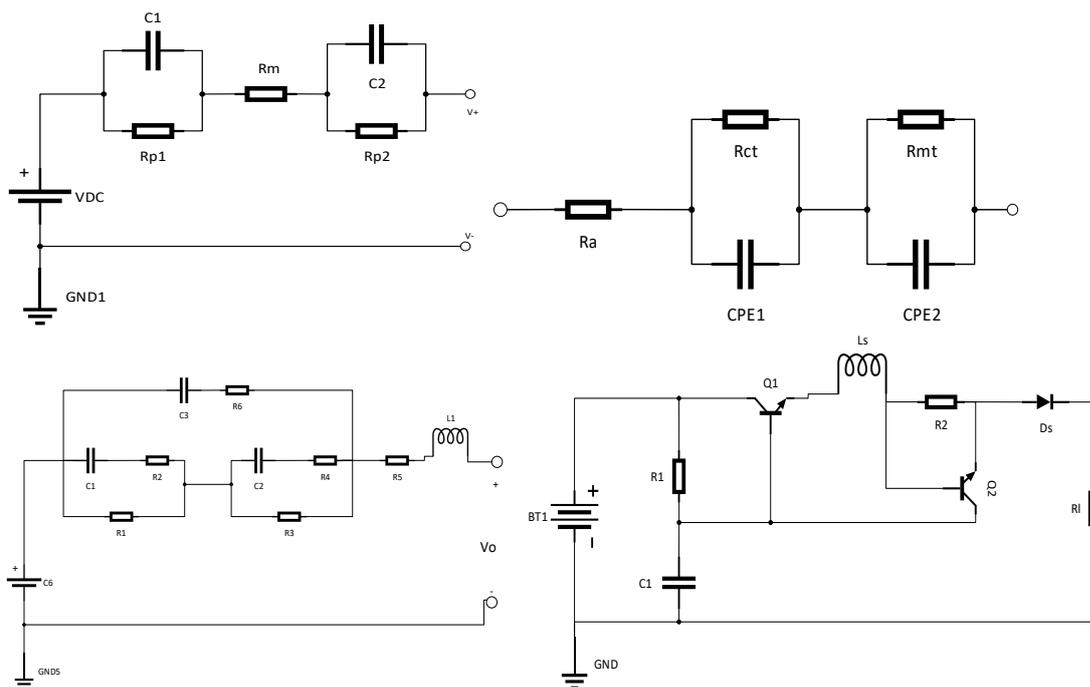


Figura 12.1 Modelos eléctricos-electrónicos

Otro método robusto que ha sido utilizado es la técnica de imágenes de neutrones para explorar la posible contribución del flujo de 2-fases en medios porosos a las pérdidas por transporte de masa (uno de los contribuyentes menos comprendidos al sobrepotencial en los electrolizadores). El estudio encontró que el aumento de las pérdidas de transporte de masa con el aumento de las densidades de

corriente y las presiones operativas no estaban relacionados con el flujo de 2-fases en la mayor parte de las capas de difusión de gases (GDL); concluyendo que el flujo de 2-fases en los GDL es puramente capilar y que lo más probable es que el origen del aumento de las pérdidas por transporte de masa, se encuentre en la interfaz entre GDL y la capa catalítica (CL) [302]. Utilizando la misma técnica, otro estudio investigó el impacto de la temperatura en el flujo de 2-fases y demostró que, al aumentar la temperatura, la saturación de los GDL disminuye. Según el estudio, también parece que a temperaturas elevadas (mayor a 60°C), la densidad de corriente tiene un impacto en la saturación del GDL anódico, por lo que recomiendan operar a altas temperaturas, para lograr un óptimo transporte de agua y oxígeno [251].

Otra técnica robusta es la resonancia magnética que permite visualizar el contenido de agua en la membrana y que correlaciona el voltaje de salida de la pila con sus condiciones de operación [325]. Por otro lado, también se han realizado mediciones del campo magnético que rodea a la pila PEMFC, basado en la relación entre densidad de corriente-campo magnético, obteniéndose gráficos que permiten determinar si una pila está o no saludable. Una pila no saludable estará seca o inundada [190].

Otro ejemplo de un método basado en modelos es el control predictivo con filtros de Kalman (PCKF), un poderoso estimador de estados para un sistema no lineal y sensible como la PEMFC; que aproxima la distribución de estado mediante variables aleatorias gaussianas (GRV). Existen dos tipos de filtros el extendido (EKF) y el unscented (UKF). Un estudio desarrolló un estimador robusto con UKF para determinar en el cátodo, el estado de la válvula de escape del control de presión en el subsistema de suministro de gases [321]. En líneas similares, otro estudio desarrolló un estimador preliminar para regular en el lado del ánodo, el nivel de saturación de agua líquida en la GDL, lugar en donde ocurre la inundación de las PEMFC que se utilizan especialmente en los automóviles [327]. Se debe recordar que el PCKF requiere medir varios estados con bastante precisión, para posteriormente usarlos como valores iniciales de siguientes cálculos.

Otro ejemplo es un trabajo que analiza el diagnóstico de fallas basada en datos, considerando la dinámica del sistema, la falta de homogeneidad espacial y los voltajes de las celdas como observaciones para el diagnóstico. El enfoque utiliza la transformada Shapelet —una herramienta de análisis de series de tiempo— para extraer las características y la herramienta de soporte de esferas multiclase-soporte de máquina de vectores, para la clasificación (SSM-SVM). La validación se realiza en el banco de pruebas experimental [322].

Otro trabajo mezcla algunas técnicas para determinar la humedad relativa a cargas variables. Se utilizó un enfoque de volumen de control múltiple, validado experimentalmente. Un análisis de la temperatura, de la distribución de vapor y la cuantificación de la degradación de la membrana mediante un filtro de Kalman. La combinación de estas técnicas permitió mejorar en tiempo real las metodologías de detección de fallas basadas en modelos de las PEMFC [127].

12.1.2. Basadas en no-modelos

Los métodos basados en no-modelos requieren una gran cantidad de datos para poder realizar el diagnóstico de fallas mediante inteligencia artificial, métodos estadísticos o procesamiento de señales [71,188].

Inteligencia artificial

Redes neuronales (NN): Es uno de los más populares para diagnosticar fallas, puesto que permite aprender y mapear un sistema no lineal si se tiene un conjunto de datos de entrada y salida. Una de las más utilizadas es la red neuronal de Hamming (HNN), diseñada para reconocer patrones binarios. Esto es, dado un patrón de entrada decide un patrón representativo lo más cercano a él. HNN consta de dos capas: una de avance y una recurrente (figura 12.2).

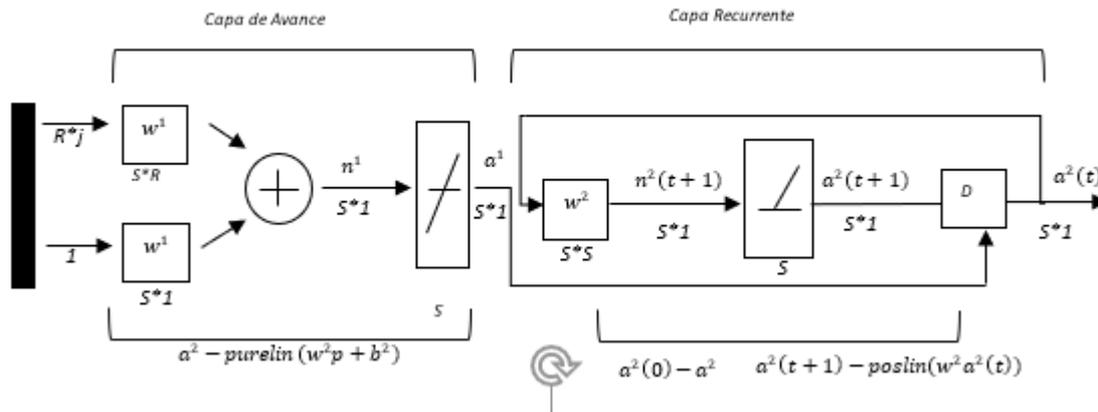


Figura 12.2 Capa de avance y Capa Recurrente

Una ilustración de la red neuronal es el procedimiento de diagnóstico para la gestión del agua (secado e inundación), que identifica algunos parámetros, entre los que destaca la constante de tiempo de difusión con valores cercanos a 0.1 (s). Sin embargo, el artículo no menciona la constante de tiempo capilar (tensión superficial) que es la más importante en el análisis del flujo de agua, cuyo valor normalmente oscila entre 80-180 (s) [328]. Otro ejemplo es el modelo de sensor de red neuronal a través de diagramas Nyquist para los estados de secado o inundación del PEMFC, sin tener en cuenta el control del flujo de aire húmedo [283]. En la misma línea, El controlador Neural-PID ha permitido el control de las variables flujo de reactantes, presión y temperatura, demostrando su eficacia en la detección de fallas como inundaciones, flujo de reactantes y averías como pérdida del compresor [329].

Lógica difusa (FL): FL es una técnica de clasificación que organiza la información y maneja la imprecisión de un sistema imitando el razonamiento humano. Puede usarse para el reconocimiento de patrones o generación de residuos, puesto que permite agrupar en varios grupos, datos difusos [326]. Cada grupo es un conjunto difuso a cuyos elementos se les asocia una función de pertenencia. Las funciones de pertenencia pueden ser trapezoidal, lineal o curva. Se basan en reglas heurísticas de la forma SI (causa) ... ENTONCES (efecto)...

La lógica difusa se la utiliza cuando los procesos son no-lineales, subjetivos o su complejidad es tan alta que no existe precisión en los modelos matemáticos que lo describen.

Una ilustración de lógica difusa es el modelo para diagnosticar el estado de hidratación de la PEMFC, considerando la humedad relativa en la membrana, la dinámica de los gases y el voltaje de salida. Mediante cambios graduales en la carga y en el agua presente en el aire, el modelo determina si se debe inundar o secar la membrana. Los resultados se presentan mediante un espectro de impedancia [326].

Por otro lado, el sistema de suministro de aire a la PEMFC tiene características de perturbaciones externas y parámetros inciertos, lo que dificultan obtener un modelo preciso y estable. La falta de oxígeno ocasiona una baja concentración de reactivos, aumentando las pérdidas por concentración, ocasionando la degradación de los componentes de la pila e incidiendo hasta en un 30% en el

rendimiento de la pila. Igual existe un problema si hay un exceso de oxígeno, por lo que se requiere que las presiones y los flujos de los gases reactantes sean altas. Si el oxígeno es tomado de la atmósfera, su exceso se utiliza para eliminar el agua de la reacción y prevenir la condensación del agua en la pila. Esta pila es conocida como de cátodo abierto, puesto que no tiene recirculación [331].

En esta línea, un modelo propuesto es un controlador robusto adaptativo basado en un sistema lógico difuso tipo 2, para controlar la relación de exceso de oxígeno del sistema de suministro de aire, validado mediante simulación numérica y experimentación (en hardware). En comparación con el controlador difuso tipo 1 y el controlador proporcional integral derivativo (PID), su rendimiento es mejor. El modelo asume que la presión del ánodo está controlada y que es igual a la presión del cátodo; que los reactantes se humedecen de forma rápida y constante y que se dispone de hidrógeno comprimido a alta presión [306].

En la misma línea de controlar el suministro de aire, utilizando el modelo difuso de Takagi-Sugeno se ha propuesto un controlador predictivo de media móvil para aplicaciones en automóviles, que adicionalmente suprime las fluctuaciones causadas por el cambio de carga. Se demuestra que el método propuesto puede controlar con precisión el suministro de aire a los valores deseados. El modelo asume que la presión del ánodo está controlada y que sigue la presión del cátodo en tiempo real; que los reactantes se humidifican, que la humedad de la membrana es del 100% y que no hay pérdidas por la transmisión del gas [332]. Otro ejemplo es un controlador difuso tipo 2 de intervalo adaptativo, que evita la falta de oxígeno a la pila y maximiza la producción de energía (optimizando la relación de exceso de oxígeno). Los resultados teóricos y experimentales verificaron su efectividad [299].

Otro trabajo para el control de suministro de oxígeno basado en lógica difusa, sin subsistema de recirculación (cátodo abierto), con controlador proporcional integral y parámetros seleccionados con algoritmo genético, determina que el flujo de oxígeno es proporcional a la corriente extraída de la pila. Se logró al mismo tiempo, bajos consumos de oxígeno y menos variaciones del voltaje de la pila [331].

Siguiendo la línea de controlar el suministro de aire, un control PID difuso basado en la función granular (GFPID) cuya ventaja quedó verificada, al superar el problema de la linealidad del control PID y de las limitadas reglas difusas del control PID difuso adaptativo (AFPID). El modelo demostró su precisión y su capacidad de ajustar en línea los parámetros PID, con ciertas limitaciones, pues asume que se cumple la ley de los gases ideales, que la temperatura se mantiene constante y que el hidrógeno se mantiene humidificado [333].

El control de la presión del hidrógeno es fundamental para el rendimiento y la durabilidad de las PEMFC. Uno de los problemas críticos es la fluctuación de la presión causada por el cambio de carga o por la apertura y cierre de la válvula de purga que, en condiciones dinámicas y complejas, no es fija. Hasta la fecha, los controladores más utilizados son los PID con sistemas de inyección common-rail y existen algunas nuevas propuestas de control.

En la línea del control de la presión del hidrógeno, uno de los nuevos trabajos propuestos es un controlador robusto basado en un controlador PI auto-adaptivo de lógica difusa (FLPIF), con parámetros de ganancia actualizados con reglas difusas, para el control de la válvula de purga. Los resultados obtenidos fueron superiores a los del controlador PI convencional y al del controlador PI de lógica difusa (FLPI), mitigando la caída de presión dentro de 0.1 kPa y controlando la variación de presión en estado estacionario del suministro de hidrógeno en el rango de 1.5 a 2 kPa, para una pila de 80 kW [334]. En la misma línea, otro de los trabajos propuestos es el controlador difuso Mandani, -aplicado a calderas y

máquinas de vapor- con un sistema de inyección common-rail mejorado; cuyos resultados permitieron estabilizar la presión del hidrógeno, al ser comparado con el controlador PID [335].

Finalmente, el control PID difuso de orden fraccionario (FOFPID) ha demostrado sus ventajas con respecto al control PID difuso estándar, al reducir la codificación a la mitad el número total de parámetros de las funciones de pertenencia a optimizar. Un trabajo en este campo es el FOFPID optimizado con un algoritmo de red neural, que permitió a su vez, optimizar los factores de escala de entrada y salida, los parámetros de función de pertenencia de las entradas del controlador y el orden de la fracción [336].

Neural-difusa (ND): Integra la capacidad de adaptación de la red neural y el enfoque cualitativo de la lógica difusa, siendo una de las más populares el sistema adaptativo Neuro-Lógico (ASNf) (figura 12.3).

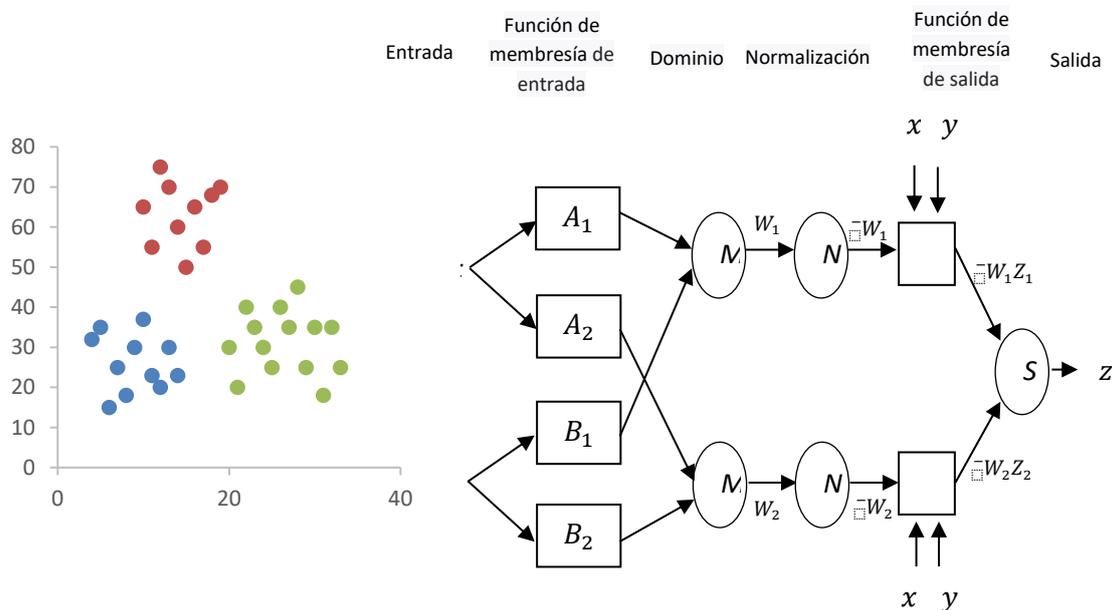


Figura 12.3 sistema adaptativo Neuro-Lógico

Un trabajo utilizando un modelo neuro-difuso como sistema de inferencia y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) como sensor, permite predecir la humedad relativa de una PEMFC [337].

Finalmente, el pronóstico es un método de diagnóstico de ingeniería que puede predecir la vida restante del sistema y evaluar su confiabilidad. Puede ser basado en modelos, no modelo o híbrido y se ha aplicado en diversas áreas como telecomunicaciones, materiales, electroquímica. Un ejemplo es el método de pronóstico basado en modelos semi-empíricos que pueden predecir la degradación de PEMFC y estimar su vida útil restante. Los resultados muestran que puede lograr una predicción precisa de la tendencia de degradación de las PEMFC, ya sea de su perfil completo o de la degradación correspondiente a la corriente máxima de funcionamiento [338]. Otro ejemplo en la misma línea es un modelo de envejecimiento descrito en el apartado 3.2, basado en tecnología de pronóstico y gestión de la salud (PHM). Este modelo, a su vez, utiliza principios físicos basados en las leyes de Butler-Volmer, donde el voltaje es función de la densidad de corriente y los parámetros físicos de la celda [76].

Métodos estadísticos

El enfoque estadístico utiliza la información de las condiciones y modos de operación para generar la función de densidad de probabilidad del voltaje de la celda [186].

Análisis de componentes principales (PCA): PCA permite reducir las dimensiones de las variables de un proceso reteniendo la información más valiosa; convirtiendo a las variables correlacionadas en componentes principales (no correlacionados) que representan la mayor varianza entre las variables. La figura 12.4 muestra a las variables originales x_1 y x_2 y los componentes principales y_1 y y_2 que representan las dos mayores varianzas entre x_1 y x_2 .

Análisis discriminante de Fisher (FDA): El FDA es otra técnica para reducir las dimensiones de las variables. Los datos recopilados a diferentes condiciones de operación se registran y clasifican en diferentes clases. Posteriormente se determina un conjunto de vectores discriminantes maximizando la dispersión entre las clases y minimizando la dispersión dentro de cada clase. Puesto que el objetivo del FDA es consistente con la identificación de fallas, sus resultados generalmente son mejores que el PCA. La figura 11.5 muestra las variables originales (x , y), con los puntos azules y naranjas representando dos clases diferentes y el vector v_1 la proyección de dichos puntos. A diferencia del PCA que busca una dirección para la mayor variación, el FDA busca una dirección para la mayor discriminación.

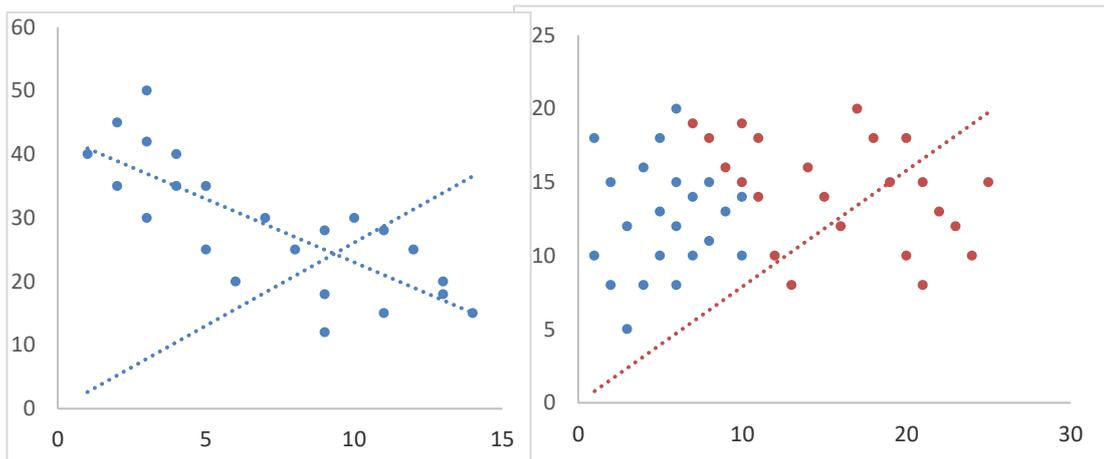


Figura 12.4 Análisis PCA

Figura 12.5 Análisis FDA

Red bayesiana (BN): La BN es un clasificador estadístico expresado en gráficos probabilísticos, en donde los nodos representan las variables aleatorias y los arcos la independencia condicional. En la figura 12.6 los nodos están dispuestos en tres capas (sensores, patrones y causas de fallas) y la relación entre los nodos de cada capa es causa-efecto, cuantificada por probabilidades condicionales.

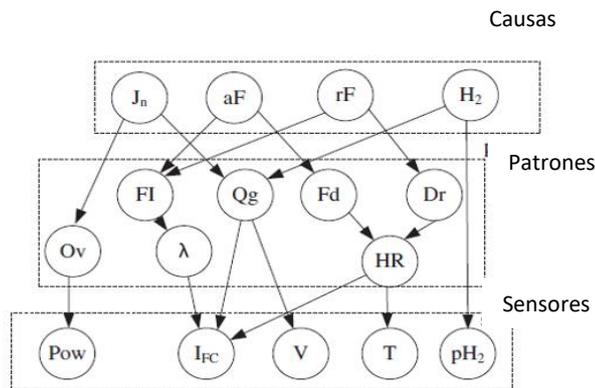


Figura 12.6 Red bayesiana causa-efecto.

12.2. PROCEDIMIENTO PARA LA CLASIFICACIÓN DE FALLAS

La figura 12.7 aplica las herramientas para el diagnóstico y detección de fallas de las PEMFC, para lo cual [188]:

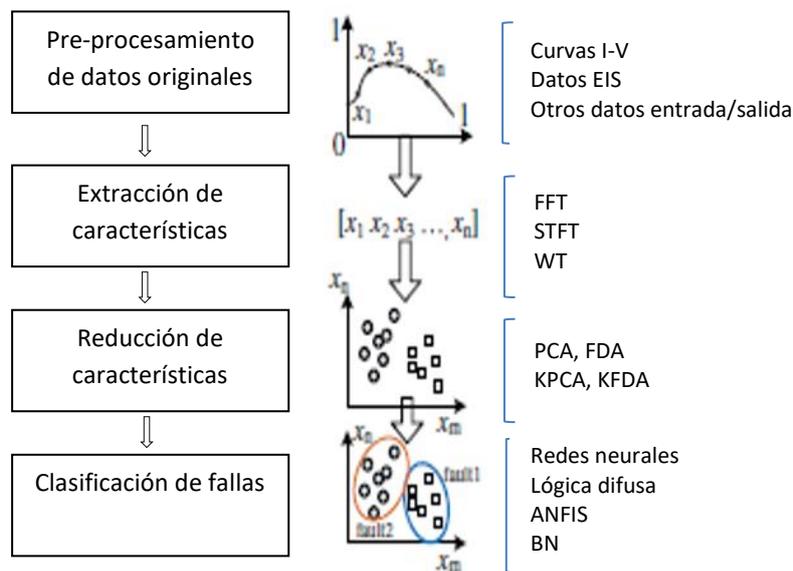


Figura 12.7 Diagnóstico y detección de fallas de las PEMFC.

12.2.1. Monitoreo y procesamiento

Se discuten métodos que garanticen una representatividad de la base de datos (por ejemplo, del grado de inundación o secado) y de cómo validar dichos resultados en forma real. Es así como los datos originales para el análisis de fallas, se los obtiene de las curvas de polarización de la FC, de la

espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), de los diagramas de Nyquist, de la voltametría cíclica (CV) y de la voltametría de barrido lineal (LSV). Para facilitar su procesamiento:

- Sus datos deben ser normalizados puesto que son adquiridos de diversos sensores y con diferentes rangos.
- El ruido de los datos de entrada debe ser eliminado para disminuir potenciales errores.

12.2.2. Extracción de características

El objetivo es extraer las características relevantes de una falla y para ello se utilizan las técnicas FFT STFT y WT, puesto que las tres técnicas permiten convertir los datos del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia.

12.2.3. Reducción de características

Para reducir las características ya extraídas de una falla -que podrían estar correlacionadas- se utilizan las técnicas PCA y FDA si las características son lineales; KPCA y KFDA si las características son no lineales. En algunos casos, la extracción y la reducción de características se pueden integrar en un solo paso.

12.2.4. Clasificación de fallas

La clasificación consiste en agrupar los datos en clases que comparten el mismo valor predeterminado. Las clases generalmente son definidas por un experto. Para el diagnóstico de pila de combustible, "inundación" y "secado" representan dos clases correspondientes al mismo fenómeno (cantidad de agua). A menudo se utilizan tres clases: SECO, NORMAL, INUNDADO e incluso se puede distinguir entre ánodo y cátodo [189].

Finalmente, para clasificarlas cualitativa o cuantitativamente, se utiliza NN, FL, neural-difusa, BN.

NN selecciona un patrón de salida, a partir de un patrón de entrada. Tienen nodos de entrada y salida. Un nodo de entrada (capa de entrada) se asocia a cada atributo de la característica y se conecta a cada nodo de salida (capa de salida). La conexión se asocia a un peso y según el algoritmo que cambia el peso, los nodos de salida se mueven. Se han obtenido predicciones de la degradación de la PEMFC con un error de 0.0695%, considerando como variables la corriente, la temperatura de la pila, la presión del aire, la presión del hidrógeno y la humedad del aire [97].

FL maneja la imprecisión en el sistema imitando el razonamiento humano y, por lo tanto, maneja la incertidumbre de los datos reales. Si se considera particiones no superpuestas (una entidad pertenece o no a una clase) se obtendrán clases nítidas. Neural-difusa combina la capacidad de adaptación de NN con el razonamiento cualitativo de FL.

12.2.5. Análisis de resultados

El objetivo es verificar que el diagnóstico sea significativo y útil, como para generar alarmas e integrarlas en el control de fallas.

12.2.6. Validación de resultados

Las validaciones de los resultados de los algoritmos nos dan una medida de la calidad de estos. La validación puede ser:

- **Externa**, cuando se compara la clase resultante con la clase de la base de datos de prueba (clase verdadera).
- **Relativa**, cuando se comparan las clases resultantes del mismo algoritmo bajo diferentes condiciones; esto es, se analiza la consistencia de los resultados.

PARTE IV

MODELOS PARA EL CONTROL Y OPTIMIZACION DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

13. MODELO NUMÉRICO PARA EL TRANSPORTE DE REACTANTES

Se propone un modelo para el transporte del hidrogeno en el canal del ánodo, partiendo de la ecuación de conservación del momento para un fluido viscoso, en donde las ecuaciones que describen la velocidad del fluido (hidrógeno) al interior de un canal de gas en forma de paralelepípedo (ecuaciones 5.38-5.40).

Si se considera que $v = \frac{\eta}{\rho_f}$ y que además el fluido tiene velocidad a lo largo del eje z, que su velocidad no cambia con el tiempo ni con el eje z, que la viscosidad es constante tanto en x como en y:

$$v_x = v_y = 0 \quad ; \quad \frac{\partial v_z}{\partial t} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad ; \quad v_x = v_y \quad (13.1)$$

La ecuación (5.40) quedaría expresada de la forma:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) \quad (13.2)$$

Se puede obtener la η del hidrógeno a partir de las condiciones ambientales (T=25°C):

$$\eta \approx \eta_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \left(\frac{T_0 + S}{T + S} \right) = 8.411 \left(\frac{298}{273} \right)^{1.5} \left(\frac{273 + 47}{298 + 47} \right) = 8.9 \times 10^{-6} \left[\frac{Kg}{m.s} \right] \quad (13.3)$$

Mediante métodos numéricos (elementos finitos), se puede determinar la velocidad del hidrogeno en el canal:

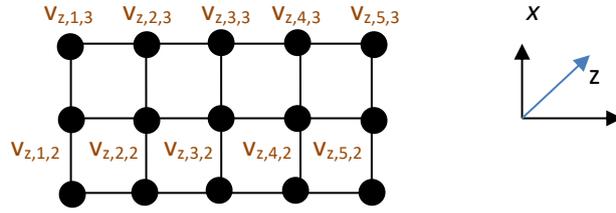
$$\left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) = \frac{v_{z,i+1,j} + v_{z,i-1,j} + v_{z,i,j+1} + v_{z,i,j-1} - v_{z,i,j}}{(\Delta x)^2} \quad (13.4)$$

Considerando unas especificaciones comerciales que permitan un funcionamiento adecuado de la pila y una simplificación de los cálculos, las dimensiones de los canales serían:

$$(x, y, z) = (1, 2, 100) 10^{-3} [m] \quad (13.5)$$

Y con estas dimensiones se puede considerar un mallado de:

$$(\Delta_x, \Delta_y) = (0.5, 0.5)10^{-3} [m] \quad (13.6)$$



Los nodos que están en contacto con las paredes tienen velocidad cero y son:

$$v_{z,1,1} = v_{z,1,2} = v_{z,1,3} = v_{z,2,3} = v_{z,3,3} = v_{z,4,3} = v_{z,5,3} = v_{z,5,2} = v_{z,5,1} = v_{z,4,1} = v_{z,3,1} = v_{z,2,1} = 0 \quad (13.7)$$

Y los nodos que no tienen velocidad cero son:

$$v_{z,2,2} = v_{z,4,2} ; v_{z,3,2} \quad (13.8)$$

Escribiendo las ecuaciones de aproximaciones:

$$\frac{v_{z,3,3} + v_{z,3,1} + v_{z,4,2} + v_{z,2,2} - 4v_{z,3,2}}{(\Delta x)^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\Delta p}{L_z} \quad (13.9)$$

$$\frac{v_{z,2,3} + v_{z,2,1} + v_{z,3,2} + v_{z,1,2} - 4v_{z,2,2}}{(\Delta x)^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\Delta p}{L_z} \quad (13.10)$$

En donde L_z es la longitud del canal en la dirección z . Considerando una caída de presión en el canal $150 \left[\frac{Kg}{m \cdot s^2} \right]$ y la viscosidad del hidrogeno de $8.9 \times 10^{-6} \left[\frac{Kg}{m \cdot s} \right]$:

$$\frac{2v_{z,2,2} - 4v_{z,3,2}}{(0.5 \times 10^{-3})^2} = \frac{-150}{(8.9 \times 10^{-6})(100 \times 10^{-3})} \quad (13.11)$$

$$2v_{z,2,2} - 4v_{z,3,2} = -42,13 \quad (13.12)$$

$$\frac{v_{z,3,2} - 4v_{z,2,2}}{(0.5 \times 10^{-3})^2} = \frac{-150}{(8.9 \times 10^{-6})(100 \times 10^{-3})} \quad (13.13)$$

$$v_{z,3,2} - 4v_{z,2,2} = -42.13 \quad (13.14)$$

Expresándolo en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} 2 & -4 \\ -4 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{z,2,2} \\ v_{z,3,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -42,13 \\ -42,13 \end{bmatrix} \quad (13.15)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones por cualquier método pues se ha reducido a una ecuación lineal de segundo orden —incluido el uso de herramientas como Matlab u Octavie—, se obtiene:

$$\begin{bmatrix} v_{z,2,2} \\ v_{z,3,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 15,05 \\ 18,06 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ s \end{bmatrix} \quad (13.16)$$

$$v_{z,2,2} = v_{z,2,4} \quad (13.17)$$

Con estos valores, se podría terminar:

- La tasa del flujo volumétrico del hidrógeno
- La tasa del flujo de masa del hidrógeno
- Si el flujo es o no laminar
- La corriente y la potencia que genera la celda de combustible
- El número de celdas para una pila de 300W (requerida por el motor de un vehículo eléctrico).

Considerando que la densidad del hidrógeno es de $7 \times 10^{-2} \frac{Kg}{m^3}$ y que el voltaje generado por una celda en circuito abierto es de 1.23 [V] (ecuación 6.35) y de $0.6 \leq V \leq 0.7$ [V] con carga.

a) Tasa de flujo volumétrico del hidrógeno (caudal)

El flujo volumétrico viene dado por:

$$Q = A \overline{v_z} \quad (13.18)$$

El área será la del rectángulo formado por los ejes x-y, mientras que para determinar la velocidad promedio del flujo, se debe de integrar:

$$\overline{v_z} = \frac{\iint v_z dx dy}{\iint dx dy} = \frac{\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^3 v_{z,i,j} A_{i,j}}{\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^3 A_{i,j}} = \frac{v_{z,2,2} A_{2,2} + v_{z,4,2} A_{4,2} + v_{z,3,2} A_{3,2}}{L_x L_y} \quad (13.19)$$

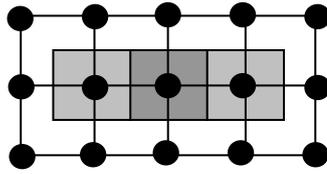
Dónde:

$A_{i,j}$: área del cuadrado relacionado a la velocidad $v_{z,i,j}$

L_x, L_y : Longitudes del canal en las direcciones (x,y) respectivamente.

El método FEM asume que la velocidad $v_{z,i,j}$ es la misma en todo el cuadrado $A_{i,j}$ y es importante notar que:

- | | |
|---|------------------------------|
| El área de los cuadrados sombreados | $= (\Delta x)^2$ |
| El área de los cuadrados no sombreados en las esquinas | $= \frac{1}{4} (\Delta x)^2$ |
| El área de los cuadrados no sombrados superiores-inferiores | $= \frac{1}{2} (\Delta x)^2$ |



$$A_{2,2} = A_{4,2} = A_{3,2} = (0.5 \times 10^{-3})(0.5 \times 10^{-3}) = 0.25 \times 10^{-6} \quad (13.20)$$

$$\bar{v}_z = \frac{(15.05 + 15.05 + 18.06)(0.25 \times 10^{-6})}{(1 \times 10^{-3})(2 \times 10^{-3})} = 6.02 \frac{m}{s} \quad (13.21)$$

Y por lo tanto el caudal (tasa de flujo volumétrico):

$$Q = A\bar{v}_z = [(1 \times 10^{-3})(2 \times 10^{-3})][6.02] = 12.04 \times 10^{-6} \frac{m^3}{s} \quad (13.22)$$

b) La tasa de flujo de masa de hidrógeno

$$\dot{m} = \rho Q = (7 \times 10^{-2})(12.04 \times 10^{-6}) = 8.43 \times 10^{-7} \frac{kg}{s} \quad (13.23)$$

c) Flujo laminar

Para que un flujo sea laminar, el número de Reynolds dado por las ecuaciones (5.7) y (5.8) debe ser ≤ 500 :

$$Re_h = \frac{\rho_f v D_h}{\eta} = \frac{(7 \times 10^{-2})(6.02)(0.0013)}{8.9 \times 10^{-6}} = 63.13 \quad (13.24)$$

$$D_h = \frac{4A}{P} = \frac{4(1 \times 10^{-3})(2 \times 10^{-3})}{2(1 + 2)10^{-3}} = 0.0013 \text{ m} \quad (13.25)$$

Puesto que $Re \leq 500$, el flujo es laminar.

d) La corriente y la potencia que genera la celda de combustible

El total de hidrogeno consumido en mol es:

$$\dot{M}_{H_2} = 8.43 \times 10^{-7} \frac{kg}{s} \left(\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ gr}} \right) \left(\frac{1000 \text{ gr}}{1 \text{ kg}} \right) = 4.22 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}_{H_2}}{s} \right] \quad (13.26)$$

La corriente producida es:

$$I = 2F\dot{M}_{H_2} = \frac{2 \text{ mol}_{e^-}}{\text{mol}_{H_2}} \left(\frac{96485 \text{ C}}{\text{mole}^-} \right) \left(\frac{4.22 \times 10^{-4} \text{ mol}_{H_2}}{s} \right) = 81.33 \frac{\text{C}}{s} = 81.33 [\text{A}] \quad (13.27)$$

La potencia producida por la celda sería:

$$P = VI = 81.33A(0.70V) = 56.94 [W] \quad (13.28)$$

e) El número de celdas para una pila de 300V (requerida por el motor de un vehículo eléctrico).

$$V_{pila} = 300 [V] \quad (13.29)$$

$$n = \frac{V_{pila}}{V} = \frac{300[V]}{0.70 [V/celda]} = \mathbf{429 \text{ celdas}} \quad (13.30)$$

14. MODELO NUMÉRICO PARA PEMFC-SIN MEMBRANA

Si se asume que la **celda de combustible no tiene membrana** polimérica, el comportamiento físico-químico sería el siguiente:

- Se acumula carga en la superficie de los electrodos
- Se acumula carga por el lado del electrólito, originándose la **doble capa de Gouy-Chapman-Stern** formada por:
 - λ_S : capa compacta llamada capa de Stern, del orden del diámetro de una molécula
 - λ_D : capa difusa llamada longitud de Debye, del orden de 10^{-8} [m] a 10^{-7} [m].

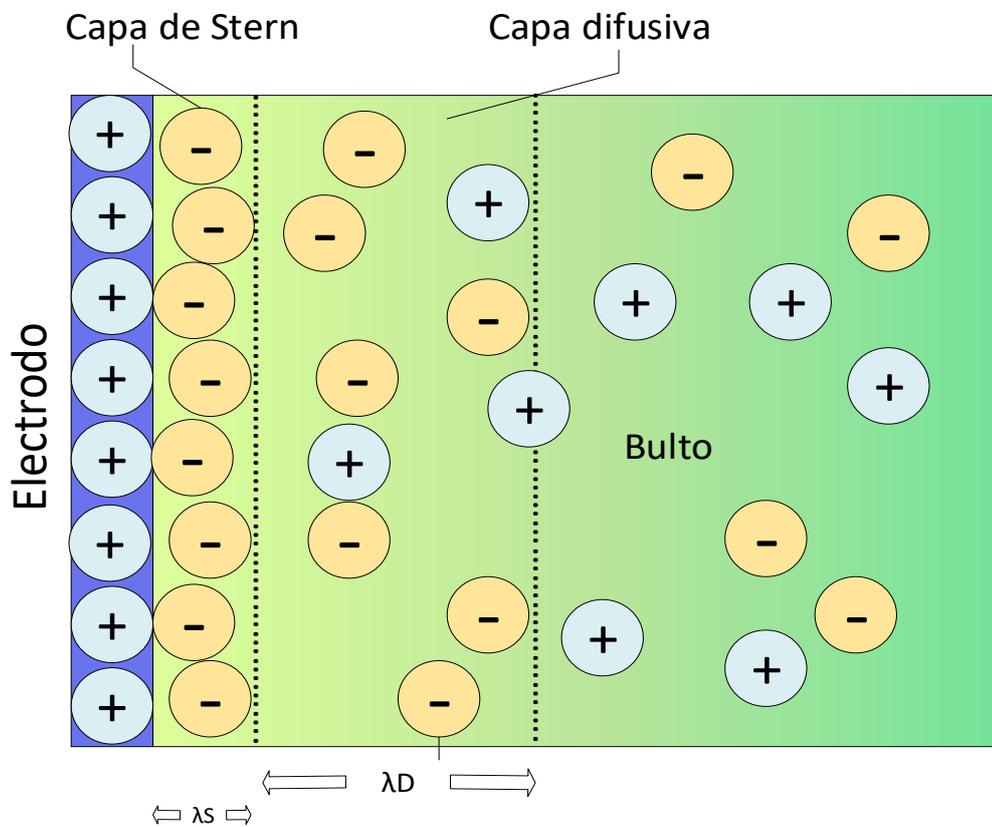


Figura 14.1 Efecto de doble capa en el ánodo de una celda de combustible sin membrana.

El exceso de carga en la doble capa genera un potencial eléctrico φ . En la capa de Stern:

$$\nabla\varphi \cdot \mathbf{n} = \frac{V_z}{\lambda_S} = \begin{cases} \varphi - V & \text{en el ánodo,} \\ \varphi & \text{en el cátodo,} \end{cases} \quad (14.1)$$

En donde:

$$\lambda_S = \frac{\epsilon_s}{C_s}$$

V_z : potencial zeta (0 en el cátodo, V en el ánodo)
 C_s : capacitancia de Stern

Con condiciones de frontera en los electrodos dadas por:

$$(D_- \nabla C_- + \omega_- z_- F C_- \nabla \varphi) \cdot n = 0 \quad (14.2)$$

$$(D_+ \nabla C_+ + \omega_+ z_+ F C_+ \nabla \varphi) \cdot n = R(C_+, \zeta) \quad (14.3)$$

$$\boldsymbol{v} = 0 \quad (14.4)$$

En donde:

$R(C_+, V_z)$: tasa de densidad.

14.1. FORMULACIÓN ADIMENSIONAL NS-PNP

Para apreciar mejor la relación de los términos y facilitar la solución del problema, se escriben las ecuaciones en forma adimensional, lográndose describir los fenómenos con independencia de la magnitud de las escalas. El proceso de adimensionar una ecuación, consiste en suponer que cualquier variable de la ecuación puede ser escrita de la forma:

$$\psi^* = \frac{\psi}{\psi_{ref}} \quad (14.5)$$

En donde:

ψ : Variable a ser adimensionada
 ψ_{ref} : Valor de referencia
 ψ^* : Variable adimensional

Formulación adimensional Navier-Stokes

Para la ecuación (5.36) de Navier-Stokes se debe considerar las unidades de \boldsymbol{v} , ρ_f , η ; esto es:

$$\boldsymbol{v} = \frac{\text{Longitud}}{\text{Tiempo}} = LT^{-1}$$

$$\rho_f = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} = ML^{-3}$$

$$\eta = \frac{\text{Masa}}{\text{Longitud} \cdot \text{Tiempo}} = ML^{-1}T^{-1}$$

Para su escalamiento se considera las siguientes transformaciones:

$$\boldsymbol{v}^* = \frac{\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{v}_{ref}} \quad (14.6)$$

$$\boldsymbol{x}^* = \frac{\boldsymbol{x}}{D} \quad (14.7)$$

$$t^* = \frac{t}{t_{ref}} = \frac{t}{\frac{D}{\boldsymbol{v}_{ref}}} = \frac{\boldsymbol{v}_{ref}}{D} t \quad (14.8)$$

$$p^* = \frac{p}{p_{ref}} = \frac{p}{\rho_f a_{ref} D} = \frac{p}{\rho_f \left(\frac{v_{ref}}{t_{ref}}\right) D} = \frac{p}{\rho_f v_{ref} v_{ref}} = \frac{p}{\rho_f v_{ref}^2} \quad \therefore \quad p = \rho_f v_{ref}^2 p^* \quad (14.9)$$

Para las derivadas:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial (Dx^*)} = \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial x^*} \quad (14.10)$$

Y, por lo tanto:

$$\nabla = \frac{1}{D} \nabla^* \rightarrow \nabla^* = D \nabla \quad (14.11)$$

$$\Delta = \nabla \cdot (\nabla) = \left(\frac{1}{D} \nabla^*\right) \cdot \left(\frac{1}{D} \nabla^*\right) = \frac{1}{D^2} (\nabla^* \cdot \nabla^*) = \frac{1}{D^2} \Delta^* \rightarrow \Delta^* = D^2 \Delta \quad (14.12)$$

Ahora, reemplazando las variables escaladas en cada uno de los términos de la ecuación (5.36):

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \left[\frac{v_{ref} \mathbf{v}^*}{\frac{D}{v_{ref}} t^*} \right]} = \left(\frac{v_{ref}^2}{D} \right) \frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t^*} \quad (14.13)$$

$$(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \left[(v_{ref} \mathbf{v}^*) \cdot \left(\frac{1}{D} \nabla^* \right) \right] (v_{ref} \mathbf{v}^*) = \left(\frac{v_{ref}^2}{D} \right) (\mathbf{v}^* \cdot \nabla^*) \mathbf{v}^* \quad (14.14)$$

$$\frac{1}{\rho_f} \nabla p = \frac{1}{\rho_f} \left(\frac{1}{D} \nabla^* \right) (\rho_f v_{ref}^2 p^*) = \left(\frac{v_{ref}^2}{D} \right) \nabla^* p^* \quad (14.15)$$

$$\frac{\eta}{\rho_f} \nabla^2 \mathbf{v} = \frac{\eta}{\rho_f} \Delta \mathbf{v} = \frac{\eta}{\rho_f} \frac{1}{D^2} \Delta^* (v_{ref} \mathbf{v}^*) = \frac{\eta v_{ref}}{\rho_f D^2} \Delta^* \mathbf{v}^* = \frac{\eta v_{ref}}{\rho_f D^2} \nabla^{*2} \mathbf{v}^* \quad (14.16)$$

Y reemplazando cada término escalado (ecuaciones 14.13-14.16) en la ecuación (5.36):

$$\left(\frac{v_{ref}^2}{D} \right) \frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t^*} + \frac{v_{ref}^2}{D} (\mathbf{v}^* \cdot \nabla^*) \mathbf{v}^* = - \frac{v_{ref}^2}{D} \nabla^* p^* + \frac{\eta v_{ref}}{\rho_f D^2} \Delta^* \mathbf{v}^* \quad (14.17)$$

La aceleración de referencia viene dada por:

$$a_{ref} = \frac{v_{ref}}{t_{ref}} = \frac{v_{ref}}{\frac{D}{v_{ref}}} = \frac{v_{ref}^2}{D} \quad (14.18)$$

Dividiendo (14.17) para (14.18):

$$\frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t^*} + (\mathbf{v}^* \cdot \nabla^*) \mathbf{v}^* = - \nabla^* p^* + \frac{\eta}{\rho_f D v_{ref}} \nabla^* \mathbf{v}^* \quad (14.19)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t} + (\mathbf{v}^* \cdot \nabla^*) \mathbf{v}^* = -\nabla^* p^* + \frac{1}{R_e} \nabla^* \mathbf{v}^* \quad (14.20)$$

En donde:

$$R_e = \frac{\rho_f D v_{ref}}{\eta} = \frac{ML^{-3}LT^{-1}L}{ML^{-1}T^{-1}} = \frac{ML^{-1}T^{-1}}{ML^{-1}T^{-1}} = 1 \text{ (adimensional)}$$

R_e es el número de Reynolds (ecuación 4.7).

Prescindiendo del asterisco por simplicidad (pero recordando que las nuevas variables están escaladas):

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla p + \frac{1}{R_e} \nabla^2 \mathbf{v} \quad (14.21)$$

Formulación adimensional Nernst-Planck

Para la ecuación (7.21) de Nernst-Planck, considerando las variables escaladas dadas por las ecuaciones (14.6, 14.7, 14.8, 14.11) y las variables escaladas:

$$C_i^* = \frac{C_i}{C_{i_{ref}}} \quad (14.22)$$

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ref}} \quad (14.23)$$

$$D_i^* = \frac{D_i}{D_{i_{ref}}} \quad (14.24)$$

$$\varphi^* = \frac{Z_i F}{RT} \varphi \quad (14.25)$$

Reemplazando en cada uno de los términos de (7.21):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{C_{i_{ref}} C_i^*}{\frac{D}{v_{ref}} t^*} \right] = \left(\frac{C_{i_{ref}} v_{ref}}{D} \right) \frac{\partial C_i^*}{\partial t^*} \quad (14.26a)$$

$$\mathbf{v} \cdot \nabla C_i = (v_{ref} \mathbf{v}^*) \cdot \left[\left(\frac{\nabla^*}{D} \right) (C_{i_{ref}} C_i^*) \right] = \left(\frac{C_{i_{ref}} v_{ref}}{D} \right) \mathbf{v}^* \cdot \nabla^* C_i^* \quad (14.26b)$$

$$\nabla \cdot (D_i \nabla C_i) = \left(\frac{\nabla^*}{D} \right) \cdot \left[(D_{i_{ref}} D_i^*) \left(\frac{\nabla^*}{D} \right) (C_{i_{ref}} C_i^*) \right] = \frac{C_{i_{ref}} D_{i_{ref}}}{D^2} \nabla^* \cdot (D_i \nabla^* C_i^*) \quad (14.26c)$$

$$\nabla \cdot \left(D_i C_i \frac{Z_i F}{RT} \nabla \varphi \right) = \left(\frac{\nabla^*}{D} \right) \cdot \left[(D_{i_{ref}} D_i^*) (C_{i_{ref}} C_i^*) \left(\frac{\nabla^*}{D} \right) \varphi^* \right] = \frac{C_{i_{ref}} D_{i_{ref}}}{D^2} \nabla^* \cdot (D_i C_i^* \nabla^* \varphi^*) \quad (14.26d)$$

Reemplazando cada término escalado en la ecuación (7.21):

$$\left(\frac{C_{i\text{ref}}\nu_{\text{ref}}}{D}\right)\frac{\partial C_i^*}{\partial t^*} + \left(\frac{C_{i\text{ref}}\nu_{\text{ref}}}{D}\right)(\boldsymbol{v} \cdot \nabla^* C_i^*) = \frac{C_{i\text{ref}}D_{i\text{ref}}}{D^2}\nabla^* \cdot (D_i^* \nabla^* C_i^*) + \left(\frac{C_{i\text{ref}}D_{i\text{ref}}}{D^2}\right)(\nabla \cdot D_i^* C_i^* \nabla^* \varphi^*) \quad (14.27)$$

Dividiendo para $\frac{C_{i\text{ref}}\nu_{\text{ref}}}{D}$:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial t^*} + \boldsymbol{v}^* \cdot \nabla^* C_i^* = \frac{D_{i\text{ref}}}{D\nu_{\text{ref}}}\nabla^* \cdot (D_i^* \nabla^* C_i^* + D_i^* C_i^* \nabla^* \varphi^*) \quad (14.28a)$$

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial t^*} + \boldsymbol{v}^* \cdot \nabla^* C_i^* = \frac{1}{P_e}\nabla^* \cdot (D_i^* \nabla^* C_i^* + D_i^* C_i^* \nabla^* \varphi^*) \quad (14.28b)$$

En donde:

$$P_e = \frac{D\nu_{\text{ref}}}{D_{i\text{ref}}} \quad (\text{Número de Peclet}) \quad (14.28c)$$

Y por simplicidad (suprimiendo el asterisco y recordando que son variables ya escaladas):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{\text{conv}} \cdot \nabla C_i = \frac{1}{P_e}\nabla \cdot (D_i \nabla C_i + D_i C_i \nabla \varphi) \quad (14.29)$$

Simplificando el modelo para dos tipos de iones:

$$\frac{\partial C_+}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{\text{conv}} \cdot \nabla C_+ = \frac{1}{P_e}\nabla \cdot (\nabla C_+ + C_+ \nabla \varphi), \quad (14.30a)$$

$$\frac{\partial C_-}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{\text{conv}} \cdot \nabla C_- = \frac{1}{P_e}\nabla \cdot (\nabla C_- + C_- \nabla \varphi), \quad (14.30b)$$

Reemplazando:

$$\rho_q = C_+ + C_- \quad (14.30c)$$

$$\sigma = C_+ - C_- \quad (14.30d)$$

Finalmente, las ecuaciones de Navier-Stokes y Poisson-Nernst-Planck (NS-PNP) para modelar la celda de combustible sin membrana son:

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla \boldsymbol{v} = -\nabla p + \frac{1}{Re}\nabla^2 \boldsymbol{v} \quad (14.31)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \quad (14.32)$$

$$-\epsilon^2 \nabla^2 \varphi = \rho_q \quad (14.33)$$

$$\frac{\rho_q}{\partial t} + \mathbf{v}_{conv} \cdot \nabla \rho_q = \frac{1}{P_e} \nabla \cdot (\nabla \rho_q + \sigma \nabla \varphi) \quad (14.34)$$

$$\frac{\sigma}{\partial t} + \mathbf{v}_{conv} \cdot \nabla \sigma = \frac{1}{P_e} \nabla \cdot (\nabla \sigma + \rho_q \nabla \varphi) \quad (14.35)$$

En dónde:

$$R_e = \frac{\rho_f \mathbf{v} D_h}{\eta} \quad (\text{número de Reynolds para canales rectangulares}) \quad (5.7)$$

$$R_{el} = \frac{\rho \mathbf{v}_{ref}^2}{RT C_{ref}} \quad (\text{número eléctrico de Reynolds}) \quad (14.36)$$

$$P_e = \frac{h \mathbf{v}_{ref}}{D} \quad (\text{número de Péclet}) \quad (14.28c)$$

$$\epsilon = \frac{\lambda_D}{h} \quad (14.37)$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_S RT}{z^2 F^2 C_{ref}}} \quad (\text{longitud de Debye}) \quad (14.38)$$

Y las condiciones en la frontera (electrodos) son:

$$\mathbf{v} = 0 \quad (14.39a)$$

$$\frac{\lambda_S}{h} \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = V_z \quad (14.39b)$$

$$(\nabla \rho_q + \sigma \nabla \varphi) \cdot \mathbf{n} = -R(\sigma, \rho_q, V_z) \quad (14.39c)$$

$$(\nabla \sigma + \rho_q \nabla \varphi) \cdot \mathbf{n} = -R(\sigma, \rho_q, V_z) \quad (14.39d)$$

Si el flujo se desarrolla completamente en la entrada o salida del canal, las condiciones de frontera serían:

$$pn - \frac{1}{R_e} \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (14.40a)$$

$$\nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = \nabla \sigma \cdot \mathbf{n} = \nabla \rho_q \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (14.40b)$$

14.2. CASO 1: SOLUCIÓN NS-PNP ESTABLE ($\mathbf{v} = 0$)

Asumiendo que:

$\lambda_S \ll \text{distancia entre electrodos}$

A estas “distancias macroscópicas” la densidad de carga es pequeña comparada con la concentración total:

$$\rho_q \ll \sigma \rightarrow \rho_q \cong 0 \quad (14.41a)$$

Y en el límite macroscópico, de la ecuación:

$$\epsilon = \frac{\lambda_D}{h} \rightarrow 0 \quad (14.41b)$$

De las ecuaciones de NS:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla p + \frac{1}{R_e} \nabla^2 \mathbf{v} \quad (14.31)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (14.32)$$

Si $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ se reducen a cero:

$$0 = -\nabla p \quad (14.42a)$$

Mientras que las de PNP (14.33-14.35), quedan reducidas a:

$$\epsilon^2 \nabla^2 \varphi = 0 \quad (14.42b)$$

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = 0 \quad (14.42c)$$

$$\nabla^2 \sigma = 0 \quad (14.42d)$$

En el intervalo: $-1 + \delta \leq y \leq 1 - \delta$

En el régimen asintótico, $\delta \approx 0$ y asumiendo que solo hay variaciones en la dirección, la pendiente es proporcional a la dirección de corriente j ; esto es:

De la ecuación (14.42c):

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = -\nabla \cdot (\mathbf{j}_v) = 0 \quad (14.43a)$$

Se tiene un valor de densidad de corriente que es constante, con $\sigma = f(j)$.

De la ecuación (14.42d):

Se tiene:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = 0 \quad \because \quad \frac{\partial \sigma}{\partial x} = A_1 \quad \because \quad \sigma(x) = A_1 x + B_1 \quad (14.43b)$$

Con condiciones de frontera e iniciales:

$$\sigma(x = -1) = \sigma_+ = 0.5 + j \quad (14.44a)$$

$$\sigma(x = 0) = 0.5 = \sigma_- + j \quad (14.44b)$$

$$\sigma(x = 1) = \sigma_- = 0.5 - j \quad (14.44c)$$

Encontrando los valores de A_1 y B_1 :

$$\sigma(x = 0) = B_1 = 0.5 \quad (14.44d)$$

$$\sigma(x = -1) = -A_1 + B_1 = 0.5 + j \quad \because \quad A_1 = -j \quad (14.44e)$$

Y finalmente:

$$\sigma = 0.5 - jx \quad (14.44f)$$

En términos de σ_- :

$$\sigma = \sigma_- - 0.5 + j - jx + 0.5 \quad (14.45a)$$

$$\sigma = \sigma_- + j(1 - x) \quad (14.45b)$$

De forma similar:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0 \quad \because \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = A_2 = -\frac{j}{\sigma} = \frac{-j}{\sigma_- + j(1 - x)} \quad (14.46a)$$

Si:

$$u = \sigma_- + j(1 - x) \quad \because \quad du = jdx \quad \because \quad \partial \varphi = \frac{du}{u} \quad (14.46b)$$

Y, por lo tanto:

$$\varphi = \ln(u) + B_2 \quad \because \quad \varphi(x) = \ln(\sigma_- + j(1 - x)) + B_2 \quad (14.46c)$$

Con condiciones de frontera e iniciales:

$$\varphi(x = 1) = \varphi_- \quad (14.46d)$$

Encontrando el valor de B_2 :

$$\varphi(x = 1) = \ln(\sigma_-) + B_2 = \varphi_- \quad \because \quad B_2 = \varphi_- - \ln(\sigma_-) \quad (14.46e)$$

finalmente:

$$\varphi(x) = \ln(\sigma_- + j(1-x)) + \varphi_- - \ln(\sigma_-) \quad (14.46f)$$

$$\varphi(x) = \varphi_- + \ln\left(\frac{\sigma_- + j(1-x)}{\sigma_-}\right) = \varphi_- + \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_-}\right) \quad (14.47)$$

El límite de corriente $j = 0.5$ corresponde a la conductividad cero en el cátodo y φ satisface la ecuación de Poisson (14.43) sólo si:

$$\rho_q = j \left(\frac{\epsilon}{\sigma}\right)^2 \quad (14.48)$$

14.3. CASO 2: SOLUCIÓN NS-PNP DINÁMICA ($\boldsymbol{v} = \mathbf{0}$)

Para este caso (que es una generalización del caso 1), la solución de NS está desacoplada de las ecuaciones PNP. Si \boldsymbol{v} satisface las ecuaciones (14.31) y (14.32) de NS, la solución estacionaria para σ y φ satisface las ecuaciones PNP (14.33-14.35):

$$-\epsilon^2 \nabla^2 \varphi = \rho_q \quad (14.33)$$

$$\frac{\rho_q}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{conv} \cdot \nabla \rho_q = \frac{1}{P_e} \nabla \cdot (\nabla \rho_q + \sigma \nabla \varphi) \quad (14.34)$$

$$\frac{\sigma}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{conv} \cdot \nabla \sigma = \frac{1}{P_e} \nabla \cdot (\nabla \sigma + \rho_q \nabla \varphi) \quad (14.35)$$

Cuando $\rho_q = 0$. Esto es, las ecuaciones PNP se reducen a:

$$-\epsilon^2 \nabla^2 \varphi = 0 \quad (14.49)$$

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = 0 \quad (14.50)$$

$$\boldsymbol{v}_{conv} \cdot \nabla \sigma - \frac{1}{P_e} \nabla^2 \sigma = 0 \quad (14.51)$$

La existencia del proceso de convección supone soluciones con diferentes componentes (x, y, z). Si se considera un flujo de Poiseuille, el modelo se simplifica y se obtiene una solución estable y sencilla para las ecuaciones N-S.

Caso 2.1: $\boldsymbol{v} = (\mathbf{0}, \mathbf{1})$

Este caso conduce a las ecuaciones:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = 0 \quad (14.52)$$

$$\nabla\sigma - \frac{1}{P_e}\nabla^2\sigma = 0 \quad (14.53)$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial y} = \frac{1}{P_e}\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\sigma}{\partial y^2}\right) \quad (14.54)$$

Reescribiéndola:

$$P_e\sigma_y = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} \quad (14.55a)$$

$$\sigma_{xx} + \sigma_{yy} - P_e\sigma_y = 0 \quad (14.55b)$$

Con condiciones de frontera:

$$\sigma(-1, y) = \sigma_+ \quad (14.55c)$$

$$\sigma(1, y) = \sigma_- \quad (14.55d)$$

$$\sigma(x, 0) = \begin{cases} \sigma_+ & \text{si } -1 \leq x < 0, \\ \sigma_- & \text{si } 0 \leq x < 1 \end{cases} \quad (14.55e)$$

Si la celda es larga entonces P_e es pequeño y la solución es la del caso 1.

Si se asume que $\sigma(x, y)$ tiene un componente natural y otro forzado:

$$\sigma(x, y) = \sigma_n(x, y) + \sigma_f(x) \quad (14.56a)$$

En donde:

$\sigma_f(x)$: solución estable ($v = 0$)

$$\sigma_f(y) = \sigma_- + j(1 - x) \quad ; \quad 0 < j \leq 0.5 \quad (14.56b)$$

$\sigma_n(x, y)$: solución transitoria que decae exponencialmente en x

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \sigma_n(x, y) = 0 \quad (14.56c)$$

Se puede aplicar el método de separación de variables para convertir la ecuación diferencial parcial en ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\sigma = X(x)Y(y) \quad (14.57a)$$

$$\sigma_{xx} = x''y \quad (14.57b)$$

$$\sigma_{yy} = xy'' \quad (14.57c)$$

$$\sigma_y = xy' \quad (14.57d)$$

Remplazando:

$$x''y + xy'' - P_e \frac{y'}{y} = 0 \quad (14.58a)$$

Dividendo para xy :

$$\frac{x''}{x} + \frac{y''}{y} - P_e \frac{y'}{y} = 0 \quad (14.58b)$$

Separando variables:

$$\frac{x''}{x} = \frac{P_e y'}{y} - \frac{y''}{y} = -\lambda \quad (14.58c)$$

$$x'' + \lambda x = 0 \quad ; \quad y'' - P_e y' - \lambda y = 0 \quad (14.58d)$$

Recordando que hay un componente forzado y otro natural:

$$\sigma(x, y) = \sigma_n(x, y) + \sigma_y(x, y) = \sigma_n(x, y) + \sigma_f(y) \quad (14.59a)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \sigma_n(x, y) = 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \sigma_f(x) = \sigma_- + \hat{j}(1 - x) \quad (14.59b)$$

Resolviendo para $\sigma_n(x, y)$

$$\begin{cases} X'' + \lambda X = 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} X(\infty)Y(y) = 0 \rightarrow X(\infty) = 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \sigma_f(x) = \sigma_- + \hat{j}(1 - x) \end{cases} \quad (14.60a)$$

$$\begin{cases} X'' + \lambda X = 0 \\ X(-1) = 0 \\ X(1) = 0 \\ X(\infty) = 0 \end{cases} \quad (14.60b)$$

$$r^2 + \lambda = 0 \rightarrow r = \sqrt{-\lambda} \quad (14.60c)$$

$$\text{Si } \lambda = 0 \Rightarrow X'' = 0 \Rightarrow X' = A \rightarrow X(x) = Ax + B$$

$$X(-1) = -A + B = 0 \quad (14.61a)$$

$$X(1) = A + B = 0 \quad (14.61b)$$

Sumando (14.61a) y (14.61b) tenemos:

$$2B = 0 \rightarrow B = 0, A = 0 \quad (14.61c)$$

Y, por lo tanto, no hay soluciones.

$$\text{Si } \lambda < 0 \Rightarrow X(x) = Ae^{\sqrt{\lambda}x} + Be^{-\sqrt{\lambda}x}$$

$$X(-1) = Ae^{-\sqrt{\lambda}} + Be^{\sqrt{\lambda}} = 0 \quad (14.62a)$$

$$X(1) = Ae^{\sqrt{\lambda}} + Be^{-\sqrt{\lambda}} = 0 \quad (14.62b)$$

Sumando (14.61d) y (14.61e) tenemos:

$$(A+B)e^{-\sqrt{\lambda}} + (A+B)e^{\sqrt{\lambda}} = 0 \Rightarrow A = -B \quad (14.62c)$$

$$X(1) = Ae^{\sqrt{\lambda}} - Ae^{-\sqrt{\lambda}} = 0 \quad (14.62d)$$

$$A(e^{\sqrt{\lambda}} - e^{-\sqrt{\lambda}}) = 0 \quad (14.62e)$$

$$\frac{(e^{\sqrt{\lambda}} - e^{-\sqrt{\lambda}})}{2} = 0 \Rightarrow \sinh \sqrt{\lambda} = 0 \Rightarrow \sqrt{\lambda} = 0 \quad (14.62f)$$

Y no hay solución.

$$\text{Si } \lambda > 0 \Rightarrow X(x) = A_1 \text{sen } \sqrt{\lambda}x + B_1 \text{cos } \sqrt{\lambda}x$$

$$X(1) = A_1 \text{sen } \sqrt{\lambda} + B_1 \text{cos } \sqrt{\lambda} = 0 \quad (14.63a)$$

$$X(-1) = -A_1 \text{sen } \sqrt{\lambda} + B_1 \text{cos } \sqrt{\lambda} = 0 \quad (14.63b)$$

Restando (14.63a) y (14.63b) se tiene:

$$2A_1 \text{sen } \sqrt{\lambda} = 0 \Rightarrow \sqrt{\lambda} = n\pi \Rightarrow \lambda = (n\pi)^2 \quad (14.63c)$$

$$X(1) = A_1 \text{sen}(n\pi) + B_1 \text{cos}(n\pi) = 0 \Rightarrow B_1 = 0 \quad (14.63d)$$

$$X_n(x) = A_n \text{sen}(n\pi)x \quad (14.63e)$$

Realizando un análisis similar para la ecuación diferencial en Y:

$$\begin{cases} Y'' - P_e Y' - \lambda Y = 0 \\ \lim_{y \rightarrow \infty} Y(y) = 0 \end{cases} \quad (14.64a)$$

$$r^2 - P_e r - \lambda = 0 \quad (14.64b)$$

$$r^2 - P_e r - (n\pi)^2 = 0 \quad (14.64c)$$

$$r = \frac{P_e \pm \sqrt{P_e^2 + (2n\pi)^2}}{2} \Rightarrow r = \frac{P_e}{2} \pm \frac{\sqrt{P_e^2 + (2n\pi)^2}}{2} \quad (14.64d)$$

$$Y(y) = Ae^{\left[\frac{P_e + \sqrt{P_e^2 + (2n\pi)^2}}{2} \right] y} + Be^{\left[\frac{P_e - \sqrt{P_e^2 + (2n\pi)^2}}{2} \right] y} \quad (14.64e)$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} Y(y) = 0 \Rightarrow \lim_{y \rightarrow \infty} \left[Ae^{\frac{P_e}{2} y} + Ae^{\frac{P_e + \sqrt{P_e^2 + (2n\pi)^2}}{2} y} + Be^{\frac{P_e}{2} y} + Be^{-\frac{P_e + \sqrt{P_e^2 + (2n\pi)^2}}{2} y} \right] = 0 \quad (14.64f)$$

$$A = 0 \quad ; \quad Y_n(y) = B_n e^{\left(\frac{P_e - \sqrt{P_e^2 + (2n\pi)^2}}{2} \right) y} \quad (14.64g)$$

$$Y_n(y) = B_n e^{\left(-\frac{P_e}{2} \right) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{2n\pi}{P_e} \right)^2} - 1 \right] y} \quad (14.64h)$$

La solución de la ecuación diferencial $\sigma_n(x, y)$ estaría dada por:

$$X_n(x) = A_n \text{sen}(n\pi x) \quad (14.63e)$$

$$Y_n(y) = B_n e^{\left(-\frac{P_e}{2} \right) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{2n\pi}{P_e} \right)^2} - 1 \right] y} \quad (14.64h)$$

$$\lambda = (n\pi)^2 \quad ; \quad n = 1, 2, \dots, n \quad (14.63c)$$

$$\sigma_n(x, y) = X_n(x) Y_n(y) \quad (14.65a)$$

$$\sigma_n(x, y) = B_n A_n e^{\left(-\frac{P_e}{2} \right) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{2n\pi}{P_e} \right)^2} - 1 \right] y} \text{sen}(n\pi x) \quad (14.65b)$$

$$\sigma_n(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{\left(-\frac{P_e}{2} \right) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{2n\pi}{P_e} \right)^2} - 1 \right] y} \text{sen}(n\pi x) \quad (14.65c)$$

$$\sigma_n(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \text{sen}(n\pi x) = \underbrace{-[\sigma_- + j(1-x)]}_{\sigma_f} + \underbrace{\sigma(x, 0)}_{\sigma_+; \sigma_-} \quad (14.65d)$$

$$\sigma_n(x, 0) = C_n \int_{-1}^1 \underbrace{[\text{sen}(n\pi x)][\text{sen}(m\pi x)]}_{\Phi_0} dx \quad (14.66a)$$

$$\sigma_n(x, 0) = - \int_{-1}^1 \underbrace{[\sigma_- + j(1-x)][\text{sen}(m\pi x)]}_{\Phi_1} dx + \int_{-1}^1 \underbrace{[\sigma(x, 0)][\text{sen}(m\pi x)]}_{\Phi_2} dx \quad (14.66b)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_0 dx = \int_{-1}^1 [\text{sen}(n\pi x)][\text{sen}(m\pi x)] dx \quad (14.66c)$$

Se sabe que:

$$\int_{-L}^L \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx = \begin{cases} 0, & n \neq m \\ L, & n = m \neq 0 \end{cases} \quad (14.66d)$$

Por lo tanto:

$$\int_{-1}^1 \Phi_0 dx = 1 ; \forall n = m \neq 0 \quad (14.66e)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_1 dx = \int_{-1}^1 [\sigma_-] [\operatorname{sen}(m\pi)x] dx - \int_{-1}^1 j [\operatorname{sen}(m\pi)x] dx - \int_{-1}^1 jx [\operatorname{sen}(m\pi)x] dx \quad (14.66f)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_1 dx = [\sigma_-] \underbrace{\int_{-1}^1 [\operatorname{sen}(m\pi)x] dx}_{\text{función impar} = 0} - j \underbrace{\int_{-1}^1 [\operatorname{sen}(m\pi)x] dx}_{\text{función impar} = 0} + j \int_{-1}^1 x [\operatorname{sen}(m\pi)x] dx \quad (14.66g)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_1 dx = j \left[-\frac{x}{m} \cos(m\pi x) + \frac{1}{m^2} \operatorname{sen}(m\pi x) \right] \Big|_{-1}^1 \quad (14.66h)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_1 dx = j \left[-\frac{1}{m} \cos(m\pi) + \frac{1}{m^2} \operatorname{sen}(m\pi) - \frac{1}{m} \cos(m\pi) + \frac{1}{m^2} \operatorname{sen}(m\pi) \right] \quad (14.66i)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_1 dx = j \left[-\frac{2}{m} \cos(m\pi) + \frac{2}{m^2} \operatorname{sen}(m\pi) \right] = j \left[-\frac{2}{m} \frac{\cos(m\pi)}{(-1)^m} \right] \quad (14.66j)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_1 dx = j \left[\frac{2}{m} (-1)^{m+1} \right] \quad (14.66k)$$

$$\int_{-1}^1 \Phi_2 dx = \int_{-1}^1 [\sigma(x, 0)] [\operatorname{sen}(m\pi)x] dx = \int_{-1}^1 [\sigma_+ + \sigma_-] \underbrace{[\operatorname{sen}(m\pi)x]}_{=0} dx = 0 \quad (14.66l)$$

porque es una función impar

$$\int_{-1}^1 \Phi_2 dx = 0 \quad (14.66m)$$

Reemplazando los valores de (14.66e), (14.66k), (14.66m) en las ecuaciones (14.66a) y (14.66b):

$$C_n(1) = - \int_{-1}^1 \underbrace{[\sigma_- + j(1-x)] [\operatorname{sen}(m\pi)x]}_{\Phi_1} dx + \int_{-1}^1 \underbrace{[\sigma(x, 0)] [\operatorname{sen}(m\pi)x]}_{\Phi_2} dx \quad (14.67a)$$

$$C_n(1) = j \left[\frac{2}{m} (-1)^{m+1} \right] + 0 \quad (14.67b)$$

$$C_n = j \left[\frac{2}{n} (-1)^{n+1} \right] \quad (14.67c)$$

Finalmente:

$$\sigma_f(x) = \sigma_- + j(1-x) \quad (14.68a)$$

$$\sigma_n(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{\left(-\frac{P_e}{2}\right) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{2n\pi}{P_e}\right)^2} - 1 \right] y} \text{sen}(n\pi)x \quad (14.68b)$$

$$C_n = j \left[\frac{2}{n} (-1)^{n+1} \right] \quad (14.68c)$$

Y expresado de otra forma:

$$\sigma_n(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{\left(-\frac{P_e}{2}\right) \left[\sqrt{1 + \left(\frac{(2n-1)\pi}{P_e}\right)^2} - 1 \right] y} \text{sen}((2n-1)\pi)x \quad (14.69a)$$

$$C_n = j \left[\frac{2}{n} (-1)^{n+1} \right] + \frac{2}{2n-1} (\sigma_- - \sigma_+) \quad (14.69b)$$

14.4. MODELO 1D

Para una celda de combustible sin membrana con electrodos en los puntos a y b, con N especies de iones, las ecuaciones PNP que modelan las concentraciones de los iones y del potencial eléctrico son:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (14.70a)$$

$$-\epsilon_s \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha C_\alpha \right) \quad (14.70b)$$

Con condiciones de frontera:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad \forall \quad x = a, \quad x = b \quad (14.70c)$$

$$v - \lambda_s \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \begin{cases} -\varphi, & \forall \quad x = a \\ +\varphi, & \forall \quad x = b \end{cases} \quad (14.70d)$$

Y condiciones iniciales:

$$C_\alpha(x, 0) = c_\alpha \quad x \in (a, b) \quad (14.70e)$$

$$\varphi(x, 0) = vx \quad x \in (a, b) \quad (14.70f)$$

14.4.1. Formulación variacional continua

Sea:

$$V^r = \{ r \in H^1(0,1) : r(0) = 0 \} \quad (14.71)$$

$$V^\omega = \{ \omega \in H^1(0,1) : \omega(0) = 0 \} \quad (14.72)$$

Si (14.70a) se multiplica por $r = r(x)$, $r \in V^r$, se la integra sobre su dominio y se aplica integración por partes, se obtiene su formulación variacional; esto es:

$$\int_a^b \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} r \, dx = D_\alpha \int_a^b \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) r \, dx \quad (14.73a)$$

$$\int_a^b \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} r \, dx = D_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) r \right]_a^b - D_\alpha \int_a^b \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \frac{\partial r}{\partial x} \, dx \quad (14.73b)$$

$$\int_a^b \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} r \, dx = -D_\alpha \int_a^b \frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} \, dx - z_\alpha D_\alpha \frac{F}{RT} \int_a^b C_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} \, dx \quad (14.73c)$$

Realizando algo similar con (14.70b); esto es, se multiplica por $\omega = \omega(x)$, $\omega \in V^\omega$, se la integra sobre su dominio y se aplica integración por partes, se obtiene su formulación variacional se obtiene:

$$-\epsilon_s \int_a^b \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \omega \, dx = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \int_a^b C_\alpha \omega \, dx \right) \quad (14.74a)$$

$$\begin{aligned} -\epsilon_s \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} \omega \right]_a^b + \epsilon_s \int_a^b \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} \, dx \\ = -\epsilon_s \omega(b) + \epsilon_s \omega(a) \frac{\partial \varphi}{\partial x}(a) + \epsilon_s \int_a^b \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} \, dx - \epsilon_s \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} \omega \right]_a^b + \epsilon_s \int_a^b \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} \, dx \end{aligned} \quad (14.74b)$$

$$= \frac{\epsilon_s}{\lambda_s} [v - \varphi(b)\omega(b)] + \frac{\epsilon_s}{\lambda_s} [v + \varphi(a)\omega(a)] + \epsilon_s \int_a^b \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} \, dx \quad (14.74c)$$

$$= F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \int_a^b C_\alpha \omega \, dx \right) \quad (14.74d)$$

Así:

$$\int_a^b \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} \, dx + \frac{1}{\lambda_s} [\varphi(b)\omega(b) + \varphi(a)\omega(a)] = \frac{F}{\epsilon_s} \left(\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \int_a^b C_\alpha \omega \, dx \right) + \frac{v}{\lambda_s} [\omega(b) - \omega(a)] \quad (14.74d)$$

Y (14.73c) y (14.74d) son las formulaciones variacionales de (14.70a) y (14.70b), respectivamente.

14.4.2. Formulación variacional discreta

Si:

$$C_\alpha^n = C_\alpha(x, n\Delta t) \quad (14.75a)$$

Para Δt pequeños:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} \approx \frac{C_\alpha^{n+1} - C_\alpha^n}{\Delta t} \quad (14.75b)$$

Reemplazando en (14.73c) $\forall r \in V^r$:

$$\int_a^b \frac{C_\alpha^{n+1} - C_\alpha^n}{\Delta t} r dx = -D_\alpha \int_a^b \frac{\partial C_\alpha^{n+1}}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} dx - z_\alpha D_\alpha \frac{F}{RT} \int_a^b C_\alpha^n \frac{\partial \varphi^n}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} dx \quad (14.75c)$$

Y puesto que $\alpha = 1, \dots, N$:

$$\frac{1}{\Delta t} \int_a^b C_\alpha^{n+1} r dx + D_\alpha \int_a^b \frac{\partial C_\alpha^{n+1}}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} dx = \frac{1}{\Delta t} \int_a^b C_\alpha^n r dx - z_\alpha D_\alpha \frac{F}{RT} \int_a^b C_\alpha^n \frac{\partial \varphi^n}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} dx \quad (14.76)$$

Para la ecuación (14.74d) $\forall \omega \in V^\omega$:

$$\int_a^b \frac{\partial \varphi^{n+1}}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial x} dx + \frac{1}{\lambda_s} [\varphi^{n+1}(b)\omega(b) + \varphi^{n+1}(a)\omega(a)] = \frac{F}{\epsilon_s} \left(\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \int_a^b C_\alpha^{n+1} \omega dx \right) + \frac{v}{\lambda_s} [\omega(b) - \omega(a)] \quad (14.77a)$$

Si:

- S_h : Conjunto de sub-intervalos (elementos) cuyos extremos son nodos de una malla para $[a, b]$
- m : Número de nodos de la malla
- P_1 : Conjunto de polinomios de grado 1 en el intervalo $[a, b]$
- $C([a, b])$: Conjunto de funciones continuas sobre el intervalo $[a, b]$.

Y:

$$V_h^r = V_h^\omega = \{ \varphi(x) \in C([a, b]) : \varphi(x)|_S \in P_1 \quad \forall S \in S_h \} \quad (14.77b)$$

$$V_h^r = V_h^\omega = \text{gen} \{ \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_m(x) \} \quad (14.77c)$$

En dónde, a partir de las ecuaciones (d.18), (d.19), (d.20):

$$\phi_1(x) = \begin{cases} \frac{x_2 - x}{h_1} & x_1 \leq x \leq x_2 \\ 0 & x \geq x_2 \end{cases} \quad (14.77d)$$

$$\phi_i(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{i-1}}{h_{i-1}} & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ \frac{x_{i+1} - x}{h_i} & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0 & x \leq x_{i-1} \quad \text{ó} \quad x \geq x_{i+1} \end{cases} \quad 2 \leq i \leq m - 1 \quad (14.77e)$$

$$\phi_m(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{m-1}}{h_{m-1}} & x_{m-1} \leq x \leq x_m \\ 0 & x \leq x_{m-1} \end{cases} \quad (14.77f)$$

Con $h_i = x_{i+1} - x_i$, las funciones C_α^n y φ^n , se expresan como:

$$C_\alpha(x, n\Delta t) = \sum_{j=1}^m C_\alpha^n \phi_j(x) \quad (14.78a)$$

$$\varphi(x, n\Delta t) = \sum_{j=1}^m \varphi_j^n \phi_j(x) \quad (14.78b)$$

Si $r = \phi_j$; $i = 1, \dots, m$; sustituyendo en (14.76) se obtiene:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{\Delta t} \int_a^b \phi_j \phi_i dx + D_\alpha \int_a^b \frac{\partial \phi_j}{\partial x} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} dx \right] C_{\alpha j}^{n+1} \\ & = \sum_{j=1}^m \frac{1}{\Delta t} \int_a^b C_{\alpha j}^n \phi_j \phi_i dx - \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m z_\alpha D_\alpha \frac{F}{RT} C_{\alpha j}^n \left(\int_a^b \phi_j \frac{\partial \phi_k}{\partial x} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} dx \right) \varphi_k^n \end{aligned} \quad (14.78c)$$

Para $\alpha = 1, \dots, N$:

$$K_{ij} = \int_a^b \frac{\partial \phi_j}{\partial x} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} dx, \quad (14.79a)$$

$$M_{ij} = \int_a^b \phi_j \phi_i dx, \quad (14.79b)$$

$$L_{ijk} = \int_a^b \phi_j \frac{\partial \phi_k}{\partial x} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} dx \quad (14.79c)$$

La formulación variacional discreta asociada a la ecuación (14.78c) para $i = 1, \dots, m$ es:

$$\sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{\Delta t} M_{ij} + D_{\alpha} K_{ij} \right] C_{\alpha j}^{n+1} = \sum_{j=1}^m \frac{1}{\Delta t} M_{ij} C_{\alpha j}^n - \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m z_{\alpha} D_{\alpha} \frac{F}{RT} C_{\alpha j}^n L_{ijk} \varphi_k^n \quad (14.79d)$$

Y en forma matricial para $\alpha = 1, \dots, N$:

$$\left[\frac{1}{\Delta t} M + D_{\alpha} K \right] C_{\alpha}^{n+1} = \frac{1}{\Delta t} M C_{\alpha}^n - z_{\alpha} D_{\alpha} \frac{F}{RT} C_{\alpha}^n L \varphi^n \quad (14.79e)$$

Para (14.77d, 14.77e, 14.77f), con $i = 1, \dots, m$ se tiene:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^m K_{ij} \varphi_j^{n+1} + \sum_{j=1}^m \frac{1}{\lambda_S} [\varphi_j(b) \varphi_i(b) + \varphi_j(a) \varphi_i(a)] \varphi_j^{n+1} \\ = \frac{F}{\epsilon_S} \left[\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \sum_{j=1}^m M_{ij} C_{\alpha j}^{n+1} \right] + \frac{v}{\lambda_S} [\varphi_i(b) - \varphi_i(a)] \end{aligned} \quad (14.79f)$$

Puesto que:

$$\varphi_j(b) \neq 0 \text{ si } j = m ; \quad \varphi_j(a) \neq 0 \text{ si } j = 1 ; \quad \varphi_1(a) = \varphi_m(b) = 1 \quad (14.79g)$$

Entonces:

$$\sum_{j=1}^m K_{ij} \varphi_j^{n+1} + \frac{1}{\lambda_S} [\varphi_m^{n+1} \varphi_i(b) + \varphi_1^{n+1} \varphi_i(a)] = \frac{F}{\epsilon_S} \left[\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \sum_{j=1}^m M_{ij} C_{\alpha j}^{n+1} \right] + \frac{v}{\lambda_S} [\varphi_i(b) - \varphi_i(a)] \quad (14.79h)$$

Y expresada en forma matricial:

$$\left[K \varphi^{n+1} + \frac{1}{\lambda_S} I \right] \varphi^{n+1} = \frac{F}{\epsilon_S} M \left[\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} C_{\alpha}^{n+1} \right] + \frac{v}{\lambda_S} \mathbf{L} \quad (14.80)$$

Donde:

K : Matriz de rigidez.

M : Matriz de masas.

I : Matriz identidad (elementos cero, excepto para $I_{11} = I_{mm} = 1$).

\mathbf{L} : Vectores de carga (elementos cero, excepto para $L_1 = L_m = 1$).

14.4.3. Determinación de las matrices K, M, L

Matriz de Rigidez K

Recordando la aplicación del método PEM al problema de Sturm-Liouville (anexo D), al generarse las funciones base se encontró que:

$$\phi_j \phi_i = \phi'_j \phi'_i = 0 \quad \forall \quad j < i - 1 ; \quad j > i + 1 \quad (14.81)$$

$$\phi_j \phi_i \neq \phi'_j \phi'_i \neq 0 \quad \forall \quad j = i - 1 ; \quad j = i + 1 ; \quad j = i \quad (14.82)$$

Y que, por lo tanto, la matriz de rigidez K es tri-diagonal. Considerando las ecuaciones (d.84, d.85, d.90) y $p(x) = 1$:

$$K_{ii-1} = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) dx = -\frac{1}{h_{i-1}^2} (x_i - x_{i-1}) = -\frac{1}{h_{i-1}^2} (h_{i-1}) = -\frac{1}{h_{i-1}} \quad (14.83)$$

$$K_{ii} = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) dx = -\frac{1}{h_{i-1}} + (x_{i+1} - x_i) = \frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{h_i} \quad (14.84)$$

$$K_{ii+1} = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) dx = -\frac{1}{h_{i-1}} \quad (14.85)$$

Matriz de rigidez M

Puesto que tanto la matriz de masas M como la matriz de rigidez K son simétricas, ralas e invertibles, se puede aplicar el mismo procedimiento para la matriz M:

Para $j = i - 1$:

$$M_{ii-1} = \int_a^b \phi_i(x) \phi_{i-1}(x) dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \phi_i(x) \phi_{i-1}(x) dx \quad (14.86a)$$

De la ecuación (14.77e):

$$\phi_{i-1}(x) = \begin{cases} \frac{x-x_{i-2}}{h_{i-2}} & x_{i-2} \leq x \leq x_{i-1} \\ \frac{x_i-x}{h_{i-1}} & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ 0 & x \leq x_{i-2} \quad \text{ó} \quad x \geq x_i \end{cases} \quad 3 \leq i \leq m \quad (14.86b)$$

Por lo tanto:

$$M_{ii-1} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\frac{x-x_{i-1}}{h_{i-1}} \right) \left(\frac{x_i-x}{h_{i-1}} \right) dx = \frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} (xx_i - x^2 - x_{i-1}x_i + x_{i-1}x) dx \quad (14.86c)$$

$$M_{ii-1} = \frac{1}{h_{i-1}^2} \left[\frac{x^2}{2} x_i - \frac{x^3}{3} - x_i x_{i-1} x + \frac{x^2}{2} x_{i-1} \right]_{x_{i-1}}^{x_i} \quad (14.86d)$$

$$M_{ii-1} = \frac{1}{h_{i-1}^2} \left[\frac{x_i^2}{2} x_i - \frac{x_{i-1}^2}{2} x_i - \frac{x_i^3}{3} + \frac{x_{i-1}^3}{3} - x_i^2 x_{i-1} + x_{i-1}^2 x_i + \frac{x_i^2}{2} x_{i-1} - \frac{x_{i-1}^2}{2} x_{i-1} \right] \quad (14.86e)$$

$$M_{ii-1} = \frac{1}{h_{i-1}^2} \left[\frac{x_i^3}{2} + \frac{x_{i-1}^2}{2} x_i - \frac{x_i^3}{3} + \frac{x_{i-1}^3}{3} - \frac{x_i^2}{2} x_{i-1} - \frac{x_{i-1}^3}{2} \right] = \frac{1}{h_{i-1}^2} \left[\frac{x_i^3}{6} + \frac{x_{i-1}^2 x_i}{2} - \frac{x_{i-1}^3}{6} - \frac{x_i^2 x_{i-1}}{2} \right] \quad (14.86f)$$

$$M_{ii-1} = \frac{1}{2h_{i-1}^2} \left[\frac{x_i^3}{3} - x_i^2 x_{i-1} + x_i x_{i-1}^2 - \frac{x_{i-1}^3}{3} \right] \quad (14.86g)$$

Para j = i:

$$M_{ii} = \int_a^b \phi_i(x)^2 dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \phi_i(x)^2 dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \phi_i(x)^2 dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\frac{x - x_{i-1}}{h_{i-1}} \right)^2 dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left(\frac{x_{i+1} - x}{h_i} \right)^2 dx \quad (14.87a)$$

$$M_{ii} = \frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} (x^2 - 2xx_{i-1} + x_{i-1}^2) dx + \frac{1}{h_i^2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1}^2 - 2x_{i+1}x + x^2) dx \quad (14.87b)$$

$$M_{ii} = \frac{1}{h_{i-1}^2} \left[\frac{x^3}{3} - x^2 x_{i-1} + x_{i-1}^2 x \right]_{x_{i-1}}^{x_i} + \frac{1}{h_i^2} \left[x_{i+1}^2 x - x_{i+1} x^2 + \frac{x^3}{3} \right]_{x_i}^{x_{i+1}} \quad (14.87c)$$

$$M_{ii} = \frac{1}{h_{i-1}^2} \left[\frac{x_i^3}{3} - \frac{x_{i-1}^3}{3} - x_i^2 x_{i-1} + x_{i-1}^3 + x_{i-1}^2 x_i - x_{i-1}^3 \right] + \frac{1}{h_i^2} \left[x_{i+1}^3 - x_{i+1}^2 x_i - x_{i+1}^3 + x_{i+1} x_i^2 + \frac{x_{i+1}^3}{3} - \frac{x_i^3}{3} \right] \quad (14.87d)$$

$$M_{ii} = \frac{1}{h_{i-1}^2} \left[\frac{x_i^3}{3} - x_i^2 x_{i-1} + x_i x_{i-1}^2 - \frac{x_{i-1}^3}{3} \right] + \frac{1}{h_i^2} \left[\frac{x_{i+1}^3}{3} - x_{i+1}^2 x_i + x_{i+1} x_i^2 - \frac{x_i^3}{3} \right] \quad (14.87e)$$

Para j = i + 1:

$$M_{ii+1} = \int_a^b \phi_i(x) \phi_{i+1}(x) dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \phi_i(x) \phi_{i+1}(x) dx \quad (14.88a)$$

De la ecuación (14.77e):

$$\phi_{i+1}(x) = \begin{cases} \frac{x - x_i}{h_i} & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ \frac{x_{i+2} - x}{h_i} & x_{i+1} \leq x \leq x_{i+2} \\ 0 & x \leq x_i \quad \text{ó} \quad x \geq x_{i+2} \end{cases} \quad 1 \leq i \leq m-2 \quad (14.88b)$$

Por lo tanto:

$$M_{ii+1} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left(\frac{x_{i+1} - x}{h_i} \right) \left(\frac{x - x_i}{h_i} \right) dx = \frac{1}{h_i^2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1}x - x_{i+1}x_i - x^2 + xx_i) dx \quad (14.88c)$$

$$M_{ii+1} = \frac{1}{h_i^2} \left[x_{i+1}^2 \frac{x^2}{2} - x_{i+1} x_i x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^2}{2} x_i \right]_{x_i}^{x_{i+1}} \quad (14.88d)$$

$$M_{ii+1} = \frac{1}{h_i^2} \left[\frac{x_{i+1}^3}{2} - x_{i+1}^2 \frac{x_i}{2} - x_{i+1}^2 x_i + x_{i+1} x_i^2 - \frac{x_{i+1}^3}{3} + \frac{x_i^3}{3} + x_{i+1}^2 \frac{x_i}{2} - \frac{x_i^3}{2} \right]_{x_i}^{x_{i+1}} \quad (14.88e)$$

$$M_{ii+1} = \frac{1}{h_i^2} \left[\frac{x_{i+1}^3}{6} - x_{i+1}^2 x_i + x_{i+1} x_i^2 - \frac{x_i^3}{6} \right]_{x_i}^{x_{i+1}} \quad (14.88f)$$

$$M_{ii+1} = \frac{1}{2h_i^2} \left[\frac{x_{i+1}^3}{3} - x_{i+1}^2 x_i + x_{i+1} x_i^2 - \frac{x_i^3}{3} \right] \quad (14.88g)$$

Matriz de vectores de carga L

Para la matriz de vectores de carga, si ***i es fijo***, los únicos elementos de L distintos de cero son:

$$L_{i i-1 i-1}, \quad L_{i i-1 i}, \quad L_{i i i-1}, \quad L_{i i i}, \quad L_{i i i+1}, \quad L_{i i+1 i}, \quad L_{i i+1 i+1}$$

Por lo tanto:

$$L_{i i-1 i-1} = \int_a^b \phi_{i-1} \phi'_{i-1} \phi'_i dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \phi_{i-1} \phi'_{i-1} \phi'_i dx \quad (14.89a)$$

$$L_{i i-1 i-1} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\frac{-x + x_i}{h_{i-1}} \right) \left(-\frac{1}{h_{i-1}} \right) \left(\frac{1}{h_{i-1}} \right) dx = -\frac{1}{h_{i-1}^3} \left[\frac{x_i^2}{2} - x_i x_{i-1} + \frac{x_{i-1}^2}{2} \right] \quad (14.89b)$$

$$L_{i i-1 i} = \int_a^b \phi_{i-1} \phi'_i \phi'_i dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \phi_{i-1} (\phi'_i)^2 dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\frac{-x + x_i}{h_{i-1}} \right) \left(-\frac{1}{h_{i-1}} \right)^2 dx \quad (14.90a)$$

$$L_{i i-1 i} = -\frac{1}{h_{i-1}^3} \left[\frac{x_i^2}{2} - x_i x_{i-1} + \frac{x_{i-1}^2}{2} \right] \quad (14.90b)$$

$$K_{i i i-1} = \int_0^1 \phi_i \phi'_{i-1} \phi'_i dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \phi_i \phi'_{i-1} \phi'_i dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\frac{x - x_{i-1}}{h_{i-1}} \right) \left(-\frac{1}{h_{i-1}} \right) \left(\frac{1}{h_{i-1}} \right) dx \quad (14.91a)$$

$$K_{i i i-1} = -\frac{1}{h_{i-1}^3} \left[\frac{x_i^2}{2} - x_i x_{i-1} + \frac{x_{i-1}^2}{2} \right] \quad (14.91b)$$

$$L_{i i i} = \int_a^b \phi_i \phi'_i \phi'_i dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \phi_i (\phi'_i)^2 dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \phi_i (\phi'_i)^2 dx \quad (14.92a)$$

$$L_{iii} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\frac{-x + x_i}{h_{i-1}} \right) \left(-\frac{1}{h_{i-1}} \right)^2 dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left(\frac{-x + x_{i+1}}{h_{i-1}} \right) \left(-\frac{1}{h_i} \right)^2 dx \quad (14.92b)$$

$$L_{iii} = -\frac{1}{h_{i-1}^3} \left[\frac{x_i^2}{2} - x_i x_{i-1} + \frac{x_{i-1}^2}{2} \right] + \frac{1}{h_i^3} \left[\frac{x_{i+1}^2}{2} - x_{i+1} x_i + \frac{x_i^2}{2} \right] \quad (14.92c)$$

$$L_{iii+1} = \int_a^b \phi_i \phi'_{i+1} \phi'_i dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \phi_i \phi'_{i+1} \phi'_i dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left(\frac{-x + x_{i+1}}{h_{i-1}} \right) \left(\frac{1}{h_i} \right) \left(-\frac{1}{h_i} \right) dx \quad (14.93a)$$

$$L_{iii+1} = -\frac{1}{h_i^3} \left[\frac{x_{i+1}^2}{2} - x_{i+1} x_i + \frac{x_i^2}{2} \right] \quad (14.93b)$$

$$L_{iii} = \int_a^b \phi_{i+1} \phi'_i \phi'_i dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \phi_{i+1} (\phi'_i)^2 dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left(\frac{x - x_i}{h_i} \right) \left(-\frac{1}{h_i} \right)^2 dx \quad (14.94a)$$

$$L_{iii} = \frac{1}{h_i^3} \left[\frac{x_{i+1}^2}{2} - x_{i+1} x_i + \frac{x_i^2}{2} \right] \quad (14.94b)$$

$$L_{iii+1} = \int_a^b \phi_{i+1} \phi'_{i+1} \phi'_i dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \phi_{i+1} \phi'_{i+1} \phi'_i dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left(\frac{x - x_i}{h_{i-1}} \right) \left(\frac{1}{h_i} \right) \left(-\frac{1}{h_i} \right) dx \quad (14.95a)$$

$$L_{iii+1} = -\frac{1}{h_i^3} \left[\frac{x_{i+1}^2}{2} - x_{i+1} x_i + \frac{x_i^2}{2} \right] \quad (14.95b)$$

14.5. MODELO 2D

Para una celda de combustible sin membrana con electrodos en los puntos $y = -h$, $y = h$ y longitud L , con N especies de iones, las ecuaciones PNP que modelan las concentraciones de los iones y del potencial eléctrico son:

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \nabla \cdot \left(\nabla C_\alpha + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \nabla \varphi \right) \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (14.96)$$

$$-\epsilon_S \nabla^2 \varphi = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha C_\alpha \right) \quad (14.97)$$

Con condiciones de frontera:

$$\left(\nabla C_\alpha + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \nabla \varphi \right) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad , \quad x = 0, x = L \quad (14.98)$$

$$\varphi + \lambda_S \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = \begin{cases} -v, & y = -h, \\ +v, & y = h \end{cases} \quad (14.99)$$

Y condiciones iniciales:

$$C_\alpha(x, y, 0) = C_\alpha \quad (x, y) \in (0, L) \times (-h, h) \quad (14.100)$$

$$\varphi(x, 0) = v y \quad (x, y) \in (0, L) \times (-h, h) \quad (14.101)$$

14.5.1. Formulación variacional continuada

Sea:

$$V^r = \{ r \in H^1(0, 1) : r(0) = 0 \} \quad (14.102a)$$

$$V^\omega = \{ \omega \in H^1(0, 1) : \omega(0) = 0 \} \quad (14.102b)$$

Si (14.96) se multiplica por $r = r(x)$, $r \in V^r$ y se integra sobre su dominio $\Omega = [0, L] \times [-h, h]$:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} r \, d\Omega = D_\alpha \int_{\Omega} \nabla \cdot \left(\nabla C_\alpha + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \nabla \varphi \right) r \, d\Omega \quad \forall r \in V^r \quad (14.102c)$$

Con $\alpha = 1, \dots, N$; $T = \partial\Omega$ la frontera de Ω ; aplicando el teorema de Green en el lado derecho de la ecuación, se obtiene:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} r \, d\Omega = D_\alpha \int_r \left(\nabla C_\alpha + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \nabla \varphi \right) \cdot \mathbf{n} r \, dT = -D_\alpha \int_{\Omega} \left(\nabla C_\alpha + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \nabla \varphi \right) \cdot \nabla r \, d\Omega \quad (14.102d)$$

$$\int_{\Omega} \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} r \, d\Omega = -D_\alpha \int_{\Omega} \left(\nabla C_\alpha + \frac{z_\alpha F}{RT} C_\alpha \nabla \varphi \right) \cdot \nabla r \, d\Omega \quad (14.102e)$$

Realizando algo similar con (14.97); esto es, se multiplica por $\omega = \omega(x)$, $\omega \in V^\omega$, se la integra sobre su dominio $\Omega = [0, L] \times [-h, h]$, se obtiene:

$$-\epsilon_S \int_{\Omega} \nabla^2 \varphi \, \omega \, d\Omega = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \int_{\Omega} C_\alpha \, \omega \, d\Omega \right) \quad (14.103a)$$

Aplicando el teorema de Green al lado izquierdo de la igualdad:

$$\begin{aligned} & -\epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} \, \omega \, dT + \epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \nabla \omega \, d\Omega \\ & = -\epsilon_S \int_{T_1} \frac{(-v - \varphi)}{\lambda_S} \, \omega \, dT_1 - \epsilon_S \int_{T_3} \frac{(-v - \varphi)}{\lambda_S} \, \omega \, dT_3 + \epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \nabla \omega \, d\Omega \end{aligned} \quad (14.103b)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\epsilon_S v}{\lambda_S} \left[\int_{T_1} \omega \, dT_1 - \int_{T_3} \omega \, dT_3 \right] + \frac{\epsilon_S v}{\lambda_S} \left[\int_{T_1} \varphi \omega \, dT_1 - \int_{T_3} \varphi \omega \, dT_3 \right] + \epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \nabla \omega \, d\Omega \\
&\quad - \epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot n \, \omega \, dT + \epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \nabla \omega \, d\Omega
\end{aligned} \tag{14.103c}$$

$$= F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \int_{\Omega} C_{\alpha} \omega \, d\Omega \right) \tag{14.103d}$$

Donde T_1 y T_3 son los conjuntos de puntos de la frontera Ω $y = -h$, $y = h$; respectivamente. Por lo tanto:

$$\epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi \cdot \nabla \omega \, d\Omega + \frac{\epsilon_S v}{\lambda_S} \int_{T^*} \varphi \omega \, dT^* = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \int_{\Omega} C_{\alpha} \omega \, d\Omega \right) = -\frac{\epsilon_S v}{\lambda_S} \left[\int_{T_1} w \, dT_1 - \int_{T_3} w \, dT_3 \right] \tag{14.103e}$$

Con $T^* = T_1 \cup T_3$, (14.102e) y (14.103) son las formulaciones variacionales de las ecuaciones (14.96) y (14.97).

14.5.2. Formulación variacional discreta

Si:

$$C_{\alpha}^n = C_{\alpha}(x, y, n\Delta t) \tag{14.104a}$$

Para Δt pequeños:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} \approx \frac{C_{\alpha}^{n+1} - C_{\alpha}^n}{\Delta t} \tag{14.104b}$$

Reemplazando en (14.102) $\forall r \in V^T$:

$$\int_{\Omega} \frac{C_{\alpha}^{n+1} - C_{\alpha}^n}{\Delta t} r \, d\Omega = -D_{\alpha} \int_{\Omega} \nabla C_{\alpha}^{n+1} \cdot \nabla r \, d\Omega - \frac{z_{\alpha} D_{\alpha} F}{RT} \int_{\Omega} C_{\alpha} \nabla \varphi^n \cdot \nabla r \, d\Omega \tag{14.104c}$$

Y puesto que $\alpha = 1, \dots, N$:

$$\frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega} \frac{C_{\alpha}^{n+1} - C_{\alpha}^n}{\Delta t} r \, d\Omega + D_{\alpha} \int_{\Omega} \nabla C_{\alpha}^{n+1} \cdot \nabla r \, d\Omega = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega} C_{\alpha}^n r \, d\Omega - \frac{z_{\alpha} D_{\alpha} F}{RT} \int_{\Omega} C_{\alpha} \nabla \varphi^n \cdot \nabla r \, d\Omega \tag{14.105}$$

Para la ecuación (14.84) $\forall \omega \in V^{\omega}$:

$$\epsilon_S \int_{\Omega} \nabla \varphi^{n+1} \cdot \nabla \omega \, d\Omega + \frac{\epsilon_S v}{\lambda_S} \int_{T^*} \varphi \omega \, dT^* = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \int_{\Omega} C_{\alpha}^{n+1} \omega \, d\Omega \right) = -\frac{\epsilon_S v}{\lambda_S} \left[\int_{T_1} \omega \, dT_1 - \int_{T_3} \omega \, dT_3 \right] \quad (14.106a)$$

Si:

- T_h : Conjunto de triángulos (elementos) con vértices en los nodos de una
: Malla para Ω .
 m : Número de nodos de la malla
 P_1 : Conjunto de polinomios de grado 1 sobre Ω
 $C(\Omega)$: Conjunto de funciones continuas sobre Ω .

Y:

$$V_h^r = V_h^{\omega} = \{ \varphi(x, y) \in C(\Omega) : \varphi(x, y)|_T \in P_1 \quad \forall T \in T_h \} \quad (14.106b)$$

$$V_h^r = V_h^{\omega} = \text{gen} \{ \varphi_1(x, y), \varphi_2(x, y), \dots, \varphi_m(x, y) \} \quad (14.106c)$$

En donde:

$$\varphi_i(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{si } (x, y) = (x_i, y_i) \\ 0 & \text{si } (x, y) \neq (x_i, y_i) \end{cases} \quad (14.107)$$

Entonces las funciones C_{α}^n y φ^n , se expresan como:

$$C_{\alpha}(x, y, n\Delta t) = \sum_{j=1}^m C_{\alpha j}^n \varphi_j(x, y) \quad (14.108a)$$

$$\varphi(x, y, n\Delta t) = \sum_{j=1}^m \varphi_j^n \varphi_j(x, y), \quad (14.108b)$$

Si $r = \varphi_i$; $i = 1, \dots, m$; sustituyendo en (14.104) se obtiene:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega} \varphi_j \varphi_i \, d\Omega + D_{\alpha} \int_{\Omega} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_i \, d\Omega \right] C_{\alpha j}^{n+1} \\ & = \sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega} \varphi_j \varphi_i \, d\Omega - \frac{z_{\alpha} D_{\alpha} F}{RT} \sum_{k=1}^m \varphi_k^n \left(\int_{\Omega} \varphi_j \cdot \nabla \varphi \varphi_k \cdot \nabla \varphi \varphi_i \, d\Omega \right) \right] C_{\alpha j}^n \end{aligned} \quad (14.108c)$$

Para $\alpha = 1, \dots, N$:

$$K_{ij} = \int_{\Omega} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_i \, d\Omega \quad (14.109a)$$

$$M_{ij} = \int_{\Omega} \phi_j \phi_i d\Omega \quad (14.109b)$$

$$F_i^n = \sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega} \phi_j \phi_i d\Omega - \frac{z_{\alpha} D_{\alpha} F}{RT} \sum_{k=1}^m \varphi_k^n \left(\int_{\Omega} \phi_j \cdot \nabla \varphi_k \cdot \nabla \phi_i d\Omega \right) \right] C_{\alpha j}^n \quad (14.109c)$$

La formulación variacional discreta que relaciona la ecuación anterior y (14.96) es:

$$\sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega} M_{ij} + D_{\alpha} K_{ij} \right] C_{\alpha j}^{n+1} = F_i^n \quad i = 1, \dots, m \quad (14.109d)$$

Para $\alpha = 1, \dots, N$, la expresión anterior se puede expresar como la siguiente forma matricial:

$$\left[\frac{1}{\Delta t} M + D_{\alpha} K \right] C_{\alpha j}^{n+1} = F^n, \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (14.109e)$$

Para (14.106a), con $i = 1, \dots, m$ se tiene:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^m \epsilon_s \left(\int_{\Omega} \nabla \phi_j \cdot \nabla \phi_i d\Omega + \frac{v}{\lambda_s} \int_{T^*} \phi_j \phi_i dT^* \right) \varphi_j^{n+1} \\ = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \sum_{j=1}^m \left(\int_{\Omega} \phi_j \phi_i d\Omega \right) C_{\alpha j}^{n+1} \right) - \frac{\epsilon_s v}{\lambda_s} \left[\int_{T_1} \phi_i dT_1 - \int_{T_3} \phi_i dT_3 \right] \end{aligned} \quad (14.109f)$$

Tomando:

$$K_{ij}^* = \epsilon_s \left(\int_{\Omega} \nabla \phi_j \cdot \nabla \phi_i d\Omega + \frac{v}{\lambda_s} \int_{T^*} \phi_j \phi_i dT^* \right) \quad (14.107g)$$

$$G_i^n = F \left(\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \sum_{j=1}^m \left(\int_{\Omega} \phi_j \phi_i d\Omega \right) C_{\alpha j}^{n+1} \right) - \frac{\epsilon_s v}{\lambda_s} \left[\int_{T_1} \phi_i dT_1 - \int_{T_3} \phi_i dT_3 \right] \quad (14.107h)$$

Se tiene:

$$\sum_{\alpha=1}^N K_{ij}^* \varphi_j^{n+1} = G_i^n, \quad i = 1, \dots, m \quad (14.107i)$$

Y expresada en forma matricial:

$$K^* \varphi^{n+1} = G^n \quad (14.108)$$

Concluyendo:

- Tanto la matriz de masas M como la matriz de rigidez K son simétricas, ralas e invertibles.
- Se deben resolver $N+1$ ecuaciones para conocer las concentraciones iónicas y el potencial eléctrico.

15. MODELO DE UNA ESTACIÓN EXPERIMENTAL PARA PEMFC

Para modelar el funcionamiento de las PEMFC, se requiere de una estación experimental para medir, controlar y determinar los parámetros operativos que permitan su óptimo desempeño. La caracterización viene dada por las curvas de polarización, voltaje-corriente, obtenidas por el sistema a diferentes condiciones experimentales. La figura 15.1 muestra un sistema de caracterización de PEMFC, compuesto por los subsistemas [24,320].

- Procesador central
- Administración de gases
- Administración de otros productos
- Carga electrónica.

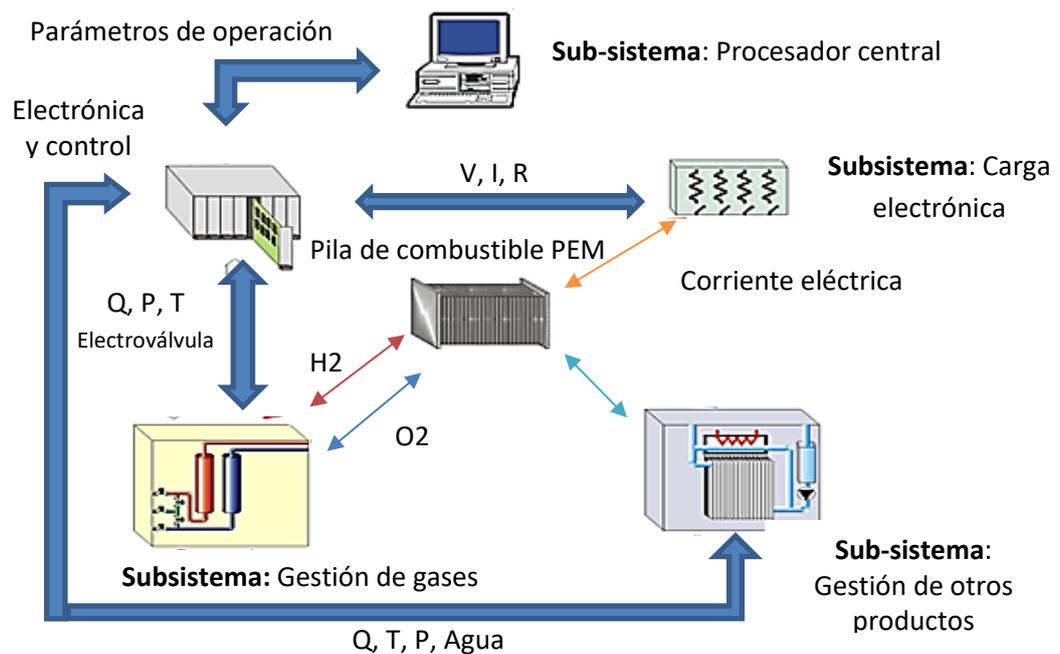


Figura 15.1 Sistema de caracterización de PEMFC

15.1. PROCESADOR CENTRAL

El procesador central captura los datos y realiza su tratamiento utilizando algoritmos de percepción. Determina el estado de la pila controlando las variables de velocidad de flujo, presión, temperatura y humedad de los reactantes.

15.2. GESTIÓN DE GASES

El suministro de los gases para las reacciones electroquímicas tiene algunos inconvenientes. Por problemas de condensación las válvulas reguladoras de presión de aguja son difíciles de usar por lo que una solución innovadora es el uso de una válvula de diafragma con accionamiento neumático y control por modulación de ancho de pulso (PWM). Los actuadores PWM de la válvula producen pequeñas fluctuaciones de presión que son eliminadas por el depósito C (figura 15.2).

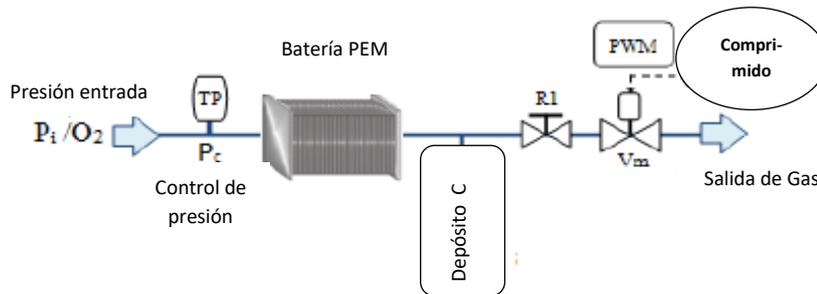


Figura 15.2 Sistema de regulación de presión por PWM en línea

El estado de la válvula puede ser modelado por un circuito RC y la función de transferencia que define el sistema de regulación de presión en sus dos estados operativos viene dada por la ecuación:

$$P_c(s) = \frac{1}{RC_s} \left[P_i - P_c \left(1 + k \frac{R}{R_1} \right) \right] \quad (15.1)$$

En donde P_i es la presión de entrada del gas oxidante, R , R_1 las resistencias al flujo de gas, k el estado operativo de la válvula (abierto o cerrado).

15.3. GESTIÓN DE OTROS PRODUCTOS

La gestión de otros productos se refiere sobre todo al calor. Las pilas que no tienen energía suficiente para calentarse (menos de 200W), necesitan que el calor les sea suministrado externamente mediante unas resistencias o esteras calefactoras, controladas por un PWM aplicado a un relé de estado sólido. Por otro lado, cuando la pila ya se ha calentado y está operando es necesario mantenerla bajo control. Si la carga aumenta y el ánodo no está adecuadamente hidratado (**humidificado**), la membrana podría deshidratarse y producir un sub-impulso de voltaje (transiente). Un exceso de 5 [mV] en una celda daría un exceso de 5[V] en una pila de 1000 celdas y ya no es viable la conducción de un vehículo con celdas de combustible.

15.4. GESTION DE CARGA

Para simular el comportamiento de la pila, se utiliza una carga eléctrica controlada electrónicamente compuesta de relés, integrados, sensores de corriente de efecto Hall y resistencias de potencia; para garantizar que los tiempos de conmutación sean siempre los mismos, cuando se comparen diferentes PEMFC.

El diseño de la carga eléctrica se desarrolla de la respuesta típica de la PEMFC, que consta de:

- Una caída de voltaje producida por pérdidas óhmicas representada por la ecuación:

$$R_1 = \left(\frac{V_p - V_{m\acute{a}x}}{I_p} \right) + \frac{V_{m\acute{a}x}}{I} \quad ; \quad I_{m\acute{i}n} < I < I_p \quad (15.2)$$

- Una caída de voltaje producida por el transporte de masa, representada por la ecuación:

$$R_2 = \frac{-V_p}{I_{m\acute{a}x} - I_p} + \frac{V_p}{I} \left(1 + \frac{I_p}{I_{m\acute{a}x} - I_p} \right) \quad ; \quad I_p < I < I_{m\acute{a}x} \quad (15.3)$$

Para bajas potencias una solución para obtener la curva de polarización de la pila es la carga conmutada.

15.5. ARQUITECTURA ABIERTA DE CONTROL

La red abierta para la caracterización, monitoreo y control de la PEMFC consta de (figura 14.3):

15.5.1. Comunicación y gestión de la información

Se requiere una red robusta de microprocesadores (nodos esclavos) para controlar y supervisar las pruebas a las PEMFC. Un nodo maestro administra las comunicaciones de lectura/escritura entre los nodos esclavos y la computadora central, a través de un protocolo de comunicación USB:

- En el ciclo de escritura la computadora central envía mensajes, parámetros y consignas a los nodos esclavos en un formato de datos que contiene la dirección del nodo esclavo, el tipo de acción a leer/escribir y los datos de referencia.
- En el ciclo de lectura, el maestro pide a cada esclavo que los mensajes y las variables sean monitoreados en el formato de datos, almacena la información y la envía completa a la computadora central.

15.5.2. Control distribuido basado en microcontroladores

Los nodos esclavos T-PIC controlan independientemente el proceso asignado mediante un control distribuido:

- Enviando las variables a monitorear y los mensajes de estado de alarma a la computadora central.
- Recibiendo los ajustes que el proceso requiera:
 - El nodo T-PIC esclavo-H₂ administrar los transductores y actuadores correspondientes a la línea de suministro del H₂.
 - El nodo T-PIC esclavo-O₂ administrar los transductores y actuadores correspondientes a la línea de suministro del O₂.
 - El nodo T-PIC esclavo-carga administra la variación de la carga eléctrica.

15.5.3. Procesador local (T-PIC)

Para que sea versátil y robusto en las tareas de bajo nivel:

- Adquisición y tratamiento de la señal de los sensores
- Comunicación y control de las variables de los procesos asignados

El procesador local de propósito general (T-PIC) debe tener varias entradas y salidas analógicas y digitales, así como protocolos de comunicación para operar como esclavo en tareas de control o como maestro en tareas de comunicación.

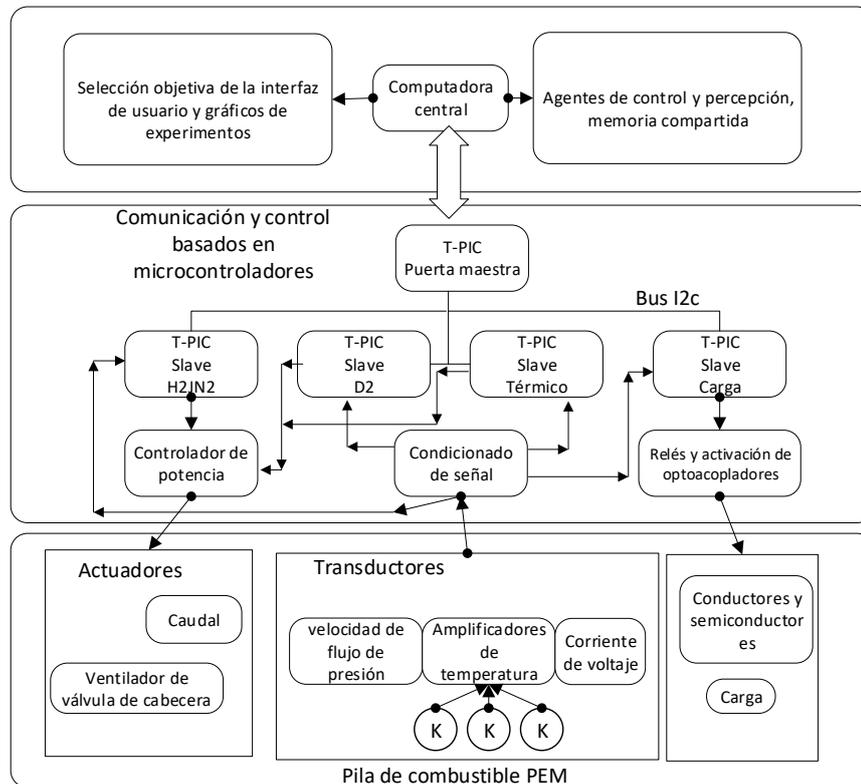


Figura 15.3 Red distribuida para caracterización de la PEMFC

16. MODELO PARA ESTIMAR EL AGUA EN LA PEMFC

Este trabajo presentó un modelo difuso para determinar en tiempo real el grado de deshidratación o inundación de una membrana de intercambio de protones de una celda de combustible, para optimizar su respuesta eléctrica y, en consecuencia, su funcionamiento autónomo. Aplicando variaciones de carga, corriente y flujo en los estados seco, normal e inundado de la membrana, se determinó que la evolución temporal del voltaje de la celda de combustible se caracteriza por cambios en la pendiente y por sus oscilaciones de voltaje. Los resultados se validaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y muestran cambios de pendiente de 0.435 a 0.52 y oscilaciones de 3.6 a 5.2 mV en estado seco, y cambios de pendiente de 0.2 a 0.3 y oscilaciones de 1 a 2 mV en estado inundado. El uso de la lógica difusa es una novedad y constituye un paso hacia la automatización progresiva de la supervisión, percepción y control inteligente de las pilas de combustible, permitiéndoles reducir sus riesgos y aumentar sus beneficios económicos.

16.1. INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en la sección 8.2, la gestión del agua es uno de los temas más importantes y para gestionarla adecuadamente es necesario saber cómo se transporta y distribuye a través de los diferentes componentes del PEMFC. Se han propuesto diferentes metodologías para estudiar, diagnosticar y prevenir fallas en la gestión del agua en PEMFC. Por un lado, metodologías basadas en modelos analíticos, físicos o experimentales y, por otro lado, metodologías que se basan en no modelos y que utilizan inteligencia artificial, estadística o técnicas de procesamiento de señales.

Desde la posición de las metodologías basadas en modelos, el problema de la gestión del agua ha sido diagnosticado considerando modelos que involucran métodos multiescala resueltos por circuitos eléctricos, simulaciones numéricas [266], uso de VOF en CFD, método de Lattice– Boltzmann, método Euleriano-Lagrangiano (Euleriano para aire y Lagrangiano para agua), técnica de imagen de neutrones, técnica de imagen por resonancia magnética y filtro de Kalman. La gestión del agua se ha modelado de forma estacionaria, dinámica, isobárica y no isobárica [256], desarrollando técnicas experimentales para predecir sus parámetros y determinar las distribuciones de agua, gas y temperatura en el PEMFC. Se han analizado los materiales para construir la membrana, la respuesta transitoria producida por la deshidratación de la membrana, la inundación de las capas difusoras de gas y la dilución de los reactivos en los canales de flujo [68,252,253,267].

Si bien es cierto que los resultados de las metodologías basadas en modelos han ampliado la comprensión del transporte de líquidos a través de medios porosos y han facilitado el desarrollo de nuevos modelos a nivel macro y micro, se podría argumentar que aún existen dificultades para medir simultáneamente múltiples parámetros y en muchos casos, las técnicas y métodos propuestos requieren de equipos que aumentan los costos del PEMFC y complican la detección oportuna de fallas [269,339,340].

Desde la perspectiva de metodologías basadas en no modelos, el problema de la gestión del agua se ha analizado considerando modelos que involucran métodos de redes neuronales, lógica difusa, redes difusas neuronales y pronósticos. Se han desarrollado técnicas para determinar la constante de tiempo de difusión, diagramas de Nyquist, humedad relativa, estado de hidratación, control del suministro de aire y estimar la vida restante del PEMFC, con resultados bastante precisos.

A primera vista, la precisión de los resultados de las metodologías no basadas en modelos puede ser su gran fortaleza; Sin embargo, en una inspección más cercana, los resultados se obtuvieron asumiendo que las presiones están controladas, los reactivos se humedecen rápida y constantemente y no hay pérdidas de transmisión de gas.

Aunque muchos de los estudios de lógica difusa han concluido que sus resultados son precisos, algunos estudios han asumido que las presiones están controladas y que los reactivos se humedecen rápida y constantemente. Estos supuestos constituyen un desafío y permitieron proponer el objetivo de estudios publicados en las revistas IEEE Xplore y Processes [326,341].

16.2. MODELO CUALITATIVO EN TIEMPO REAL

El trabajo presenta una técnica delicada innovadora, de bajo costo y fácil de implementar para detectar en tiempo real el grado de humectación de la membrana PEMFC. Permite la detección de las condiciones definidas como NORMALES a partir de la condición ANORMAL (crítica), como deshidratación e inundación de la membrana, mediante análisis de series de tiempo de la respuesta de voltaje. El análisis permite extraer las características relevantes de la variación de tensión en el tiempo y proponer un modelo difuso cualitativo, clasificando el estado de la pila de combustible [341].

16.2.1. Metodología de caracterización

Configuración experimental

Para modelar el funcionamiento del PEMFC, se requiere de la estación experimental del capítulo 15, para medir, controlar y determinar los parámetros operativos que permitan su óptimo desempeño. La caracterización viene dada por las curvas de polarización, voltaje-corriente, obtenidas por el sistema en diferentes condiciones experimentales.

Plan experimental

Las zonas críticas de operación del PEMFC están particularmente ligadas a determinadas variables de estado (condiciones de operación), la potencia de la carga y la mayor o menor hidratación de la membrana. La hidratación de la membrana conduce a la selección de tres estados relevantes, correspondientes a tres grados diferentes de humidificación: SECO, NORMAL e INUNDACIÓN. Se utilizó la condición de operación estándar para establecer el grado NORMAL, mientras que las condiciones de los estados SECO e INUNDACIÓN se activaron, operando la chimenea con un contenido bajo o alto de agua en su membrana. Se llevaron a cabo numerosas pruebas a presión atmosférica y temperatura ambiente, variando el flujo, la humidificación o la temperatura, alternativamente. En el caso de la humidificación, la respuesta se observó tanto al no humidificar los gases, como al humidificarlos con diferentes periodos. En el caso de tasas de flujo, la tasa de flujo se reduce del valor inicial de 150 mL/min a 10 mL/min. Las condiciones de funcionamiento para los tres estados de funcionamiento se muestran en la Tabla 16.1.

Tabla 16.1 Condiciones de operación de la PEMFC en los tres estados.

Estado de operación	Flujo en el ánodo (mL/min)	Flujo en el cátodo (mL/min)	Temperatura de humidificador (°C)	Temperatura de la pila (°C)	Humedad relativa (%)
SECO	100	150	Atmósfera	Atmósfera	40
NORMAL	100	130	30	Atmósfera	100
INUNDADO	10	10	50	Atmósfera	100

El plan experimental fue planificado y ejecutado, siguiendo la metodología de diagnóstico y detección de fallas del PEMFC [188] que consiste en:

1) Monitoreo y procesamiento:

El monitoreo y procesamiento consiste en la generación de tres tipos de perturbaciones:

- *Paso de carga (ΔI)* dado por un pulso de corriente de 40 [mA]. La respuesta inmediata representa la resistencia de la membrana [R_m] y está relacionada a su grado de humedad.
- *Oscilaciones de corriente ($f\Delta I$)*. En este caso, la perturbación aplicada es una carga de intensidad variable (sinusoidal) en el tiempo. La carga aplicada tiene un valor de intensidad media, al que se superpone un valor de intensidad sinusoidal de baja amplitud y alta frecuencia (6mV y 4kHz, respectivamente).
- *Paso de flujo (ΔQ)* en el cátodo, dado por la ecuación obtenida experimentalmente $\Delta Q = 2Q_{ref}$, en donde Q_{ref} es un valor prefijado.

Experimentalmente, se aplicó en tres puntos diferentes de la curva de polarización V-I (ver gráfica 9.1):

- En la zona de difusión que corresponde a la corriente de cortocircuito (I_{cc}).
- En la zona de pérdidas óhmicas que corresponde a $I_{cc}/2$.
- En la zona de activación que corresponde a $I_{cc}/10$.

Y que permite obtener la información global del comportamiento eléctrico de la pila de combustible.

2) Extracción de características:

Una vez finalizada la perturbación se analiza la evolución del voltaje en el tiempo, para extraer las características relevantes que describan adecuadamente los tres estados. Dichas características tienen que mostrar valores muy similares para un grado de humidificación particular, así como valores lo suficientemente diferentes como para discriminar entre los tres grados de humidificación.

Paso de carga: Observando la figura 16.1a después de aplicarse la perturbación “paso de carga”, se detecta una característica que permite discriminar entre seco-normal-inundado y es el salto de voltaje que hay desde un valor alto a un valor bajo, cuando la respuesta se estabiliza, por lo que:

- Si se normalizan los valores de voltaje, se podría comparar entre niveles y direcciones opuestas (por incrementos o decrementos de carga) con mayor confiabilidad.
- La lógica difusa, incorpora la incertidumbre inherente de las mediciones de un sistema real. Por lo tanto, los voltajes normalizados pueden asignar:
 - 1 al voltaje inicial
 - 0 al voltaje final

Y los demás valores pueden variar linealmente de acuerdo con la ecuación:

$$v_{nt} = \frac{V(t) - V_{fin}}{V_{ini} - V_{fin}} \quad (16.1)$$

Donde:

- v_{nt} : Voltaje normalizado en el tiempo t
- $V(t)$: Voltaje medido en t,
- V_{ini} : Voltaje inicial promediado de varias muestras
- V_{fin} : Voltaje final promediado después de 15,000 muestras (señal estabilizada).

Oscilaciones de corriente: Observando la figura 16.1b, después de aplicarse la perturbación “oscilación de corriente” se detecta una característica que permite discriminar entre seco-normal-inundado; cuanto mayor es la humedad, menor es la oscilación del voltaje.

- Esta característica es la amplitud de la oscilación. Su valor se calcula a partir de la **desviación estándar móvil** [σ_v], para segmentos de n muestras, [$n < N$] que se promedian de la forma:

$$\sigma_v = \frac{\sum_{i=1}^{N=n} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [V(i) - \bar{V}]^2}{n}}}{N - n} \quad (16.2)$$

En donde \bar{V} es el voltaje promedio de n muestras y N es el número total de muestras.

Se escogió la desviación estándar móvil porque durante la experimentación, con la desviación estándar típica la evolución media del voltaje no se mantiene constante, y varía ligeramente en función del caudal.

Paso de flujo: Los incrementos de flujo (figura 16.1c), producen disminuciones en los valores de voltaje de las celdas de combustible, todo lo contrario, al experimento anterior.

- El voltaje que corresponde a un salto en el flujo es:

$$\Delta V = \frac{V_{fin} - V_{ini}}{f} \quad (16.3)$$

En donde V_{fin} es el voltaje después de la perturbación, V_{ini} el voltaje antes de la perturbación y f es el factor de corrección de la señal.

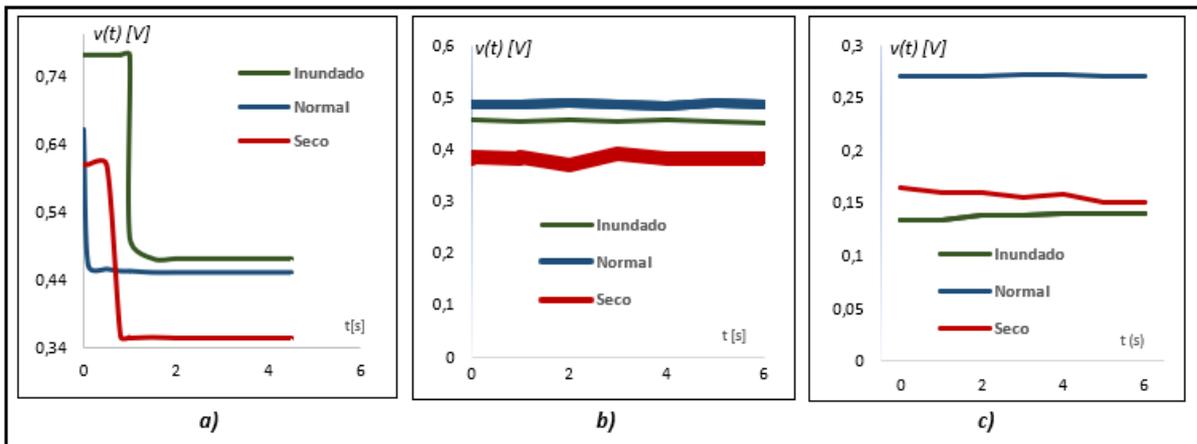


Figura 16.1 Evolución temporal del voltaje de la PEMFC para los tres grados de humidificación, azul (seco), marrón (normal), gris (inundado) y bajo diferentes perturbaciones. a) Paso de carga, b) Oscilaciones de corriente, c) Pasos de flujo

3) Reducción de características:

Las características relevantes que se seleccionan son:

- CAMBIO DE PENDIENTE (ΔP): Que es el punto donde el voltaje normalizado cambia su pendiente (después de un paso de carga) y que corresponde a la velocidad de respuesta eléctrica de la celda de combustible. Esto es debido a que la normalización no logró separar adecuadamente los tres estados.
- OSCILACIÓN DE VOLTAJE (σ_v): Que es la amplitud de la oscilación después de aplicarse la perturbación "oscilación de corriente". Esta característica se la selecciona porque la sensibilidad a una perturbación del paso de carga está directamente relacionada con el contenido de agua de la membrana.

4) Clasificación de fallas:

La lógica difusa permite caracterizar en tiempo real el grado de hidratación de la membrana de la PEMFC. La estimación de los contenidos de agua está acompañada de transientes en el voltaje. Las características seleccionadas son definidas como **variables difusas**. Sus valores son definidos utilizando conjuntos difusos que tienen transiciones graduales entre ellos definidas por funciones trapezoidales (figura 16.2).

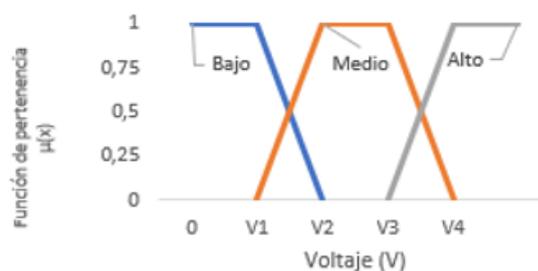


Figura 16.2 Clasificación de fallas (variables difusas)

Los valores de las funciones de pertenencia de las variables lingüísticas (alto, medio y bajo) correspondientes a las tres características, tienen el mismo perfil y número de valores (conjuntos difusos), pero diferentes valores numéricos de los parámetros que definen la función. trapezoidal: V1, V2, V3 y V4. Los valores de estos cuatro parámetros se muestran en la Tabla 16.2.

Tabla 16.2 Valores de los parámetros de las variables difusas para las tres características (ΔV , σ_v , ΔP).

Característica	V. Difusa	V1	V2	V3	V4
OSCILACIÓN DE VOLTAJE (σ_v):	Alto	0.003	0.0031	0.0055	0.006
	Medio	0.001	0.002	0.003	0.0031
	Bajo	-0.001	0.0	0.001	0.002
CAMBIO DE PENDIENTE (ΔP):	Alto	0.39	0.40	0.50	0.55
	Medio	0.29	0.30	0.39	0.40
	Bajo	0.1	0.20	0.29	0.30
DELTA DE VOLTAJE (ΔV)	Alto	-0.001	0.00	0.02	0.30
	Medio	-0.01	-0.007	-0.001	0.0
	Bajo	-0.05	-0.04	-0.01	-0.007

La función de pertenencia de un conjunto indica el grado en el cual, cada elemento de la variable voltaje pertenece al conjunto. La implantación de la metodología lógica difusa se la hace a través del árbol de decisión difusa. En la aplicación actual, el criterio de evaluación es la discriminación, por lo que la que la característica de OSCILACIÓN DE VOLTAJE tiene la prioridad más alta y, por lo tanto, está en el nodo raíz.

Desde este nodo, dependiendo de los valores de pertenencia que correspondan al parámetro de mayor prioridad, se avanza a una u otra rama del árbol de decisión difusa hasta llegar a un nodo terminal, llegando finalmente a uno de los siete estados ... muy seco, seco, levemente seco, normal, levemente inundado, inundado y muy inundado (Figura 16.3). Dado que no se requiere un alto grado de resolución (para los estados “ligeramente secos” y “ligeramente inundados”), y porque las tácticas de control para salir de situaciones críticas son similares (para los estados muy seco-seco y muy inundado-inundado), se combinan con las clases que aparecen en los extremos, dejando solo los estados SECO, NORMAL e INUNDACIÓN.

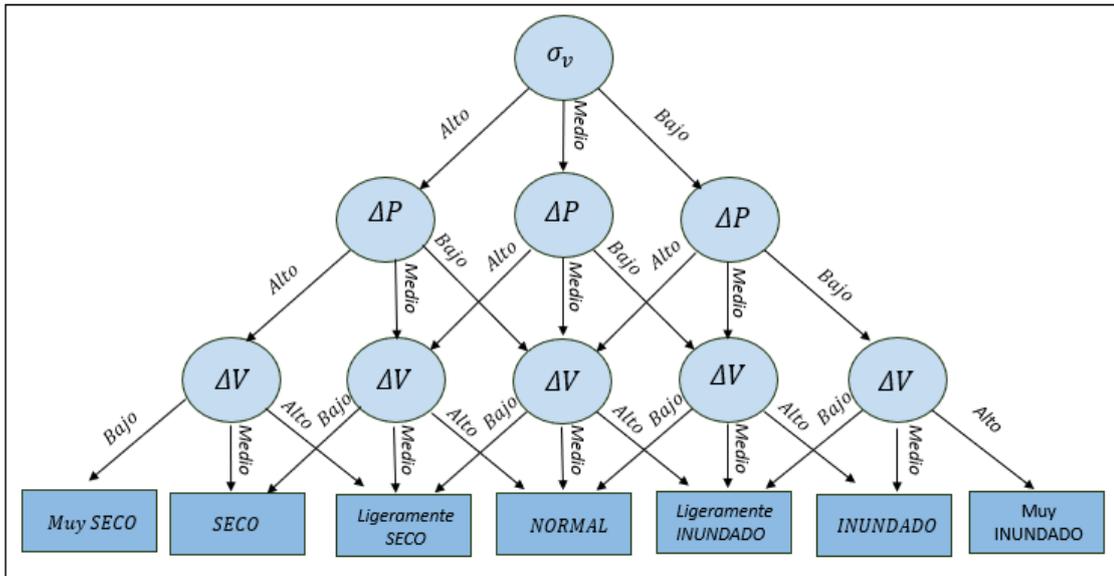


Figura 16.3 Árbol de decisión difuso para estimar los estados de la PEMFC.

PARTE V

RESULTADOS, CONCLUSIONES, TRABAJOS A FUTURO

17. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

17.1. ENERGIA SUSTENTABLE: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los datos y el análisis del tema de la energía sustentable desde el punto de vista estratégico (capítulos 2 y 3), permiten llegar a los siguientes análisis y discusión de resultados:

1. De la gráfica 2.2 se observa que, con los datos del 2021, actualizados después de la pandemia, las energías fósiles tienden a estabilizarse por los 500 EJ para el año 2030 y disminuir en ambos escenarios. Si se hubiesen tomado los datos antes de la pandemia, las energías fósiles se estabilizaban en 600 EJ en el año 2050 para disminuir en un escenario optimista a partir del año 2060. Adicionalmente se observa un mayor crecimiento de las energías renovables, en comparación con la suministrada por las plantas nucleares. Sin embargo, esta última afirmación podría cambiar por las nuevas regulaciones internacionales de considerar a la energía nuclear como energía renovable.
2. De la gráfica 2.3, con un coeficiente de correlación $R = 1.00$, el comportamiento de las energías renovables en función del tiempo (t) en el escenario 1, está dado por las ecuaciones (2.4) y (2.5). La proyección para el año 2050 es $E_{PR1(DP)/2050} = 167 EJ$. Los resultados indican que —debido a la pandemia—, en este escenario pesimista y lamentablemente realista, las energías renovables se verán afectadas en su crecimiento en un 18% al año 2050. Esto es, parafraseando un poco, después de la pandemia el escenario pesimista es aún más pesimista.
3. Un análisis similar de la gráfica 2.3 dan las ecuaciones (2.8) y (2.9) que indican que con un coeficiente de correlación $R = 1.00$, para el escenario 2, la proyección para el año 2050 es $E_{PR2(DP)/2050} = 340 EJ$. Los resultados indican que, —y nuevamente debido a la pandemia— en un escenario 2 optimista —y en realidad bastante optimista—, las energías renovables se ven forzadas a crecer un 14% adicional, si se desea llegar a la meta del 1.5°C, único camino para superar los problemas a los que ya estamos abocados. Parafraseando, después de la pandemia nuestro escenario optimista es menos optimista.

17.2. ENERGIA SUSTENTABLE: VALIDACIÓN DE RESULTADOS

Los Acuerdos de Cancún del 2010 que exigieron limitar la temperatura promedio global a 1.5 °C, requerían que los Gases de Efecto Invernadero se estabilicen entre 445-490 ppm de CO_{2eq} en la atmósfera y, como consecuencia, las emisiones de CO₂ disminuyan a valores de 50% -85% para el año 2050. Lamentablemente, estos objetivos están lejos de cumplirse. Las reuniones de la ONU para el medio ambiente COP26 realizadas en noviembre/2021, dejan un sabor agri dulce y refuerzan los numerales 1-3 del análisis de resultados, pues los acuerdos de casi 200 países, que tan solo reflejan las contradicciones y la **falta de voluntad política** para evitar el calentamiento global, no permiten llegar a la meta del 1.5°C.

17.3. REVISIÓN DEL ESTADO TRANSITORIO DE LA PEMFC: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de la revisión crítica del estado de arte de los transitorios en una PEMFC son los siguientes [342]:

1. Los transitorios pueden agruparse en tres categorías: Electroquímicos, térmicos y bifásicos-agua; están conectados intrínsecamente y se impactan entre sí.
2. Los transitorios electroquímicos son muy rápidos. El sobre-impulso surge de los cambios en la concentración de reactivo y el sub-impulso de los cambios en la hidratación de la membrana; ambos se estabilizan en los primeros segundos.
3. Los transitorios térmicos tienen una duración mucho más larga y se observan durante las condiciones de arranque y apagado. Los resultados revelan que la distribución de temperatura a través de la celda está dominada por el calor de reacción, mientras que la temperatura a lo largo del canal está más dominada por el calentamiento óhmico y que el aumento de la temperatura y la velocidad del flujo de gas es beneficioso para la eliminación del agua.
4. Los transitorios de dos fases también tienen una duración prolongada y consisten en cambios en la hidratación de la membrana. Los resultados muestran que el agua líquida aumenta tanto la caída de presión en los canales como la resistencia al transporte de los reactivos, afectando el funcionamiento de la PEMFC.

17.4. REVISIÓN DEL ESTADO TRANSITORIO DE LA PEMFC: VALIDACIÓN DE RESULTADOS

El análisis de la revisión crítica del estado de arte de los transientes ha sido validado con los resultados observados en la PEMFC, cuando se la ha simulado en Octavie, por lo que un análisis detallado de este tema se encuentra en los modelos numéricos de 17.5.

17.5. MODELO ESTRATÉGICO PARA LA PEMFC: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Una de las principales contribuciones de este trabajo de investigación es el modelo desarrollado, que permite analizar el tema de las celdas de combustible desde diversas ciencias, agrupando los procesos matemáticos, físicos, administrativos, económicos, legales, como estratégicos en la economía del hidrógeno, productivos en la generación de energía eléctrica y de apoyo al permitir el adecuado funcionamiento de la PEMFC. La capacidad de no perder de vista el análisis estratégico de la energía, se ve recompensado cuando con bastante claridad se concluye que los problemas que se tienen para cumplir con los acuerdos de Cancún no pasan por problemas técnicos sino por la falta de voluntad política.

Otra de las contribuciones es el ayudar a los profesionales de las ciencias de la ingeniería, a conceptualizar el tema de la pila de combustible desde un punto de vista holístico, estratégico y de proceso; fortaleciendo el sueño de una tierra sostenible, en donde la energía generada por las celdas de combustible se presenta como una oportunidad para un justo crecimiento económico.

El valor agregado del concepto presentado en esta tesis doctoral es el modelo de la simulación numérica, que analiza las posibilidades de optimizar el voltaje de salida, manteniendo bajo control las variables más importantes. El modelo incorpora como parte de su solución, las ecuaciones de Navier-Stokes y Poisson-Nernst-Planck, resueltas por métodos numéricos, utilizando Octavie. Finalmente, otras contribuciones importantes son el modelo para la estimación del agua —una de las variables críticas del funcionamiento de la PEMFC— y el modelo de la estación experimental de caracterización, diagnóstico y detección de fallas de la PEMFC.

17.6. MODELO ESTRATÉGICO PARA LA PEMFC: VALIDACIÓN DE RESULTADOS

La validación del modelo propuesto está dada por la organización de esta tesis doctoral, puesto que se puede apreciar que sus capítulos están directamente relacionados a sus procesos estratégicos, productivos y de apoyo. Su visión holística permite una comprensión de lo vital que es el tema para las ciencias de la ingeniería (numeral 17.2) y la responsabilidad con las nuevas generaciones, por ayudar a contrarrestar los graves problemas de nuestra sociedad. Finalmente, el modelo se ve fortalecido por los resultados obtenidos de la simulación numérica y de los modelos desarrollados, los mismos que se han validado por otros métodos analíticos-experimentales (ver 17.5).

17.7. MODELO DEL TRANSPORTE DE REACTANTES: ANÁLISIS DE RESULTADOS

El resultado de la modelación numérica para el transporte de los reactantes permitió obtener los valores de la velocidad del hidrogeno en el interior de la celda de combustible. Con este valor a su vez se determinan parámetros importantes como la cantidad de hidrogeno y el número de celdas que se requieren para generar la potencia requerida por una pila de combustible. Por ejemplo, para fabricar la batería de un vehículo eléctrico se necesitan 429 celdas.

17.8. MODELO DEL TRANSPORTE DE REACTANTES: VALIDACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados son validados con los obtenidos en los análisis de las distribuciones de densidad de carga, densidad de corriente y potencial eléctrico, a partir de las ecuaciones diferenciales y simulaciones en Octavie, presentadas en la sección 17.9.

17.9. MODELO DE LA PEMFC-SIN MEMBRANA: ANÁLISIS DE RESULTADOS

La simulación del modelo numérico está en el apéndice E.2 (E.2.1. y E.2.2.) y se lo realizó considerando:

Caso 1: Solución de Nernst-estable ($\nu = 0$) E.2.1

- Caso 1a: Potencial, conductividad, densidad de carga
- Caso 1b: Potencial eléctrico en función de jv

La conductividad eléctrica σ esta descrita por la ecuación lineal:

$$\sigma = \sigma_- + j(1 - x) = 0.5 - j + j(1 - x) = 0.5 - jx \quad (17.1a)$$

Para $j = 0.3$:

$$\text{En } x_{\text{ánodo}} = -1, \quad \sigma = \sigma_- = 0.8 \quad (17.1b)$$

$$\text{En } x_{\text{cátodo}} = 1, \quad \sigma = \sigma_- = 0.2 \quad (17.1c)$$

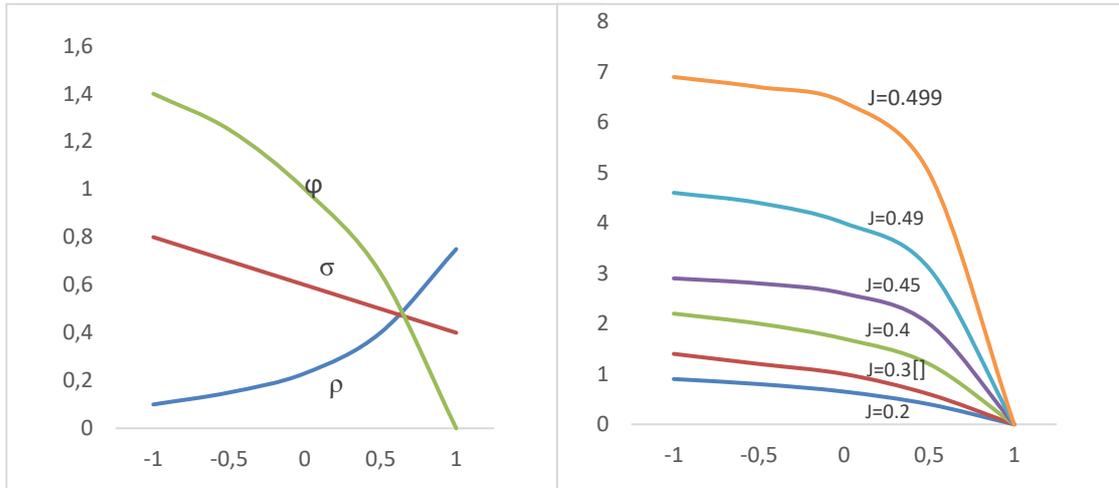


Figura 17.1 Potencial, conductividad, densidad de carga y Potencial eléctrico

La densidad de carga ρ_q está descrita por la ecuación exponencial:

$$\rho_q = j \left(\frac{\epsilon}{\sigma} \right)^2 = j \epsilon^2 \left[\frac{1}{\sigma^2} \right] \quad (17.2a)$$

Para $j = 0.3$, $\epsilon = 0.2$:

$$\text{En } x_{\text{ánodo}} = -1 \text{ , } \rho_q = 0.019 \quad (17.2b)$$

$$\text{En } x_{\text{cátodo}} = 1 \text{ , } \rho_q = 0.3 \quad (17.2c)$$

El potencial eléctrico ϕ está descrito por la ecuación exponencial:

$$\phi = \phi_- + \ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_-} \right) \quad (17.3a)$$

Para $j = 0.3$, $\epsilon = 0.2$:

$$\text{En } x_{\text{ánodo}} = -1 \text{ , } \phi = \phi_- \quad (17.3b)$$

$$\text{En } x_{\text{cátodo}} = 1 \text{ , } \rho_q = \phi_- + 1.39 \quad (17.3c)$$

Analizando la gráfica del potencial para varios valores de J_v , se observa que:

➤ **$j = 0.5$ representa la conductividad cero en el cátodo.**

Caso 2: Solución NS-PNP dinámica ($\psi = 0$) E.2.1

El modelo fue planteado en la sección 14.3 y su programación en Octavie se encuentra en el anexo E2.2.

De las gráficas mostradas se observa un sobre-impulso y un sub-impulso en la conductividad eléctrica. El modelo describe la operación dinámica de la PEMFC considerando los transitorios producidos por el transporte de los reactantes y por las reacciones electroquímicas.

La conductividad se modela como la suma de dos funciones; esto es, $\sigma(x, y)$ tiene un componente natural y otro forzado:

$$\sigma(x, y) = \sigma_n(x, y) + \sigma_f(x) \quad (14.56a)$$

En donde:

$\sigma_f(x)$: solución estable ($\nu = 0$)

$$\sigma_f(y) = \sigma_- + j(1 - x) \quad ; \quad 0 < j \leq 0.5 \quad (14.56b)$$

$\sigma_n(x, y)$: solución transitoria que decae exponencialmente en

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \sigma_n(x, y) = 0 \quad (14.56c)$$

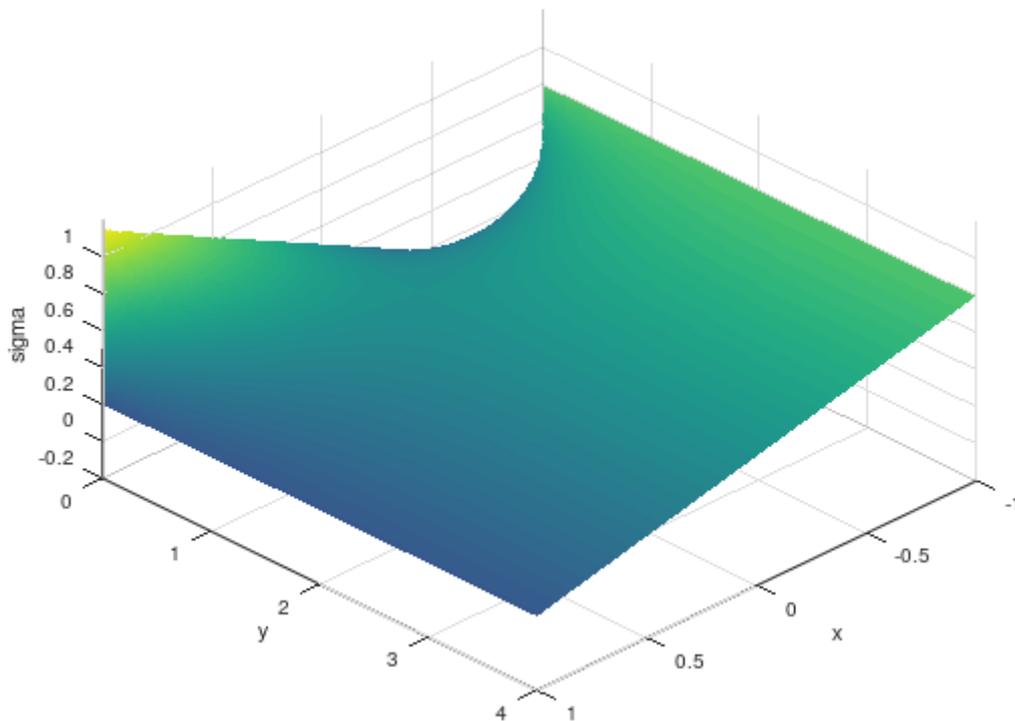


Figura 17.2 Solución NS-PNP dinámica ($\nu = 0$) E.2.1

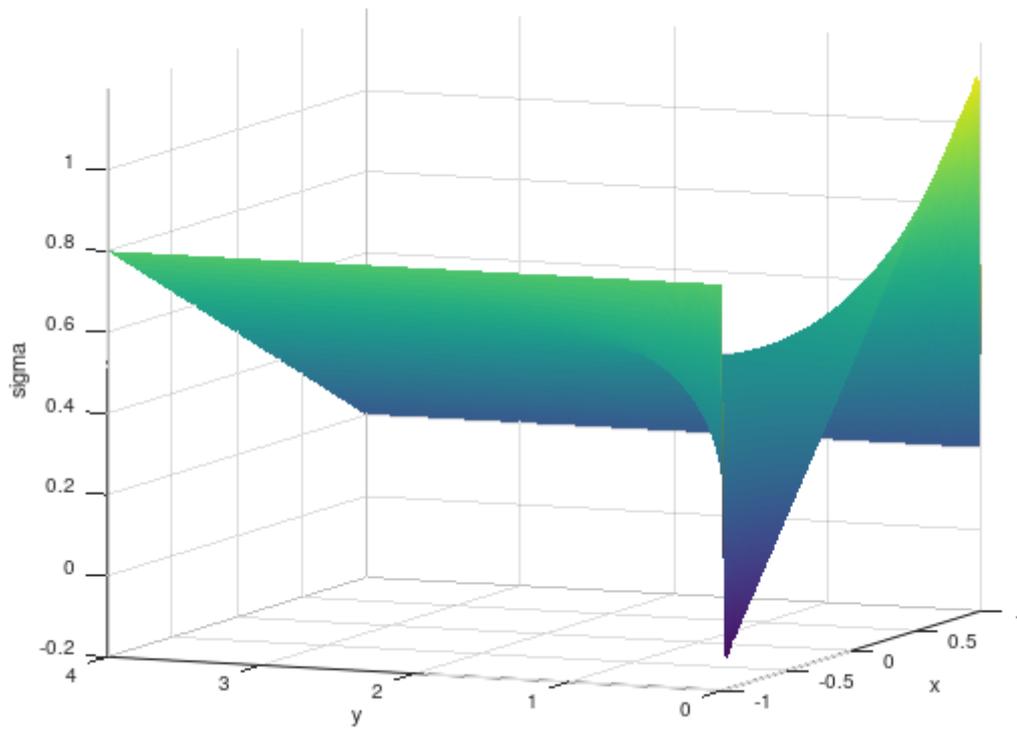


Figura 17.3 Solución NS-PNP dinámica ($\nu = 0$) E.2.1

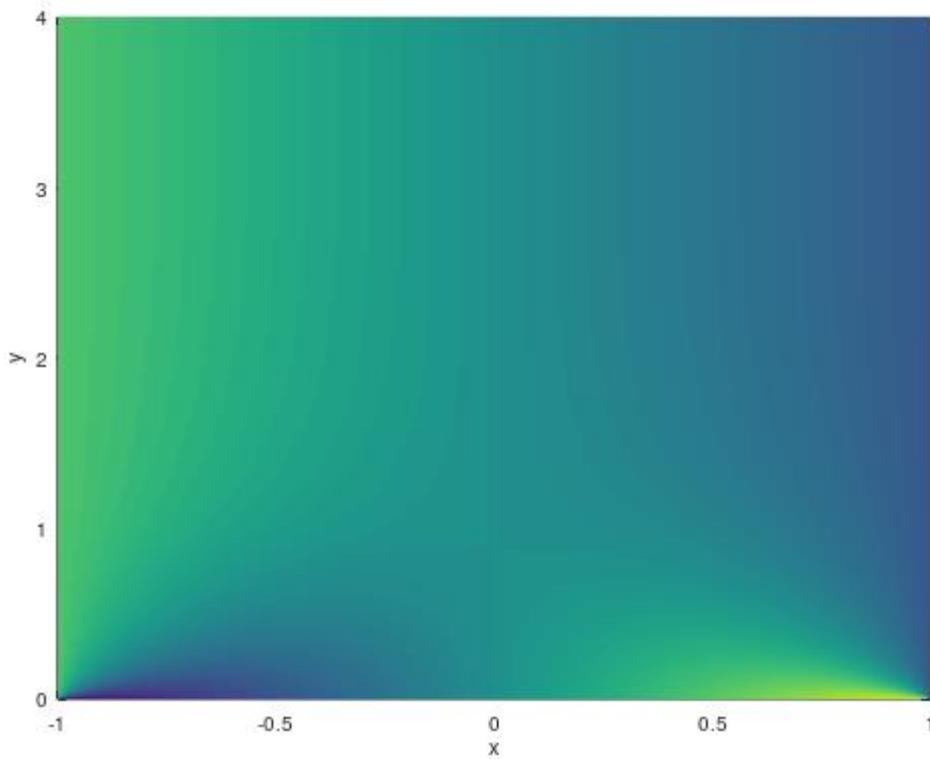


Figura 17.4 Solución NS-PNP dinámica ($\nu = 0$) E.2.1

17.10. MODELO DE LA PEMFC-SIN MEMBRANA: VALIDACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados se validan con los obtenidos por otros análisis, en los cuales la ecuación tuvo una forma diferente; por ejemplo, con los resultados obtenidos por [163] quien encontró las siguientes ecuaciones:

$$\sigma(x, y) = \sigma_- + j(y + 1) + (\sigma_+ - \sigma_-) \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{-\frac{P_e}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{n\pi}{P_e} \right)^2} - 1 \right) x} \sin \left(\frac{n\pi}{2} (y + 1) \right) \quad (17.1a)$$

$$C_n = \frac{2}{n\pi} (\sigma_+ - \sigma_-) \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \quad (17.1b)$$

En donde se observa que el factor exponencial es el mismo, no así la función sinusoidal ni el valor de la serie de potencia.

17.11. MODELO DE LA ESTIMACION DEL AGUA: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se realizaron múltiples sesiones de experimentación llevando el PEMFC a los tres estados operativos inicialmente definidos (seco, normal e inundado), para ajustar los límites de las etiquetas borrosas (BAJA, MEDIA y ALTA) correspondientes a cada una de las características seleccionadas. Los resultados confirman que las características de CAMBIO DE PENDIENTE y OSCILACIÓN DE TENSIÓN son las prioritarias y por tanto su correcta ubicación en el árbol de decisión. La Figura 17.5 ilustra el poder de la discriminación:

- En la característica de CAMBIO DE PENDIENTE (Figura 17.5a), se muestran los resultados para diferentes sesiones de experimentación antes de una perturbación del paso de carga. La característica permite identificar tres grupos sin superponerse entre ellos, convirtiéndose en un buen discriminador entre los estados operativos de la celda (inundado, normal y seco). Físicamente, este parámetro (cambio de pendiente antes del paso de carga) corresponde a la respuesta eléctrica instantánea del PEMFC y está directamente relacionado con el contenido de agua en la membrana.

- En la característica de OSCILACIÓN DE VOLTAJE (Figura 17.5b), se observa la reproducibilidad de los resultados de la amplitud de oscilación de voltaje característica en los tres estados operativos de la celda PEM. Aunque en el estado inundado existen diferencias significativas entre las diferentes sesiones de experimentación, esta diferencia se debe a condiciones iniciales ligeramente diferentes del contenido de agua en la membrana. Se confirma que la reproducibilidad es suficiente para poder discernir adecuadamente el estado con esta característica ya que no existe superposición entre las tres clases (estados).

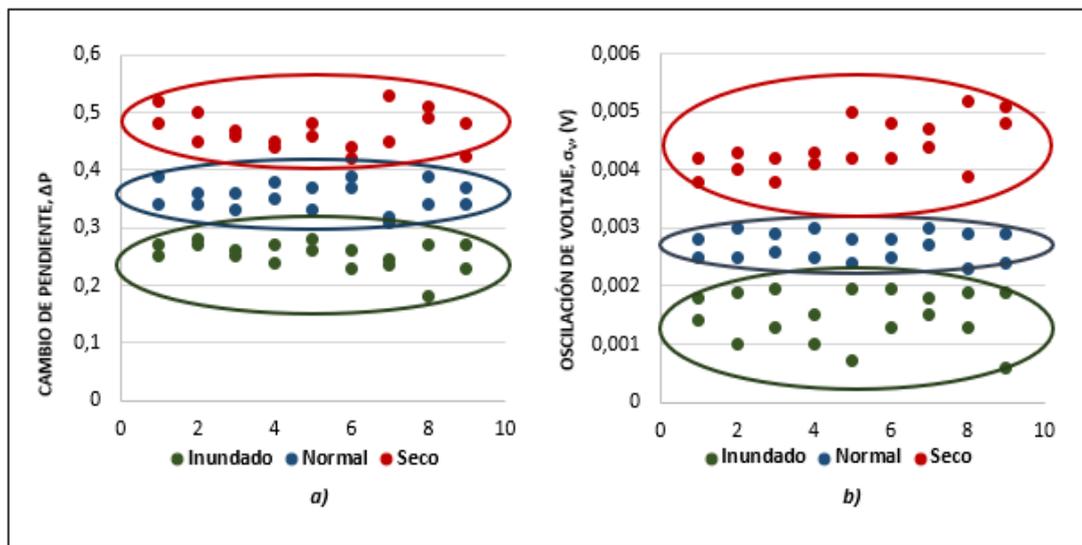


Figura 17.5 Modelo para estimar agua en la PEMFC. a) Cambio de pendiente. b) oscilación de voltaje

El poder de discriminación conjunta de las dos características seleccionadas se muestra en la Figura 17.6, donde:

- Los tres grados de humidificación están separados: Los valores más altos en ambas características corresponden a SECO, los valores promedio a NORMAL y los valores más bajos a INUNDADO.
- Los resultados siguen el algoritmo seleccionado para el árbol de decisión difuso. Otra combinación podría presentar mayor incertidumbre y correspondería a regiones intermedias en el gráfico.

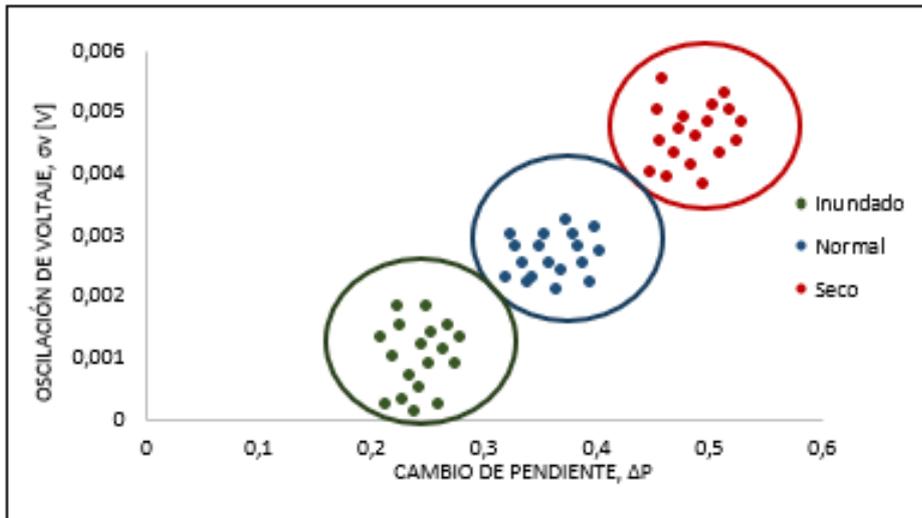


Figura 17.6 Modelo para estimar agua en la PEMFC.

Correlacionando el modelo con datos reales, en la Figura 17.7 se observan diferentes curvas de polarización V-I.

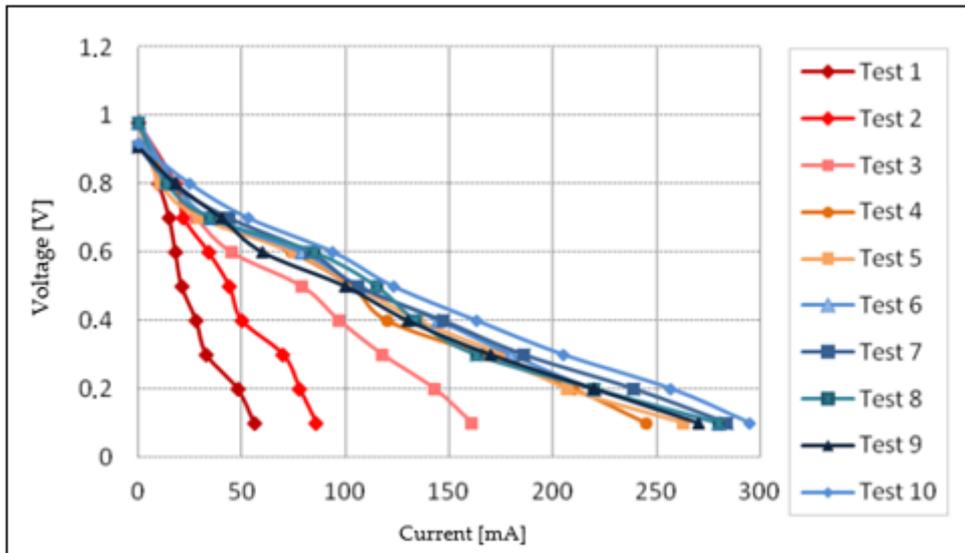


Figura 17.7 Curvas de polarización V-I.

La Figura 17.7, proporciona una prueba de concepto de que el uso de este método difuso puede regular mejor el transporte de agua en el PEMFC. Partiendo del estado seco (prueba 1), se puede observar el bajo rendimiento de la batería al suministrar 60 mA. Como se introduce gas humidificado con un tiempo de humidificación del 100%, se observa que la respuesta mejora (de la prueba 2 a la prueba 8), de tal manera que, cuando alcanza las condiciones óptimas de generación de electricidad, la separación entre curvas VI consecutivas es decreciente. En la curva de la prueba 9, se observa una caída de voltaje a medida que la pila pasa de un estado normal a un estado ligeramente inundado. En la curva de la prueba

10 se observa una recuperación de la respuesta eléctrica de la pila, probablemente por la perturbación del salto de caudal de dos minutos, al arrastrar el agua de la pila.

17.12. MODELO DE LA ESTIMACION DEL AGUA: VALIDACIÓN DE RESULTADOS

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utiliza para validar la metodología de estimación del grado de humidificación de la pila de combustible PEM propuesta aquí. Los espectros de impedancia para el grado SECO, NORMAL e INUNDACIÓN se muestran en la Figura 17.8. Los resultados que lo validan son:

- La resistencia de la membrana (R_m) es mayor en el estado SECO.
- El estado INUNDADO tiene una ligera superposición con el NORMAL.

De las curvas de impedancia de la Figura 17.8, la más alejada del eje imaginario es el estado SECO. Su valor resistivo es el que corresponde al punto de cruce por cero con el eje real e indica que la resistencia de la membrana aumenta si está seca.

Por razones experimentales, se utilizó una frecuencia mínima de 100 Hz ya que valores más bajos producen mediciones incorrectas y estancamiento en el barrido de frecuencia. La frecuencia máxima se limitó a 1 MHz. El barrido fue hacia abajo, motivado por problemas en la polarización de la membrana debido al depósito de iones en los electrodos. Se utilizó un voltaje de 100 mV como límite inferior para la señal de excitación en la celda PEM. La parte negativa del espectro en la Figura 17.8 es la inductancia que corresponde a las placas colectoras de la batería.

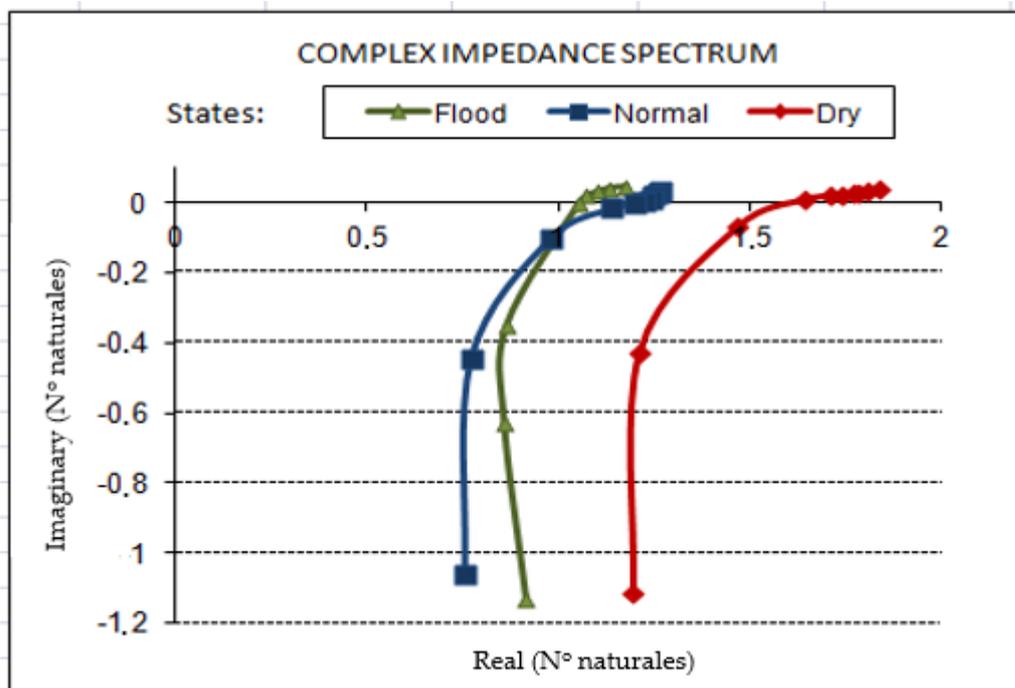


Figura 17.8 Espectro de impedancia compleja para los tres valores de humidificación.

17.13. MODELO DE LA ESTACIÓN EXPERIMENTAL: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados observados son:

1. Las condiciones iniciales de las variables de estado y los pasos de carga pueden ser configurados en la configuración de parámetros de Windows, incorporado en la aplicación de control integral de la PEMFC como una interfaz (figura 17.9). la carga tiene 10 pasos o escenarios posibles.
2. Las curvas de polarización obtenidas son las mostradas en la figura 17.7, que permitieron correlacionar el modelo de lógica difusa con datos reales y proporcionar la prueba de concepto de que el uso de dicho modelo puede mejorar el transporte del agua en la PEMFC y por consiguiente optimizar su respuesta eléctrica.

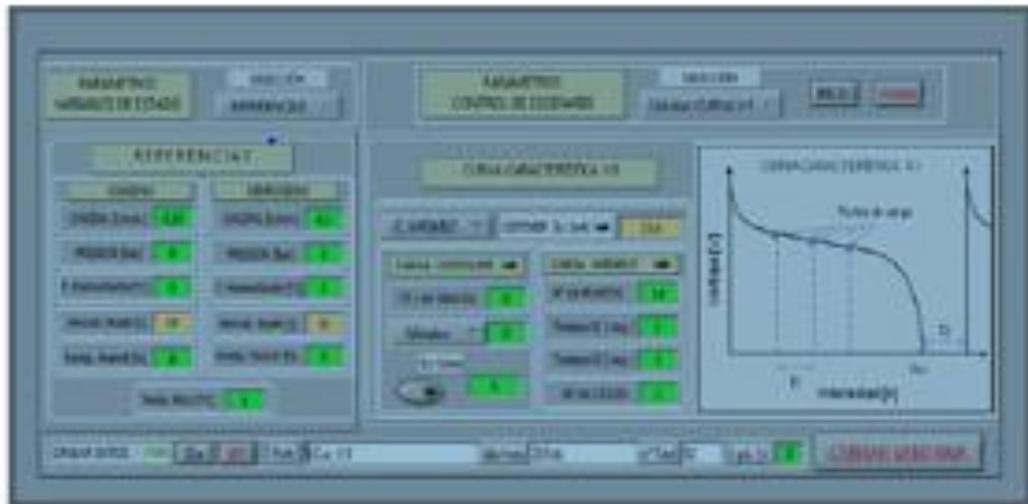


Figura 17.9 Configuración de Windows

17.14. MODELO DE LA ESTACIÓN EXPERIMENTAL: VALIDACIÓN DE RESULTADOS

La validación está dada por las curvas de polarización V vs I de la figura 17.7, en donde se aprecia el comportamiento de la pila de combustible para los diferentes pasos de carga.

18. CONCLUSIONES

Para garantizar la sostenibilidad de nuestro planeta, fuertemente amenazado por el uso de energía de combustibles fósiles, particularmente petróleo, Los graves problemas de la sociedad actual han llevado a la humanidad a buscar un vector de energía limpio, eficiente y versátil, con la capacidad de almacenar energía, encontrando la solución en el hidrógeno que, cuando se combina con la celda de combustible para generar electricidad, cierra el ciclo de energía y da lugar a la "economía del hidrógeno". Estos grandes problemas —principalmente el cambio climático y la desigualdad económica—, tienen que ser **confrontado por la academia y en particular por las ciencias de la ingeniería**, no con paños tibios sino con acciones frontales, que contrarresten las contradicciones y la falta de voluntad política de los tomadores de decisiones.

En lo que respecta al análisis crítico del estado de arte de los transientes, este sirve como referencia para las revisiones de la respuesta transitoria de la PEMFC, incluidos los procesos de transporte de los reactantes hidrógeno y oxígeno, del agua en sus estados vapor y líquido, de las cargas eléctricas sean estas electrones o protones y finalmente del transporte de energía.

Por otro lado, a partir de una revisión exhaustiva del modelado y la simulación de las celdas de combustible PEM a niveles multiescala, físico, matemático; resueltos por modelos eléctricos, probabilísticos y numéricos, altamente adaptativos, el modelo propuesto con una visión holística a nivel de sistema, explica ordenadamente el funcionamiento de la pila de combustible. Gracias al modelo, se tiene una clara idea de las ecuaciones en estado estable y transitorio de la celda de combustible. El modelo permite:

- Clasificar a los procesos en tres niveles: Economía de hidrógeno, pila de combustible y aplicaciones.
- Organizar la información dando pautas sobre cómo mantener los procesos bajo control, de acuerdo con sus variables de estado.
- Proponer objetivos de control, determinando las ecuaciones que describen sus variables de estado.
- Desarrollar otros modelos para soportar el adecuado funcionamiento de la PEMFC.

Si se consideran los modelos numéricos, estos han permitido validar la respuesta dinámica de la conductividad eléctrica de la celda de combustible, tanto para el estado estacionario como para el estado dinámico considerando un modelo de 2D, en el plano (x,y) , obteniéndose la respectiva curva de superficie en la que se pueden observar un sobre-impulso y un sub-impulso de conductividad eléctrica.

El trabajo presenta adicionalmente la implementación de una metodología para el diagnóstico y detección de fallas del PEMFC, utilizando la técnica del árbol de lógica difusa. A partir de la generación de tres tipos de perturbaciones (paso de carga, oscilación de corriente y paso de flujo), se seleccionan dos características CAMBIO DE PENDIENTE y OSCILACIÓN DE VOLTAJE para detectar en tiempo real si la batería está en SECO, NORMAL o INUNDADO. Los resultados muestran que el poder de discriminación de las dos características es muy alto, sin ningún solapamiento (ambigüedades). Esto se puede ver en la Figura 17.8, donde se observa la separación de los datos entre seco-normal-inundado. Los resultados fueron validados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, que muestran en el cruce por cero con el eje real, los valores resistivos de la PEMFC de los tres estados, siendo mayor la resistencia en el estado seco.

Finalmente, un sistema basado en una red de nodos distribuidos para la caracterización y control de la PEMFC es un sistema flexible de fácil reconfiguración, cuya estructura abierta permite nuevos modos de operación y nuevas variables a ser controladas. Las principales ventajas que presenta este sistema integrado de medición y control comparado con otros sistemas son:

- Incorporar un sistema de carga electrónica que maximiza sus prestaciones.
- Integrar una red de procesadores locales (microcontroladores) que garantizan robustez en las tareas de comunicación, control y supervisión, con un protocolo eficiente de gestión de la información y las comunicaciones.
- Incorporar válvulas con accionamiento neumático garantizando la seguridad del sistema frente a posibles fallos eléctricos, y fugas o concentración de hidrogeno en el ambiente.
- La regulación de presión es medida y controlada en forma sencilla y a bajo costo, evitando la condensación del vapor de gas a la salida de la pila, su inundación y consecuentemente, su rendimiento eléctrico.
- Ser modular, por lo que puede trabajar tanto para pilas de diferentes tamaños sean estas de hidrogeno o de metanol directo.
- Ser de arquitectura abierta y flexible ante cambios como aumento de variables a controlar e incorporación de nuevos algoritmos de control.

Como conclusión final, una solución a los problemas que han sido ampliamente mencionados, lo constituye la pila de combustible como piedra angular de una economía de hidrogeno. Los modelos de razonamientos de la PEMFC permiten abordar las no linealidades del comportamiento eléctrico de la celda, la imprecisión del mundo físico y un control autónomo y óptimo en tiempo real, de su desempeño eléctrico, incorporando acciones de control que eviten sus estados críticos. El trabajo constituye en sí un paso hacia la progresiva automatización de la supervisión, percepción y control inteligente de las pilas de combustible, permitiéndoles reducir sus riesgos y aumentar sus beneficios económicos.

19. TRABAJOS A FUTUROS

La tesis doctoral plantea varios potenciales trabajos a futuro. Desde la visión estratégica de una energía sustentable, uno de los temas sería mantener actualizada la información año a año sobre los escenarios futuros de la situación energética. Otro tema podría ser determinar el impacto económico en los países que deciden apoyar el desarrollo de las energías renovables, considerando el crecimiento de PIB, PIB per cápita, impacto ambiental. En la misma línea, se pueden definir escenarios y estrategias para construir a futuro una nueva visión de países y ciudades sostenibles, considerando el cambio climático tecnología, descarbonización y resiliencia.

Bajo la misma óptica, se podría investigar sobre los potenciales impactos de la industria de la economía de hidrogeno en la solución de los graves problemas ya mencionados y de su contribución a la construcción de una sociedad más justa. Adicionalmente, investigar sobre las técnicas que permitan un almacenamiento seguro del hidrogeno —elemento clave para el funcionamiento de la PEMFC—.

Si se considera el tema de los transitorios, se puede desarrollar un modelo matemático que analice los transitorios electroquímicos, térmicos y bifásicos.

A partir del modelo estratégico se podrían desarrollar nuevos modelos que soporten el adecuado funcionamiento de la PEMFC. Se debe recordar que muchos de los modelos pueden resolverse utilizando métodos numéricos, programación orientada a objetos, balance de materiales y energía, herramientas estadísticas, redes neuronales, lógica difusa, tecnología de gestión y predicción de salud (PHM), computación paralela, herramienta de simulación en tiempo real. Otra propuesta sería integrar dichos modelos e implantarlos en una plataforma tecnológica común.

En lo referente a los modelos numéricos, a las ecuaciones del modelo del transporte se pueden añadir otros parámetros, para tener una idea completa de la respuesta de una PEMFC, tanto en su estado estable como en su estado transitorio. En los modelos numéricos de la conductividad eléctrica, se puede determinar la respuesta dinámica de la celda de combustible, considerando otros parámetros como el tipo de membrana utilizada. También se puede analizar la concentración y el tipo de especies, puesto que cuando se inyecta aire, este trae otros componentes químicos tales como el nitrógeno.

Uno de los temas críticos en el funcionamiento de la PEMFC es el contenido de agua en la membrana, que es lo que se analizó en este trabajo. Sin embargo, el agua no solo se acumula en la membrana, por lo que un trabajo a futuro podría ser diseñar un modelo robusto que considere los procesos físicos de transporte y distribución de agua en humidificadores, en capas catalíticas, en la membrana, en las capas difusoras de gases, en los canales de entrada; en función de la humedad del gas de entrada, la estructura porosa de los electrodos, la composición de la membrana, la difusión en las capas difusoras de gases, la presión capilar y la transferencia de calor. El modelo robusto puede involucrar en su solución métodos de lógica difusa, simulaciones numéricas utilizando el volumen de fluido (VOF) en dinámica de fluidos computacional (CFD), métodos Lattice-Boltzmann y métodos Euleriano-Lagrangiano (Euleriano para aire y Lagrangiano para agua).

Finalmente, a la estación experimental se pueden incorporar nuevos modos de operación y variables a controlarse particularmente, la cantidad de hidrogeno requerida para ciertas especificaciones de potencia.

ANEXOS

A. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE SISTEMAS

Un sistema (*del latín systēma, y este del griego σύστημα systēma 'reunión, conjunto, agregado'*) es [343]:

1. Un conjunto de reglas o principios sobre una materia racionalmente enlazados entre sí.
2. Un conjunto de cosas que relacionadas entre si ordenadamente, contribuyen a un determinado objeto.
3. Un objeto complejo cuyos componentes se relacionan con al menos algún otro componente.
4. Un sistema que produce señales de salida dependientes tanto de señales de entrada como de condiciones iniciales (parámetros).

En función de lo indicado anteriormente, la definición que se utilizará en esta investigación será:

Definición A.1 (sistema). *Es un conjunto de componentes que al relacionarse ordenadamente producen una salida objetivo como resultado de de sus entradas y de sus condiciones iniciales(parámetros).*

Definición A.2 (sistema ideal). *Es un constructo formado por sus componentes (conceptos):*

1. Individuos (por ejemplo: $x, a, x + a$).
2. Predicados, relatores o atributos (por ejemplo: $P(\cdot), =, \forall$).
3. Conjuntos (por ejemplo: $\{a\}, \forall(x) \in \mathbb{R}^N$).
4. Operadores (por ejemplo: $+, \forall, \mathcal{L}$ (operador de Laplace)).

Un sistema ideal o conceptual, suele aplicárselo a fenómenos abstractos como la economía, la psicología; siendo importante identificar entre los componentes del sistema y el sistema en sí. Ejemplos de sistemas ideales son:

1. Proposiciones (por ejemplo: $P(2)$).
2. Estructuras algebraicas (por ejemplo: $f(x) = 2x + 1, \forall(x) \in \mathbb{R}^N$).
3. Contextos (por ejemplo: una teoría económica)

Definición A.3 (sistema real). *Es un conjunto de componentes que posee propiedades colectivas que no poseen sus componentes (propiedades individuales), tales como: tener energía, historia; ocupar un lugar en el espacio tiempo.*

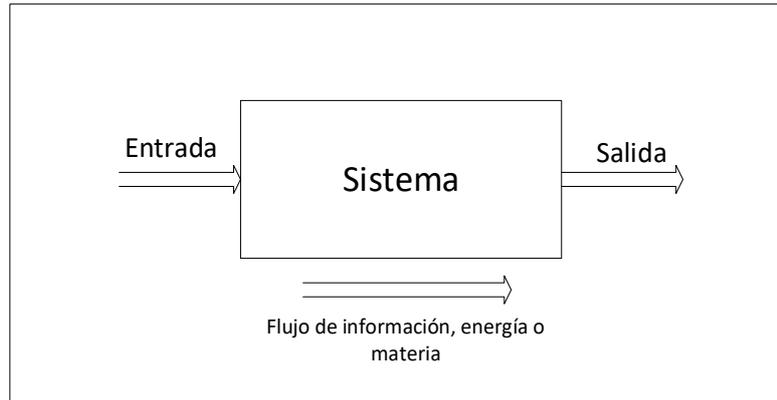


Figura A.1: Definición de sistema

➤ La búsqueda de leyes pa : **sistemas**. Un ejemplo de sistema real es el ser humano:

- Sistema : humano.
- Componentes : células, órganos.
- Relaciones : intercambian moléculas, impulsos eléctricos; ...
- Propiedades individuales : especialización de la célula (neuronas, hemoglobina...)
- Propiedades colectivas : pensamientos, sentimientos, vida.

A.1. Tipos de sistemas

Sistemas lineales o no lineales

Todos los sistemas físicos son no lineales para bastantes señales de entrada, pero pueden ser modelados como sistemas lineales para un razonable número de entradas.

Un sistema es lineal si satisface las propiedades de:

1. Aditividad:

Si $y_1(t)=\mathbf{T}[x_1(t)]$ y $y_2(t)=\mathbf{T}[x_2(t)]$, entonces

$$y_1(t)+y_2(t)=\mathbf{T}[x_1(t)]+\mathbf{T}[x_2(t)]$$

2. Homogeneidad o escalabilidad:

$$\mathbf{T}[\alpha x_1(t)] = \alpha \mathbf{T}[x_1(t)]$$

Las propiedades de aditividad y escalabilidad al combinarse originan la propiedad de superposición. Por lo tanto, un **sistema es lineal** si y solo si cumple con la propiedad de superposición:

$$\alpha y_1(t)+\beta y_2(t)=\mathbf{T}[\alpha x_1(t)+\beta x_2(t)]=\alpha \mathbf{T}[x_1(t)]+\beta \mathbf{T}[x_2(t)]$$

Si no se cumple la ecuación, el sistema no es lineal.

La propiedad:

$$\mathbf{T}[\alpha x_1(t)+\beta x_2(t)]=\alpha \mathbf{T}[x_1(t)]+\beta \mathbf{T}[x_2(t)]$$

Significa además que \mathbf{T} es una transformación lineal.

Aunque la propiedad de escalabilidad puede inferirse de la propiedad de superposición cuando α es un número racional, debemos tener presente que existen transformaciones matemáticas que **satisfacen la superposición, pero no la escalabilidad**. Estos son ejemplos raros que no aparecerían físicamente.

Un sistema lineal cumple con la condición de que, si la entrada es cero, la salida es cero.

Ejemplo de sistemas lineales:

Ejemplo de sistemas no lineales:

$$y(t)=x^2(t)$$

La propiedad por cumplirse es:

$$\alpha y_1(t)+\beta y_2(t)=\mathbf{T}[\alpha x_1(t)+\beta x_2(t)]$$

Analizando por separado:

$$\alpha y_1(t)=\alpha x_1^2(t); \beta y_2(t)=\beta x_2^2(t)$$

Y, por lo tanto:

$$\alpha y_1(t)+\beta y_2(t)=\alpha x_1^2(t)+\beta x_2^2(t)$$

Aplicando la transformada:

$$T[\alpha x_1(t) + \beta x_2(t)] = \alpha^2 x_1^2(t) + 2\alpha\beta x_1(t)x_2(t) + \beta^2 x_2^2(t) = Ax_1^2(t) + Bx_1(t)x_2(t) + Cx_2^2(t)$$

Y la ecuación de superposición no se cumple por lo que el sistema es no lineal.

Sistemas deterministas o estocásticos

Un sistema es **determinista** si en sus estados futuros, el azar no está involucrado; caso contrario es **estocástico**. El sistema determinístico siempre producirá la misma salida para las mismas condiciones de entrada.

A.2. Variables y parámetros

B. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE MODELOS

Un modelo es una simplificación de la complejidad de un sistema real. La figura B1 permite explicar los pasos a seguir para la formulación de un modelo para un sistema físico [52,344,345,346]:

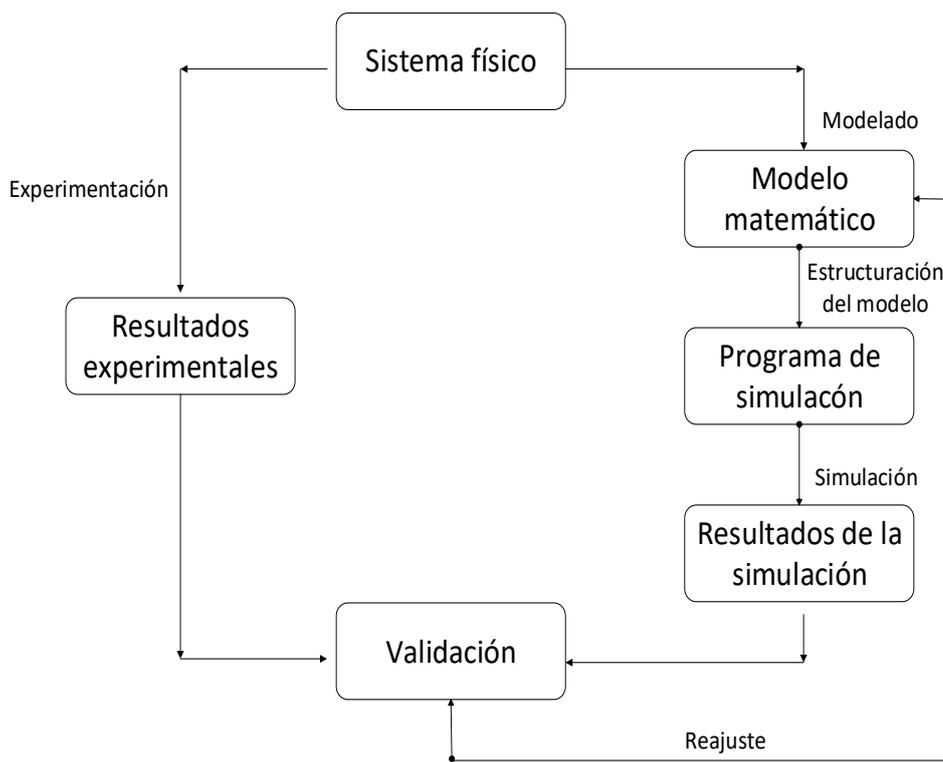


Figura B.1: Esquema de proceso de modelado

B.1. Modelo conceptual

El modelo conceptual se lo obtiene de una descripción macro del sistema y de los supuestos para los cuales el modelo es válido. Está constituido por las etapas:

1. Identificar el problema: se realiza una descripción lo más exacta posible del problema. Una de las mejores formas es analizar diferentes sub-problemas mediante un **árbol de sub-problemas**, a partir de las **causas y efectos** que están relacionadas con el tema y de allí definir el verdadero problema a solucionar. Esta metodología permite incluso definir una hipótesis para cada uno de los sub-problemas seleccionados.

2. Establecer el objetivo: en función del problema, se define el objetivo, construyendo un **árbol de sub-objetivos** a partir del árbol de sub-problemas; esto es, los sub-objetivos se constituyen en la otra cara de los sub-problemas.

Puesto que un objetivo debe ser medible para que se pueda evidenciar objetivamente su consecución, se deben establecer **especificaciones** para el objetivo y para los sub-objetivos seleccionados, de ser el caso; lo que incluye que se definan las variables de entrada y de salida del sistema; sus condiciones de frontera, su análisis dimensional, las suposiciones bajo las cuales el modelo es válido.

3. Generar conceptos: se clarifica el problema y se realiza una búsqueda de ideas exploradas sistemáticamente, para determinar los conceptos de modelos que permitan cumplir el objetivo.

4. Definir el modelo conceptual: con la descripción del problema, el objeto y la generación de conceptos, se selecciona y se define el modelo del sistema en forma conceptual, utilizando un lenguaje sencillo. Adicionalmente se puede describir a nivel macro sus componentes, las relaciones entre sus componentes y las propiedades colectivas.

B.2. Modelo matemático

Esta es una descripción a detalle y permite expresar el modelo verbal en un modelo matemático, mediante las relaciones matemáticas existentes entre las variables. Consta de las siguientes etapas:

5. Componentes del modelo: Se determina en bloques los componentes del sistema clasificándolos en:

- parámetros externos
- parámetros internos
- condiciones iniciales
- variables del sistema (entrada, salida, internas)

Las variables del sistema pueden ser agrupadas en:

- **Variable de cantidad** : describe la cantidad almacenada en el componente.
- **Variable de flujo** : tasa de cambio de la variable cantidad.
- **Variable de potencial** : diferencia en los terminales del componente.

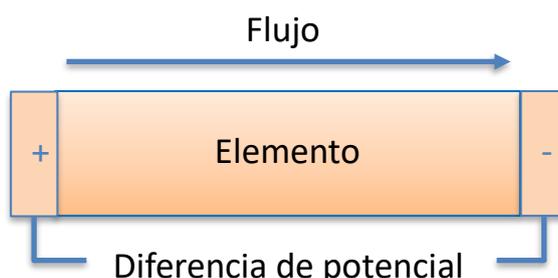


Figura B.2: Esquema de proceso de modelado

Y los componentes pueden actuar como:

- **Disipador de energía** : $\Delta(\text{variable de potencial})/\Delta(\text{variable de flujo})$
- **Almacenadores capacitivos** : $\Delta(\text{variable de flujo})/(\Delta(\text{variable de potencial})/\Delta(\text{tiempo}))$
- **Almacenadores inductivos** : $\Delta(\text{variable de potencial})/(\Delta(\text{variable de flujo})/\Delta(\text{tiempo}))$

6. Diagrama de relaciones: mediante diagramas se determina la relación entre las variables del modelo y los elementos que lo componen.

7. Definición del modelo matemático: con la determinación de sus componentes y el diagrama de relaciones, se determinan las funciones matemáticas, las funciones estadísticas o las tablas relacionales que existen entre las variables, cuantificándolas al considerar tanto las condiciones iniciales como las variables del sistema.

B.3. Simulación, pruebas, validación

8. Diagramas de simulación: Con la información que se tiene del modelo matemático a nivel de detalle, se realiza el diagrama de simulación.

9. Programación de la simulación: El diagrama de simulación se lo puede desarrollar en diversos lenguajes de programación.

10. Pruebas del modelo: Se simula el modelo, se realizan diferentes pruebas, se verifican sus resultados y conclusiones para determinar que se obtienen las salidas esperadas; caso contrario se realizan los ajustes necesarios, recordando siempre la definición verbal y matemática del modelo; esto es, su objetivo y especificaciones.

En esta etapa, si no se obtienen las salidas esperadas y de ser posible, se realizan los ajustes necesarios para fijar las especificaciones finales del objetivo del modelo.

11. Validación del modelo: El modelo es validado con algún otro modelo obtenido por otro camino (metodologías, instrumentos; etc.) para confirmar o no su validez.

C. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE EDP

La forma en que habitualmente las EDP se presentan, describiendo algún fenómeno físico, económico o social, es mediante modelos de evolución que reproducen nuestra concepción del mundo: un espacio tri-dimensional que evoluciona y cambia en el tiempo a través de cantidades o variables [347, 348].

Cuando la variable es:

Finito-dimensional, el modelo natural para describirlo es un sistema de EDO de dimensión igual a su número de variables. Ejemplo: para describir la dinámica de una partícula en el espacio se necesita de 3 variables dependientes del tiempo-3 EDOs.

Infinito-dimensional, el modelo natural para describirlo es un sistema de EDP. Ejemplo: para describir la temperatura de un cuerpo sólido, cada uno de los puntos de ese medio continuo constituye una variable o incógnita del sistema.

C.1. Definiciones básicas

En la teoría clásica las EDP se clasifican en tres grupos: elípticas, parabólicas e hiperbólicas, las mismas que pueden ser expresadas en términos del operador de laplaciano, operador de Laplace o simplemente laplaciano. Para su definición, se requiere definir algunos términos:

Definiciones [347,349,350,351]:

Definición c.1 (axioma). Es una proposición que se considera «evidente» y se acepta sin requerir demostración previa.

Definición c.2 (postulado). Es una proposición que no es evidente por sí misma, pero que tampoco puede ser demostrada.

➤ Actualmente hay una tendencia a emplear indistintamente axioma y postulado.

Definición c.3 (teorema). Es una proposición que afirma una verdad (que no es evidente por sí misma) demostrable, a partir de un supuesto (hipótesis).

Definición c.4 (combinación lineal). Se denomina combinación lineal de los vectores $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ con los escalares a_1, a_2, \dots, a_n , al vector $\mu = a_1\mu_1 + a_2\mu_2 + \dots + a_n\mu_n$.

Definición c.5 (espacio vectorial). El conjunto de vectores $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n\}$ generan todo el espacio vectorial \mathbb{V}^n , si cualquier vector de \mathbb{V}^n puede expresarse como combinación lineal de ellos. Dicho espacio vectorial debe tener definidas las operaciones de suma vectorial y multiplicación de un escalar por un vector.

Definición c.6 (espacio euclídeo). Un espacio euclídeo es un espacio geométrico que satisface los axiomas de Euclides de la geometría. Un espacio euclídeo de dimensión finita es un espacio vectorial normado sobre los números reales de dimensión finita, en que la norma es la asociada al producto escalar ordinario. Se lo representa por $\mathbb{R}^n = \{(X_1, X_2, \dots, X_n), / n = 1, 2, 3, \dots\}$.

El término **euclídeo** se utiliza para distinguir estos espacios de los espacios curvos de las geometrías no euclidianas (geometría elíptica, geometría hiperbólica), los que a su vez constituirían casos particulares de geometrías riemannianas, por cuanto la curvatura es constante. Un ejemplo que permite diferenciar los tres tipos de geometrías en un plano es:

- **Geometría euclidiana:** La suma de los ángulos interiores de un triángulo es 180° .
- **Geometría elíptica:** La suma de los ángulos interiores de un triángulo es $>180^\circ$.
- **Geometría hiperbólica:** La suma de los ángulos interiores de un triángulo es $<180^\circ$.
- En física, un ejemplo de una geometría riemanniana es la que se aplica a la teoría general de la relatividad, en donde la gravedad causa una curvatura no constante en el espacio tiempo, siendo mayor la curvatura donde la masa esté concentrada.

Definición c.7 (espacio de Hilbert). \mathcal{H} es un espacio de Hilbert si es un espacio vectorial con producto interno (o producto escalar) completo. Es decir, si d es la métrica inducida por la norma en \mathcal{H} , inducida a su vez por el producto interno, entonces (\mathcal{H}, d) es completo.

- En matemáticas, el concepto del espacio de Hilbert, al ser una generalización del espacio euclídeo e incluir los números complejos, han permitido ser aplicados en las ciencias de la ingeniería, tales como en las series y las transformadas de Fourier. Según la mecánica cuántica, todo sistema físico tiene asociado un espacio vectorial de Hilbert y si el sistema está aislado, puede ser descrito por un vector de estado unitario.

Definición c.8 (Campos escalares). Un campo escalar en \mathbb{R}^n es una función $f: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, donde Ω es un subconjunto de \mathbb{R}^n usualmente abierto. Para $n=2$ se tiene un campo escalar en el plano $(x, y) \rightarrow f(x, y)$ y para $n=3$ se tiene un campo escalar en el espacio $(x, y, z) \rightarrow f(x, y, z)$.

- En física, un campo escalar podría ser un campo de presiones, con valores escalares $f(x)$ en una región Ω para cada punto $x \in \Omega$.

Definición c.9 (Gradiente). Sea $f: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ un campo escalar definido en una región abierta $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ y sea $a = (a_1, a_2, \dots, a_n) \in \Omega$. Si f es diferenciable en el punto a y $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$ es la base estándar de \mathbb{R}^n , entonces el gradiente de f en el punto a es el vector $\nabla f(a) = \nabla f(a_1, a_2, \dots, a_n) \in \mathbb{R}^n$ dado por:

$$\nabla f(a) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}(a), \frac{\partial f}{\partial x_2}(a), \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n}(a) \right) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i}(a_1, a_2, \dots, a_n) \mathbf{e}_i \quad (c.1)$$

En donde ∇ es un vector de \mathbb{R}^n dado por:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} (a_1, a_2, \dots, a_n) \mathbf{e}_i \quad (c.2)$$

Si f es diferenciable en todos los puntos de Ω se tiene una función vectorial gradiente $\nabla f: \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$, de tal manera que $\forall x \in \Omega$ existe un $\nabla f(x)$ tal que:

$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_N} \right) = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \mathbf{e}_i \quad (c.3)$$

Físicamente, si pensamos en la temperatura de una placa metálica delgada que no varíe con el tiempo, el gradiente (que es un vector) nos dará la magnitud, dirección y sentido en que la temperatura aumenta más rápido.

Definición c.10 (Campos vectoriales). Un campo vectorial en \mathbb{R}^n es una función $\mathbf{F}: \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$, donde Ω es un subconjunto abierto de \mathbb{R}^n . El campo vectorial tiene n coordenadas que son campos escalares en \mathbb{R}^n definidos por la función $F_i: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, $i = 1, 2, \dots, n$ de la forma:

$$\mathbf{F}(x) = (F_1(x), F_2(x), \dots, F_n(x)) = \sum_{i=1}^n F_i(x) \mathbf{e}_i \quad (c.4)$$

La definición anterior puede ser escrita explícitamente en la forma:

$$\mathbf{F}(x_1, x_2, \dots, x_n) = (F_1(x_1, x_2, \dots, x_n), F_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, F_n(x_1, x_2, \dots, x_n)) = \sum_{i=1}^n F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \mathbf{e}_i \quad (c. 5)$$

O abreviada en la forma:

$$\mathbf{F} = (F_1, F_2, \dots, F_n) = \sum_{i=1}^n F_i \mathbf{e}_i \quad (c. 6)$$

En física, un campo vectorial podría ser el campo de fuerzas electromagnéticas, con valores vectoriales $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ en una región Ω para cada punto $\mathbf{x} \in \Omega$; $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$.

No se debe confundir campo vectorial con espacio vectorial y para recordarlo:

- Cualquier campo vectorial \mathbf{F} es un espacio vectorial sobre si mismo.
- La función inversa existe en el campo vectorial, más no en el espacio vectorial.

Definición c.11 (Divergencia). Sea $\mathbf{F}: \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$ un campo vectorial definido en una región abierta $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ y sean sus coordenadas $\mathbf{F} = (F_1, F_2, \dots, F_n) \in \Omega$. Si \mathbf{F} es diferenciable en un punto $\mathbf{a} \in \Omega$, sus campos escalares $F_i, i = 1, 2, \dots, n$ son diferenciables en \mathbf{a} con un gradiente $\nabla f(\mathbf{a})$ y por lo tanto la divergencia de \mathbf{F} esta dada por:

$$\text{div} \mathbf{F}(\mathbf{a}) = \frac{\partial F_1}{\partial x_1}(\mathbf{a}) + \frac{\partial F_2}{\partial x_2}(\mathbf{a}) + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial x_n}(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial x_i}(\mathbf{a}) \quad (c. 7)$$

Sí \mathbf{F} es diferenciable en todos los puntos de Ω se tiene una función escalar divergencia $\nabla \cdot \mathbf{F}: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, de tal manera que $\forall \mathbf{x} \in \Omega$ existe un $\nabla \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x})$ tal que:

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \frac{\partial F_1}{\partial x_1} + \frac{\partial F_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial x_n} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial x_i} \quad (c. 8)$$

Físicamente, la divergencia es la diferencia entre los flujos saliente y entrante de un campo vectorial a través de una superficie cerrada que rodea a un volumen dado.

Definición c.12 (operador). Un operador es un símbolo matemático que indica que puede ser llevada a cabo una operación específica sobre un cierto número de operandos.

Definición c.13 (operador vectorial). Un operador vectorial \mathcal{L} es una "función" que actúa dentro del espacio vectorial \mathbb{V}^n , transformando un vector en otro vector:

$$\mu \xrightarrow{\mathcal{L}} v \Leftrightarrow \mathcal{L}\mu = v \quad (c. 9)$$

El operador \mathcal{L} es lineal si:

$$\mathcal{L}(a_1 \mu_1 + a_2 \mu_2) = a_1 \mathcal{L}(\mu_1) + a_2 \mathcal{L}(\mu_2), \quad \forall a_1, a_2, \mu_1, \mu_2 \quad (c. 10)$$

Definición c.14 (operador laplaciano de una función escalar). El operador laplaciano de la función escalar $F: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ se define como la divergencia del gradiente de F ; esto es:

$$\Delta F = \nabla \cdot (\nabla F) = (\nabla \cdot \nabla)F = \nabla^2 F = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i^2} \mathbf{e}_i \quad (c. 11)$$

En donde Δ es el operador de Laplace.

Definición c.15 (operador laplaciano de una función vectorial). El operador laplaciano de la función vectorial $F: \Omega \rightarrow \mathbb{R}^n$ se define de la forma:

$$\Delta F = \nabla(\nabla \cdot F) - \nabla \times (\nabla \times F) = (\nabla \cdot \nabla)F = \nabla^2 F = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i^2} \mathbf{e}_i \quad (c. 12)$$

En donde $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$ es la base estándar de \mathbb{R}^n y $\nabla \times F$ es el rotacional de F .

Definición c.16 (ecuación en derivadas parciales). Una ecuación en derivadas parciales (EDP) es una relación de forma:

$$F(x_1, x_2, \dots, \mu, \mu_{x_1}, \mu_{x_2}, \dots, \mu_{x_1 x_1}, \mu_{x_2 x_2}, \dots) = 0 \quad (c. 13)$$

Donde F es una función.

Definición c.17 (solución de la EDP). Una solución de la EDP definida en 1.11 es una función $\mu(x_1, x_2, \dots)$ de las variables independientes x_1, x_2, \dots que la satisface idénticamente cuando en F se sustituye μ por $\mu(x_1, x_2, \dots)$, μ_{x_1} por $\frac{\partial \mu}{\partial x_1}$; etc.

Definición c.18 (orden de la EDP). se denomina orden de la EDP al mayor orden de la derivación que aparece en la EDP. La EDP se llama lineal si F es lineal afín a las variables $\mu, \mu_{x_1}, \mu_{x_2}, \dots$ siendo $L(\mu) = f$. Si $f = 0$ la ecuación se llamará homogénea [351].

Comentarios:

- 1) Si $n=1$, las EDP se llaman ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO).
- 2) Las EDP de orden 2 lineales son de la forma

Para $n=2$:

$$L_2(\mu) = a_{20} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_1^2} + a_{11} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_1 \partial x_2} + a_{02} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_2^2} + a_{10} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_1} + a_{01} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_2} + a_{00} \mu = f \quad (c. 14)$$

O escrita de la forma:

$$a_{20} \mu_{xx} + a_{11} \mu_{xy} + a_{02} \mu_{yy} + a_{10} \mu_x + a_{01} \mu_y + a_{00} \mu = f \quad (c. 15)$$

En donde se puede obtener la matriz:

$$B = \begin{bmatrix} a_{20} & \frac{a_{11}}{2} \\ \frac{a_{11}}{2} & a_{02} \end{bmatrix} \quad (c. 16)$$

Para $n=3$:

$$L_3(\mu) = \sum_{i+j+k \leq 2} a_{ijk} \frac{\partial^{i+j+k} \mu}{\partial x_1^i \partial x_2^j \partial x_3^k} = f \quad (c.17)$$

Para $n \geq 3$:

$$L_n(\mu) = \sum_{i_1+\dots+i_n \leq 2} a_{i_1 \dots i_n} \frac{\partial^{i_1+\dots+i_n} \mu}{\partial x_1^{i_1} \dots \partial x_n^{i_n}} = f \quad (c.18)$$

Donde a_{ijk} son funciones de (x_1, x_2) .

C.2. Clasificación de las EDP de segundo orden (ondas planas)

Después de las definiciones realizadas y asumiendo que para $n=2$, las funciones a_{ij} son constantes para simplificar [351]:

Definición c.19 (onda plana). Una onda plana $L(\mu) = f$ es una solución de $L(\mu) = 0$ de la forma:

$$\mu(x_1, x_2) = \varphi(b_1 x_1 + b_2 x_2) \quad (c.19)$$

Buscando una onda plana exponencial de la forma:

$$P_2(e^{b_1 x_1 + b_2 x_2}) = (a_{20} b_1^2 + a_{11} b_1 b_2 + a_{02} b_2^2) e^{b_1 x_1 + b_2 x_2} \quad (c.20)$$

Se tiene que:

$$P_2(e^{b_1 x_1 + b_2 x_2}) = 0 \quad \text{si y solo si} \quad a_{20} b_1^2 + a_{11} b_1 b_2 + a_{02} b_2^2 = 0 \quad (c.21)$$

Si (b_1, b_2) es solución de $a_{20} b_1^2 + a_{11} b_1 b_2 + a_{02} b_2^2 = 0$, entonces $k(b_1, b_2) = (k b_1 x_1, k b_2)$ también es solución y por lo tanto el conjunto A solución será de la forma:

$$A = \left\{ (b_1, b_2) \in \mathbb{R}^2 \mid a_{20} b_1^2 + a_{11} b_1 b_2 + a_{02} b_2^2 = 0 \right\} \quad (c.22)$$

Definición c.20 (clasificación de EDP). Una EDP se llama:

- **Elíptica** si $A=0$.
- **Parabólica**, si A es una recta.
- **Hiperbólica** si A son dos rectas.

La ecuación:

$$L_2(\mu) = a_{20} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_1^2} + a_{11} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_1 \partial x_2} + a_{02} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_2^2} + a_{10} \frac{\partial \mu}{\partial x_1} + a_{01} \frac{\partial \mu}{\partial x_2} + a_{00} \mu = f \quad (c.23)$$

Puede ser escrita a través de su ecuación generaliza:

$$a_{20} \mu_{xx} + a_{11} \mu_{xy} + a_{02} \mu_{yy} + a_{10} \mu_x + a_{01} \mu_y + a_{00} c_0 = 0 \quad (c.24)$$

En donde se puede obtener la matriz:

$$B = \begin{bmatrix} a_{20} & \frac{a_{11}}{2} \\ \frac{a_{11}}{2} & a_{02} \end{bmatrix} \quad (c. 25)$$

Definición c.20.1 (clasificación de EDP-generalizada). Una EDP se llama:

- **Elíptica** si el determinante de $B > 0$.
- **Parabólica**, si el determinante de $B = 0$.
- **Hiperbólica** si el determinante de $B < 0$.

Definición c.20.2 (clasificación de EDP-operadores). Una EDP se llama [346]:

- **Elíptica** si involucra al operador de Laplace Δ :

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F}{\partial x_i^2} \quad (c.26)$$

- **Parabólica** si involucra al operador de calor $\partial_t - \Delta$:

$$[\partial_t - \Delta] F = \frac{\partial F}{\partial t} - \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i^2} \quad ; \quad F = F(x, t), \quad \forall (x, t) \in \mathbb{R}^n \times (0, \infty) \quad (c. 27)$$

- **Hiperbólica** si involucra al operador de ondas o de D'Alembert $\partial_t^2 - \Delta$:

$$[\partial_t^2 - \Delta] F = \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} - \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i^2} \quad ; \quad F = F(x, t), \quad \forall (x, t) \in \mathbb{R}^n \times (0, \infty) \quad (c. 28)$$

- **El modelo elíptico** permite describir estados estacionarios o de equilibrio; esto es, modelos que no propagan información. La variable de tiempo está ausente, no tiene condiciones iniciales y solo condiciones de frontera.
- **El modelo parabólico** (representado por la ecuación de calor) permite describir fenómenos transitorios irreversibles en el tiempo en los que la información se propaga a velocidad infinita, por cuanto, si se cambia de variable $t \rightarrow \tilde{t} = -t$ el operador cambia a $\partial_{\tilde{t}} + \Delta$. El operador del calor es habitual en la dinámica de fluidos (a través del operador de Stokes) o en fenómenos de difusión (del calor, de contaminantes, ...). Tiene una condición inicial.
- **El modelo hiperbólico** permite describir fenómenos transitorios reversibles en el tiempo en los que la información se propaga a velocidad finita (si se cambia de variable $t \rightarrow \tilde{t} = -t$ el operador no cambia). El operador de ondas es habitual en elasticidad, en propagación de ondas acústicas o electromagnéticas (ecuaciones de Maxwell). Tiene dos condiciones iniciales.

Frecuentemente los fenómenos más sofisticados, incluidos los de coeficientes variables, pueden ser analizados como sistemas acoplados de EDP parabólicas-hiperbólicas.

La aproximación numérica de modelos de EDP se la puede realizar al menos de tres formas:

- a) Discretizando simultáneamente las variables de espacio y de tiempo, pasando de la EDP de evolución a un sistema completamente discreto.
- b) Se discretizan las variables de espacio y se mantiene continua la variable tiempo, pasando a un sistema semi-discreto espacial. La dimensión del sistema EDP es igual al número de nodos del mallado de la discretización espacial. Conceptualmente, un sistema infinito-dimensional se lo ha transformado en un sistema finito-dimensional, discretizando el laplaciano y obteniendo un sistema de ecuaciones de EDO, de fácil solución computacional.
- c) Se discretiza la variable tiempo y se mantienen continuas las variables de espacio, pasándose a una semi-discretización temporal; reduciéndose el problema a una resolución iterada de ecuaciones de Laplace.

C.3. Condiciones de contorno

Cuando una ecuación diferencial se reduce a un dominio espacial, se requiere especificar las condiciones del comportamiento de las variables en las fronteras, para obtener cualquier solución particular.

Un **problema de valor** (o condición) **de frontera** (o borde, o contorno), es el conjunto dado por una ecuación diferencial y sus condiciones de frontera. Por ejemplo, la condición de frontera de:

Dirichlet (o de primer tipo) indica el valor en la frontera de la variable; esto es, el valor de la solución en la frontera del dominio. Ejemplo, en la entrada de un fluido.

Neumann (o de segundo tipo) indica el valor en la frontera de la derivada de la variable; esto es, el valor de la derivada de la solución en la frontera del dominio. Ejemplo: en lugares donde un fluido sea unidireccional, para que no haya cambios en la componente de la velocidad a lo largo de esa dirección.

Robin (o de tercer tipo) indica el valor en la frontera de la variable y de su derivada; esto es, especifican los valores de la solución y de la derivada de la solución en la frontera del dominio, en una combinación lineal.

Para recordar estas tres condiciones de frontera en su orden, por ser el valor, la derivada y el valor y la derivada de la solución en la frontera, se puede usar la palabra DINERO (Dirichlet, Neumann, Robin).

Cauchy (o de valor inicial) especifica los valores de la solución y de la derivada normal de la solución en la frontera del dominio.

Mixta especifica otro valor en la frontera del dominio.

Tabla C.1: Análisis de EDP

Característica	Elíptica	Parabólica	Hiperbólica
Ecuación general en el plano (ondas planas, n=2)	$a_{20}\mu_{xx} + a_{11}\mu_{xy} + a_{02}\mu_{yy} + a_{10}\mu_x + a_{01}\mu_y + a_{00}c_0 = 0$; $B = \begin{bmatrix} a_{20} & a_{11}/2 \\ a_{11}/2 & a_{02} \end{bmatrix}$		
	$B > 0$	$B = 0$	$B < 0$
Clasificación-operador	$\Delta F = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F}{\partial x_i^2}$	$[\partial_t - \Delta] F = \frac{\partial F}{\partial t} - \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i^2}$	$[\partial_t^2 - \Delta] F = \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} - \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F_i}{\partial x_i^2}$
Dominio		$F = F(x, t), \quad \forall (x, t) \in \mathbb{R}^n \times (0, \infty)$	
Solución		$\mu(x, t) = e^{a_{20}x + a_{11}t/2} v(x, t)$	
Operador	Δ : Laplace	$[\partial_t - \Delta]$: Calor	$[\partial_t^2 - \Delta]$: Ondas o de D'Alembert
Condiciones	Solo de frontera	Una condición inicial	Dos condiciones iniciales
Fenómenos que describe	Estacionarios	Transitorios irreversibles en el tiempo	Transitorios reversibles en el tiempo
Ejemplos		Dinámica de fluidos, difusión (calor, contaminantes...)	Elasticidad, propagación de ondas (acústicas, electromagnéticas...)
Velocidad de propagación de la información	No hay información	Infinita	Finita

D. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE FEM

El objetivo de la discretización es reemplazar un problema continuo con infinitos grados de libertad en espacio y tiempo, por un problema discreto con finitos grados de libertad. Los métodos de discretización más conocidos son [143]:

- Diferencias finitas,
- Elementos finitos
- Volúmenes finitos

Las características geométricas y el número de los elementos que constituyen la malla influyen considerablemente en el proceso de resolución numérica; siendo algunas tipologías de elementos de malla: a) Hexaédrico; b) Prisma; c) Pirámide; d) Tetraedro.

Las ecuaciones PNP forman un sistema de ecuaciones rígido, que requiere de métodos numéricos para su solución y que, en el caso de una celda de combustible, dichos métodos deben superar problemas de:

- Integración en el tiempo para romper el fuerte acoplamiento de las ecuaciones PNP.
- Cambios de escala cerca de los electrodos (por los gradientes de voltaje, concentración de iones, efectos del grosor de las capas tanto de Stern como difusa).

El método FEM supera los problemas mencionados, por su flexibilidad para manejar geometrías complejas y mallas de paso variable; con un mallado muy fino cerca de los electrodos.

Para resolver un problema definido mediante ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno se requiere de:

1. Reformular el problema en forma variacional.

La formulación variacional (o formulación débil) permite escribir las ecuaciones diferenciales en forma integral y por ello, su resolución por álgebra lineal, en un espacio vectorial de dimensión infinita.

2. Dividir el dominio en subdominios (elementos finitos).

Se construye un espacio vectorial de elementos finitos (dimensión finita)

3. Proyectar la forma variacional en el espacio vectorial de elementos finitos.

Se obtiene un sistema de ecuaciones finito con un número de incógnitas igual a la dimensión del espacio vectorial.

4. Calcular numéricamente la solución.

La solución es una combinación lineal de variables del espacio vectorial.

Por facilidad, antes de aplicar el método FEM a las ecuaciones de la celda de combustible, se lo aplicará a un problema de Sturm-Liouville, porque:

- El problema de Sturm-Liouville aparece al resolverse una EDP por el método de separación de variables.
- Muchas de las funciones importantes de la ingeniería (funciones especiales), son soluciones de este problema.
- Entre los problemas de ingeniería están los relacionados a transportes de masa, por efectos de reacción-difusión, problemas propios de las capas de difusión de las celdas de combustible.

D.1. FEM aplicado a Sturm-Liouville

Para poder aplicar FEM a un problema de Sturm-Liouville, es necesario recordar las definiciones realizadas en la sección 3.5 y en función de ellas se define:

Definición d.1 (ecuación de Sturm-Liouville). Se llama ecuación de Sturm-Liouville a la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden lineal y homogénea:

$$\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{d}{dx} u(x) \right) + q(x)u(x) + \lambda r(x)u(x) = 0, \quad (d.1)$$

Definida en el intervalo cerrado $[a, b]$, que cumple las condiciones:

$p(x), p'(x), q(x), r(x)$: son funciones reales y continuas en $[a, b]$ ¹⁴
 $p(x), r(x)$: no cambian de signo en el intervalo $a < x < b$.
 λ : es un parámetro arbitrario.

Definición d.2 (problema de Sturm-Liouville). Se llama problema de Sturm-Liouville al problema de condiciones de contorno constituido por una ecuación de Sturm-Liouville más ciertas condiciones de contorno homogéneas conocidas como condiciones de contorno de Sturm-Liouville.

Utilizando las definiciones d.1-d.2, sea el problema de Sturm-Liouville:

$$-\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{d}{dx} u(x) \right) = f(x), \quad 0 < x < L \quad (d.2)$$

Con condiciones de frontera:

$$u(0) = u'(L) = 0 \quad (d3)$$

¹⁴ La condición de continuidad en el contorno ($x = a, x = b$) puede no satisfacerse en ciertos problemas singulares de Sturm-Liouville.

Y:

$$u \geq p(x) \geq p_0 > \quad (d4)$$

$$\int_0^L f^2(x) dx = l < \infty \quad (d5)$$

Esto es, $p(x)$ acotada y $f(x)$ cuadrado integrable.

Las soluciones de u deben tener al menos una derivada (generalizada), que se encuentra en el espacio de Hilbert; esto es:

$$V = \{v \in H^1(0,1) : v(0) = 0\} \quad (d6)$$

$$H^1(0,L) = \{v \in L_2(0,L) : u, u' \in L_2(0,L)\} \quad (d7)$$

$$L_2(0,L) = \left\{ f: (0,L) \rightarrow R : \int_0^L f^2 dx < \infty \right\} \quad (d8)$$

$$\|v\|_{L_2} = \sqrt{\int_0^L |v|^2 dx} \quad (d9)$$

D.1.1. Formulación variacional

Si a la ecuación de Sturm-Liouville:

$$-\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{du}{dx} \right) = f(x), \quad 0 < x < L \quad (d.10)$$

Con condiciones de frontera:

$$u(0) = u'(L) = v(0) = 0 \quad (d11)$$

Se la multiplica por $v = v(x)$, $\forall v \in V$, se la integra sobre su dominio y se aplica integración por partes, se obtiene su formulación variacional; esto es:

$$-\int_0^L \frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{du(x)}{dx} \right) v(x) dx = \int_0^L f(x) v(x) dx \quad (d12)$$

$$\int_0^L p(x) \frac{du(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx - p(x) \frac{du(x)}{dx} v(x) \Big|_{x=0}^{x=L} = \int_0^L f(x) v(x) dx \quad (d13)$$

$$\int_0^L p(x)u'(x)v'(x)dx = \int_0^L f(x)v(x)dx \quad (d.14)$$

Si \mathcal{L} es un operador definido por:

$$\mathcal{L} = -\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{d}{dx}\right) \quad (d15)$$

Entonces:

$$\mathcal{L}u(x) = -\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{d}{dx}\right)u(x) \quad (d.16)$$

Y el problema de Sturm-Liouville se lo puede reescribir de la forma:

$$\mathcal{L}(u) = f \quad (d.17)$$

Con condiciones de frontera:

$$u(0) = u'(x) = 0 \quad (d18)$$

Y tendrá solución si se encuentra u, v en:

$$V = \{v \in H^1(0, L) : v(0) = 0\} \quad (d19)$$

En donde:

$$H^1(0, L) = \{u \in L_1(0, L) : u' \in L_2(0, L)\} \quad (d20)$$

$$\|v\|_{H^1} = \sqrt{\int_0^L (|v|^2 + |v'|^2)dx} \quad (d21)$$

Satisfacen la ecuación (d.14).

Definición d.3 (forma bilineal). Se llama forma bilineal a la aplicación lineal que asocia un escalar a cada par de vectores de un espacio vectorial.

Sea:

$$a(u, v) = \int_0^L p(x)\frac{du(x)}{dx}\frac{dv(x)}{dx}dx \quad (d.22)$$

Para $u, v \in V$, entonces $a(u, v)$ es una forma bilineal:

$$a(u, \alpha v + \beta \omega) = \int_0^L p(x) \frac{du(x)}{dx} \frac{d\alpha v(x) + \beta \omega(x)}{dx} dx \quad (d.23)$$

$$a(u, \alpha v + \beta \omega) = \alpha \int_0^L p(x) \frac{du(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx + \beta \int_0^L p(x) \frac{du(x)}{dx} \frac{d\omega(x)}{dx} dx \quad (d.24)$$

$$a(u, \alpha v + \beta \omega) = \alpha a(u, v) + \beta a(u, \omega) \quad (d.25)$$

Y:

$$a(u, \alpha v + \beta \omega) = \int_0^L p(x) \frac{d\alpha v(x) + \beta \omega(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx \quad (d.26)$$

$$a(u, \alpha v + \beta \omega) = \alpha \int_0^L p(x) \frac{du(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx + \beta \int_0^L p(x) \frac{d\omega(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx \quad (d.27)$$

$$a(u, \alpha v + \beta \omega) = \alpha a(u, v) + \beta a(\omega, v) \quad (d.28)$$

Definición d.4. Una forma bilineal $a(,)$ sobre un espacio de Hilbert H es acotada si existe $c_1 < \infty$ tal que:

$$|a(u, v)| \leq c_1 \|u\|_H \|v\|_H, \quad \forall u, v \in H \quad (d.29)$$

Y es coerciva sobre un espacio $V < H$ si existe $c_2 > 0$ tal que:

$$a(v, v) \geq c_2 \|v\|_H^2, \quad \forall v \in V \quad (d.30)$$

Aplicando a la ecuación (d.22):

$$|a(u, v)| = \left| \int_0^L p(x) u'(x) v'(x) dx \right| \quad (d31)$$

$$|a(u, v)| \leq \int_0^L |p(x) u'(x) v'(x)| dx = \int_0^L |u'(x)| |v'(x)| dx \quad (d32)$$

$$|a(u, v)| \leq \|u\|_{L_2} \|v\|_{L_2} \leq \|u\|_{H^1} \|v\|_{H^1} \quad (d33)$$

Y, por lo tanto, $a(,)$ es una forma bilineal continua.

Teorema d.1 (desigualdad de Poincaré). Sea $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ un dominio acotado. Entonces, existe una constante positiva C_P (constante de Poincaré), tal que:

$$\|u\|_{L_2} \leq C_P \|\nabla u\|_{L_2}, \quad \forall u \in H^1(\Omega) \quad (d34)$$

Si $v \in V$:

$$\|v'\|_{H^1}^2 = \int_0^L (|v|^2 + |v'|^2) dx \quad (d35)$$

Aplicando el teorema d.1:

$$\|v'\|_{H^1}^2 \leq C_p^2 \int_0^L |v'|^2 dx + \int_0^L |v'|^2 dx \quad (d36)$$

$$\|v'\|_{H^1}^2 = (C_p^2 + 1) \int_0^L |v'|^2 dx = \frac{(C_p^2 + 1)}{p_0} \int_0^L p_0 |v'|^2 dx \quad (d37)$$

$$\|v'\|_{H^1}^2 \leq \frac{(C_p^2 + 1)}{p_0} \int_0^L p(x) |v'|^2 dx = \frac{C_p^2 + 1}{p_0} a(v, v), \quad (d38)$$

$$a(v, v) \geq \frac{p_0}{C_p^2 + 1} \|v'\|_{H^1}^2 \quad (d39)$$

Lo cual implica que $a(\cdot, \cdot)$ es coerciva en V .

Si:

$$F(v) = \int_0^L f(x)v(x)dx, \quad \forall v \in V \quad (d40)$$

Entonces:

$$\|F(v)\| = \left| \int_0^L f(x)v(x)dx \right| \quad (d40)$$

$$\|F(v)\| \leq \|f(x)\|_{L^2} \|v(x)\|_{L^2} \leq l \|v(x)\|_{L^2} \leq l \|v(x)\|_{H^1} = l \|v(x)\|_V \quad (d41)$$

Y $F(v)$ está acotado.

La formulación variacional del problema de Sturm-Liouville queda expresada como:

$$a(u, v) = F(v), \quad \forall v \in V \quad (d42)$$

Y para que tenga solución única, debe cumplir el teorema de Lax-Milgram.

Teorema d.2 (Lax-Milgram). Si $a(u, v)$ es simétrica, acotada, coerciva y F es acotado, entonces el problema de encontrar $u \in V$ tal que:

$$a(u, v) = F(v), \quad \forall v \in V \quad (d43)$$

Tiene solución única y satisface:

$$\|u\|_V \leq \frac{l}{c_2} \quad (d44)$$

Si en el problema de Sturm-Liouville dado por (d.17), se considera la condición de Neumann:

$$u'(L) = g \quad (d45)$$

Con $g \neq 0$, la formulación variacional para este nuevo problema es:

$$\int_0^L p(x) \frac{du(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx - p(L)u'(L)v(L) = \int_0^L f(x)v(x)dx, \quad \forall v \in V \quad (d46)$$

O:

$$\int_0^L p(x) \frac{du(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx = \int_0^L f(x)v(x)dx + gp(L)v(L), \quad \forall v \in V \quad (d47)$$

Si:

$$F(v) = \int_0^L f(x)v(x)dx + gp(L)v(L) \quad (d48)$$

Entonces:

$$\|F(v)\| = \left| \int_0^L f(x)v(x)dx + gp(L)v(L) \right| \quad (d49)$$

$$\|F(v)\| \leq \left| \int_0^L f(x)v(x)dx \right| + |gp(L)v(L)| \leq l\|v(x)\|_V + \mu|g|\|v(L)\| \quad (d50)$$

$$\|F(v)\| = l\|v(x)\|_V + \mu|g| \left| \int_0^L 1 \cdot v'(x)dx \right| \leq l\|v(x)\|_V + \mu|g|\|1\|_{L^2}\|v'(x)\|_{L^2} \quad (d51)$$

$$\|F(v)\| = l\|v(x)\|_V + \sqrt{L}\mu|g|\|v'(x)\|_{L^2} \leq l\|v(x)\|_V + \sqrt{L}\mu|g|\|v(x)\|_V \quad (d52)$$

$$\|F(v)\| = l(l + \sqrt{L}\mu|g|)\|v(x)\|_V \quad (d53)$$

Si:

$$C = l + \sqrt{L}\mu|g| \quad (d54)$$

Se tiene que:

$$\|F(v)\| \leq C\|v(x)\|_V \quad (d55)$$

Y si F está acotado, por el teorema de Lax-Milgram:

$$\alpha(u, v) = F(v) \quad , \quad \forall v \in V \quad (d.56)$$

Tiene solución única.

D.1.2. Aproximación de Ritz-Galerkin

Los métodos de Ritz-Galerkin encuentran una solución aproximada del problema, restringiéndolo a un subespacio de dimensión finita $V_h \in V$ con $i = 1, 2, 3, \dots, N$; en donde:

$$V_h = \text{gen} \{ \phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N \} \quad (d.57)$$

Y encontrando una solución variacional $u_h \in V_h$ tal que:

$$\int_0^L p(x) u_h'(x) v'(x) dx = \int_0^L f(x) v(x) dx \quad , \quad \forall v \in V_h \quad (d.58)$$

$$u_h(x) = \sum_{j=1}^N u_j \phi_j(x) \quad (d.59)$$

Si $v(x) = \phi_i(x)$, sustituyendo (d.59) en la ecuación (d.58):

$$\int_0^L p(x) \frac{d}{dx} \phi_i(x) \frac{d}{dx} \sum_{j=1}^N u_j \phi_j(x) dx = \int_0^L f(x) \phi_i(x) dx \quad (d.60)$$

$$\sum_{j=1}^N \left(\int_0^L p(x) \phi_j'(x) \phi_i'(x) dx \right) u_j = \int_0^L f(x) \phi_i(x) dx, \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (d.61)$$

Si:

$$K_{ij} = \int_0^L p(x) \phi_j'(x) \phi_i'(x) dx \quad (d.62)$$

$$F_i = \int_0^L f(x) \phi_i(x) dx \quad (d.63)$$

Reemplazando en (d.61):

$$\sum_{j=1}^N K_{ij} u_j = F_i, \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (d.64)$$

O en forma matricial:

$$F = Ku \quad (d.65)$$

La matriz K , recibe el nombre de **matriz de rigidez**, mientras que a F se le conoce como **vector de carga**. La ecuación (d.65) relaciona matemáticamente las cargas (causa) y la variable u (efecto), a través de la matriz K . Algunos ejemplos serian:

Tabla D.2: Matriz k para relaciones causa-efecto		
Causa (vector de carga)	Parámetros/coeficientes	Efecto (variable a medirse)
$\begin{pmatrix} F_{1x} \\ F_{1y} \\ F_{2x} \\ F_{2y} \end{pmatrix}$ <p>Fuerzas que actúan sobre una barra: F_{1x} ... fuerza en el extremo 1-eje x F_{1y} ... fuerza en el extremo 1-eje y F_{2x} ... fuerza en el extremo 2-eje x F_{2y} ... fuerza en el extremo 2-eje y Matriz 4x1</p>	$\begin{pmatrix} r & 0 & -r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -r & 0 & r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ <p>Rigidez: Resistencia de un material a las deformaciones, expresado por su coeficiente de rigidez ($r=EA/L$).</p> <p>Matriz 4x4</p>	$\begin{pmatrix} d_{1x} \\ d_{1y} \\ d_{2x} \\ d_{2y} \end{pmatrix}$ <p>Desplazamiento producido por la fuerza d_{1x} ... fuerza en el extremo 1-eje x d_{1y} ... fuerza en el extremo 1-eje y d_{2x} ... fuerza en el extremo 2-eje x d_{2y} ... fuerza en el extremo 2-eje y Matriz 4x1</p>
$\begin{pmatrix} F_{1x} \\ F_{1y} \\ F_{2x} \\ F_{2y} \end{pmatrix}$ <p>Fuerzas que actúan sobre una barra: F_{1x} ... fuerza en el extremo 1-eje x F_{1y} ... fuerza en el extremo 1-eje y F_{2x} ... fuerza en el extremo 2-eje x F_{2y} ... fuerza en el extremo 2-eje y Matriz 4x1</p>	$\begin{pmatrix} r & 0 & -r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -r & 0 & r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ <p>Rigidez: Resistencia de un material a las deformaciones, expresado por su coeficiente de rigidez (r).</p> <p>Matriz 4x4</p>	$\begin{pmatrix} d_{1x} \\ d_{1y} \\ d_{2x} \\ d_{2y} \end{pmatrix}$ <p>Desplazamiento producido por la fuerza d_{1x} ... fuerza en el extremo 1-eje x d_{1y} ... fuerza en el extremo 1-eje y d_{2x} ... fuerza en el extremo 2-eje x d_{2y} ... fuerza en el extremo 2-eje y Matriz 4x1</p>

La matriz K tiene la propiedad de ser simétrica, en efecto,

$$K_{ij} = \int_0^L p(x)\phi'_j(x)\phi'_i(x)dx = K_{ji} \quad (d.66)$$

Y puesto que $p(x) \geq p_0 > 0$, K es definida positiva, lo cual implica que K es invertible.

Si para $e = 1, 2, 3, \dots, N - 1$:

$$\Omega = (0, L) = \bigcup_{e=1}^{N-1} \Omega_e \quad / \quad \Omega_e \cap \Omega_{e+1} = \{x_{e+1}\}, \quad x_{e+1} \text{ es el elemento frontera de } \Omega_e \text{ y } \Omega_{e+1} \quad (d. 67)$$

Entonces:

$$K_{ij} = \int_0^L p(x) \phi'_j(x) \phi'_i(x) dx = \int_{\Omega} p(x) \phi'_j(x) \phi'_i(x) dx \quad (d. 68)$$

$$K_{ij} = \sum_{e=1}^{N-1} \int_{\Omega_e} p(x) \phi'_j(x) \phi'_i(x) dx = \sum_{e=1}^{N-1} K_{ij}^e \quad (d. 69)$$

Y por analogía:

$$F_i = \int_0^L f(x) \phi_i(x) dx = \int_{\Omega} f(x) \phi_i(x) dx = \sum_{e=1}^{N-1} \int_{\Omega_e} f(x) \phi_i(x) dx = \sum_{e=1}^{N-1} F_i^e \quad (d. 70)$$

D.1.3. Funciones base de elemento finito

Las funciones base $\{\phi_i\}_{i=1}^N$ se eligen:

1. dividiendo el dominio $\Omega = (0, L)$ en un conjunto finito de subdominios (llamados elementos):

$$\Omega_i = (x_i, x_{i+1}) \quad (d. 71)$$

2. Escogiendo ϕ_i como funciones polinomiales por tramos sobre cada elemento:

Pertenecientes a $H^1(\Omega)$

(Cuadrado integrables con derivada generalizada también cuadrado integrables)

Para su construcción:

1. Se divide la región $\Omega = (0, L)$ en un número finito de elementos:

$$\Omega_i = (x_i, x_{i+1}) \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad (d. 72)$$

2. Se define el tamaño de cada elemento de la forma:

$$h_i = x_{i+1} - x_i \quad (d. 73)$$

3. Se define el tamaño de la malla de la forma:

$$h = \max_{1 \leq i \leq N-1} h_i \quad (d. 74)$$

4. Se cumple que:

$$u_i = u_h(x_i), \quad \forall i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (d. 75)$$

Las funciones $\phi_1(x)$ sombreros satisfacen los requisitos anteriores; son lineales en cada elemento y se definen de la forma:

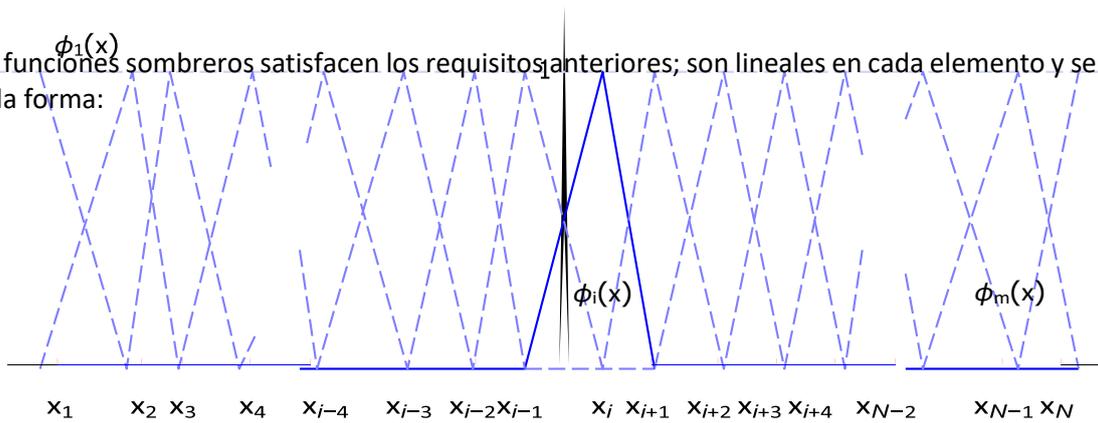


Gráfico d.1: Funciones base

$$\phi_1(x) = \begin{cases} \frac{x_2 - x}{h_1} & x_1 \leq x \leq x_2 \\ 0 & x \geq x_2 \end{cases} \quad (d.76)$$

$$\phi_i(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{i-1}}{h_{i-1}} & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ \frac{x_{i+1} - x}{h_i} & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0 & x \leq x_{i-1} \quad \text{ó} \quad x \geq x_{i+1} \end{cases} \quad 2 \leq i \leq N - 1 \quad (d.77)$$

$$\phi_N(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{N-1}}{h_{N-1}} & x_{N-1} \leq x \leq x_N \\ 0 & x \leq x_{N-1} \end{cases} \quad (d.78)$$

En donde:

$$\phi_j \phi_i = \phi'_j \phi'_i = 0 \quad \forall \quad j < i - 1 ; \quad j > i + 1 \quad (d.79)$$

$$\phi_j \phi_i \neq \phi'_j \phi'_i \neq 0 \quad \forall \quad j = i - 1 ; \quad j = i + 1 ; \quad j = i \quad (d.80)$$

Y la matriz K es **tri-diagonal y rala**.

Las integrales que se obtienen en la formulación variacional pueden ser calculadas de manera exacta, o bien pueden ser aproximadas por medio de métodos de integración numérica.

D.1.4. Cálculo de la Matriz de rigidez K

Al ser la matriz K tri-diagonal:

Para $j=i-1$:

$$K_{ii-1} = \int_0^1 p(x) \phi'_i(x) \phi'_{i-1}(x) dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) \phi'_i(x) \phi'_{i-1}(x) dx \quad (d81)$$

De la ecuación (d.19):

$$\phi_i(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{i-1}}{h_{i-1}} & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ \frac{x_{i+1} - x}{h_i} & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0 & x \leq x_{i-1} \quad \text{ó} \quad x \geq x_{i+1} \end{cases} \quad 2 \leq i \leq N-1 \quad (d.82)$$

$$\phi_{i-1}(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{i-2}}{h_{i-2}} & x_{i-2} \leq x \leq x_{i-1} \\ \frac{x_i - x}{h_{i-1}} & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ 0 & x \leq x_{i-2} \quad \text{ó} \quad x \geq x_i \end{cases} \quad 3 \leq i \leq N-2 \quad (d83)$$

Y, por lo tanto:

$$K_{ii-1} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) \left(\frac{1}{h_{i-1}} \right) \left(-\frac{1}{h_{i-1}} \right) dx = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) dx \quad (d.84)$$

Para $j=i$:

$$K_{ii} = \int_0^1 p(x) \phi'_i(x) \phi'_{i-1}(x)^2 dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) \phi'_i(x)^2 dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) \phi'_i(x)^2 dx \quad (d85)$$

$$K_{ii} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) \left(-\frac{1}{h_{i-1}} \right)^2 dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) \left(\frac{1}{h_i} \right)^2 dx = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) dx \quad (d.86)$$

Para $j=i+1$:

$$K_{ii+1} = \int_0^1 p(x) \phi'_i(x) \phi'_{i+1}(x) dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) \phi'_i(x) \phi'_{i+1}(x) dx \quad (d87)$$

De la ecuación (d.77):

$$\phi_i(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{i-1}}{h_{i-1}} & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ \frac{x_{i+1} - x}{h_i} & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0 & x \leq x_{i-1} \text{ ó } x \geq x_{i+1} \end{cases} \quad 2 \leq i \leq N - 1 \quad (d.88)$$

$$\phi_{i+1}(x) = \begin{cases} \frac{x - x_i}{h_i} & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ \frac{x_{i+2} - x}{h_{i+1}} & x_{i+1} \leq x \leq x_{i+2} \\ 0 & x \leq x_i \text{ ó } x \geq x_{i+2} \end{cases} \quad 2 \leq i \leq N - 1 \quad (d89)$$

Por lo tanto:

$$K_{ii+1} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) \left(-\frac{1}{h_i}\right) \left(\frac{1}{h_i}\right) dx = -\frac{1}{h_i^2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) dx \quad (d.90)$$

Las integrales para $p(x)$ pueden determinarse analíticamente o por algún método numérico (trapecio, Simpson, etc.).

D.2. FEM aplicado a Sturm-Liouville: Solución analítica

Considérese el problema de Sturm-Liouville determinado por:

$$-\frac{d}{dx} \left(e^x \frac{du}{dx} \right) = f(x), \quad 0 < x < 1 \quad (d91)$$

Con:

$$\begin{aligned} f(x) = & 6\pi x^2 e^x \text{sen}^6(\pi x) - 12x e^x \cos^5(\pi x) \text{sen}(\pi x) - 6\pi x^2 e^x \cos^6(\pi x) - 12x e^x \cos(\pi x) \text{sen}^5(\pi x) \\ & + 40x e^x \cos^3(\pi x) \text{sen}^3(\pi x) - 6x^2 e^x \cos(\pi x) \text{sen}^5(\pi x) - 6x^2 e^x \cos^5(\pi x) \text{sen}(\pi x) \\ & + 20x^2 e^x \cos^3(\pi x) \text{sen}^3(\pi x) - 90 \pi x^2 e^x \cos^2(\pi x) \text{sen}^4(\pi x) \\ & + 90 \pi x^2 e^x \cos^4(\pi x) \text{sen}^2(\pi x) \end{aligned} \quad (d92)$$

Y condiciones de frontera:

$$u(0) = 0 \quad (d93)$$

$$u'(1) = 0 \quad (d94)$$

La solución analítica es:

$$u(x) = -\frac{x^2 \cos(6\pi x)}{6\pi} + \frac{2x \text{sen}(6\pi x)}{(6\pi)^2} + \frac{2 \cos(6\pi x)}{(6\pi)^3} - \frac{2}{(6\pi)^3} \quad (d95)$$

Sea:

$$V = \{v \in H^1(0,1) : v(0) = 0\} \quad (d96)$$

Si el problema de Sturm-Liouville se multiplica por $v = v(x)$, $v \in V$, se la integra sobre su dominio y se aplica integración por partes, se obtiene su formulación variacional; esto es:

$$-\int_0^1 \frac{d}{dx} \left(e^x \frac{du(x)}{dx} \right) v(x) dx = \int_0^1 f(x) v(x) dx \quad (d97)$$

$$\int_0^1 e^x u'(x) v'(x) dx - e^x u'(x) v(x) \Big|_{x=0}^{x=1} = \int_0^1 f(x) v(x) dx \quad (d98)$$

$$\int_0^1 e^x u'(x) v'(x) dx = \int_0^1 f(x) v(x) dx \quad (d99)$$

Si se utiliza la aproximación de Ritz-Galerkin restringiendo la solución a un subespacio de dimensión finita $V_h \in V$ con $i = 1, 2, 3, \dots, N$; en donde:

$$V_h = \text{gen} \{ \phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N \} \quad (d100)$$

$$u_h(x) = \sum_{j=1}^N u_j \phi_j(x) \quad (d101)$$

$$v(x) = \phi_i(x) \quad (d102)$$

Y se la aplica a la formulación variacional:

$$\sum_{j=1}^N \left(\int_0^1 e^x \phi_j'(x) \phi_i'(x) dx \right) u_j = \int_0^1 f(x) \phi_i(x) dx \quad (d103)$$

Se obtiene el sistema de ecuaciones en forma matricial:

$$Ku = F \quad (d104)$$

En donde:

$$K_{ii-1} = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} e^x dx \quad (d105)$$

$$K_{ii} = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} e^x dx + \int_{x_i}^{x_{i+1}} e^x dx \quad (d106)$$

$$K_{ii+1} = -\frac{1}{h_{i-1}^2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} e^x dx \quad (d107)$$

$$F_i = \frac{1}{h_{i-1}} \int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x) dx + \frac{1}{h_i} \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \quad (d108)$$

Utilizando la regla del trapecio para integrar numéricamente y resolver el sistema de ecuaciones,

Observaciones: para obtener una buena aproximación de la solución analítica:

puntos mallado uniforme >> # puntos de mallado no uniforme

El mallado es más fino en el extremo derecho del dominio; lugar donde se producen mayores cambios en los gradientes de la solución.

D.3. FEM aplicado a Sturm-Liouville: Solución simulada en Octavie

STURM LIOUVILLE.M

% 5.3. PROBLEMA 3: FEM APLICADO A UN PROBLEMA DE STURM-LIOUVILLE

% Ecuación de Sturm Liouville:

% $d/dx [p(x) du(x)/dx] = f(x), 0 < x < L,$

% Condiciones de frontera:

% $u(0) = u'(L)=0$

% Datos:

% no : Número de oscilaciones de la solución.

% L : Longitud del intervalo.

% p : Función del coeficiente de difusión [p(x)]

% Resultados:

% uh : Solución numéricamente aproximada por FEM

% Ingreso de datos:

no = 3;

L = 1;

p='exp(x)';

% Cálculos:

% Discretización del dominio:

x = SLdiscretizacion(0,L,1.01,0.005); % Malla no uniforme.

%x=0:0.005:L; % Malla uniforme.

% Solución exacta:

u = SLfuncionu(no);

ufun = matlabFunction(sym(u));

% Evaluación de la solución exacta:

uf = ufun(x);

% Función fuente f(x):

f=SLfuncionf(p,u);

% Solución aproximada FEM:

uh = SLfuncionuh(x,p,f);

% Gráficas de las soluciones:

plot(x,uh,x,uf, '.');

xlabel('x');

ylabel('u', 'Rotation', 0);

legend('Solución numérica', 'Solución exacta', 'Location', 'Best');

function x = SLdiscretizacion(a,b,r,h0)

% D.2.1. Función para discretizar el intervalo [a,b]

% $d/dx [p(x) du(x)/dx] = f(x), 0 < x < L,$

% Datos:

% a, b : Extremos del intervalo.

% r : Razón de crecimiento ($r \ll b-a$).

% h0 : Diferencia más pequeña entre puntos de discretización.

% Resultados:

% x : Puntos de la discretización de [a,b].

% Cálculos:

% Último elemento de la malla [$b-x(i) = h0$]:

i = 1;

x(i) = b;

xt = b-h0;

% Siguietes puntos de la malla:

while xt > a

x(i+1) = xt;

xt = xt-h0*r^i;

i = i+1;

end

x(i+1) = a;

n = length(x);

y = x;

% Reordenamiento de la malla:

for i=1:n

x(i) = y(n-i+1);

end

function f = SLfuncionf(p,u)

% D.2.2. Función fuente f(x) de la ecuación:

```
%  $d/dx [p(x) du(x)/dx] = f(x), 0 < x < L,$ 
```

```
% Datos:
```

```
% a : Coeficiente de la ecuación.
```

```
% u : Función incógnita.
```

```
% Resultado:
```

```
% f : Función fuente.
```

```
% Cálculos:
```

```
f = char(expand(-diff(sym(p)*diff(sym(u)))));
```

```
end
```

```
function u = SLfuncionu(n)
```

% D.2.3. Función para encontrar la solución exacta

```
%  $d/dx [p(x) du(x)/dx] = f(x), 0 < x < L,$ 
```

```
% Datos:
```

```
% n : Número de oscilaciones de la solución.
```

```
% Resultados:
```

```
% u : Solución exacta.
```

```
% Cálculos:
```

```
ut = '(-x^2*cos(2*nos*pi*x)/(2*nos*pi)+(2*x*sin(2*nos*pi*x)/(2*nos*pi)^2)+(2*cos(2*nos*pi*x)/(2*nos*pi)^3)-  
(2/(2*nos*pi)^3)';
```

```
no = num2str(n);
```

```
u = strrep(ut,'nos',no);
```

```
end
```

```
function uh = SLfuncionuh(x,p,f)
```

% D.2.4. Función para encontrar la solución aproximada FEM.

```
% d [ d ]  
% --- [ p(x)--- u(x) ] = f(x), 0 < x < L,  
% dx [ dx ]
```

% Datos:

% x : discretización del dominio.

% a : coeficiente de difusión.

% f : fuente del problema.

% Resultado:

% uh : solución aproximada.

% Cálculos:

% Definición simbólica de las funciones a(x) y f(x);

```
pfun = matlabFunction(sym(p));
```

```
ffun = matlabFunction(sym(f));
```

% Número de puntos en la malla:

```
N = length(x)-1;
```

% Tamaño de pasos:

```
h = zeros(1,N);
```

```
for i = 1:N
```

```
h(i) = x(i+1)-x(i);
```

```
end
```

% Evaluación de a(x) y f(x) en la malla para la integración numérica.

```
fx = ffun(x);
```

```
px = pfun(x);
```

```
clear pfun ffun;
```

% Construcción de uh(x)

```
uh = zeros(N+1,1);
```

% Construcción de la matriz de rigidez y del vector F.

```
K = zeros(N,N);
```

```
F = zeros(N,1);
```

```
for i = 1:N-1
```

```
t1 = (px(i)+px(i+1))/(2*h(i));
```

```
t2 = (px(i+1)+px(i+2))/(2*h(i+1));
```

```
K(i,i) = t1+t2;
```

```
K(i,i+1) = -t2;
```

```
K(i+1,i) = -t2;
```

```
F(i) = (h(i)+h(i+1))*fx(i+1)/2;
```

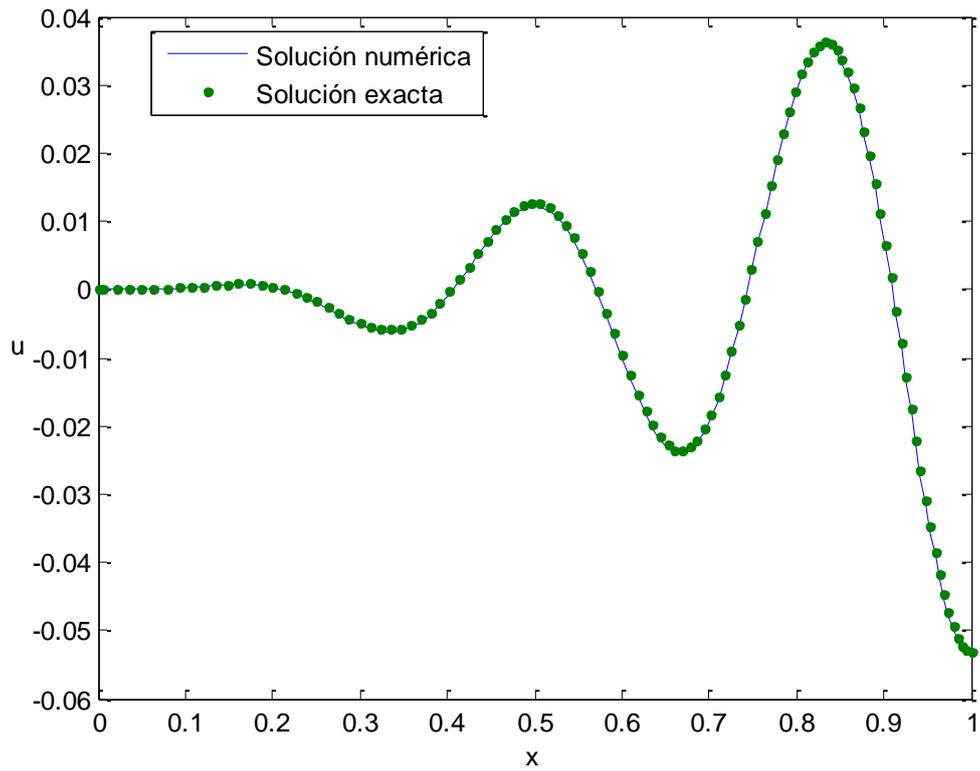
```
end
```

```
t1 = (px(N)+px(N+1))/(2*h(N));
```

```
K(N,N) = t1;
```

```
F(N) = h(N)*fx(N+1)/2;  
clear t1 t2;
```

```
% Resolución del sistema Ku = hf.  
uh(1) = 0;  
uh(2:N+1) = K\F(1:N);  
uh = uh';  
clear K F;  
end
```



E. PROGRAMAS DE OCTAVIE/MATLAB PARA LAS PEMFC

% E.2. PROBLEMA CAPITULO 13: CELDA DE COMBUSTIBLE SIN MEMBRANA

% E.2.1. Caso 1: Solución NP-estable ($v = 0$)

% E2.1.1. Caso 1a: Potencial, conductividad, densidad de carga

```
% Datos:
% phib      : Potencial eléctrico en el bulbo
% j         : Densidad de corriente
% epsilon   : Permitividad dieléctrica del agua

% Resultados:
% phi       : Potencial eléctrico en la celda
% sigma     : Conductividad eléctrica
% rhoq      : Densidad de carga

%Ingreso de datos:
phib = 0;
j = 0.3;
epsilon = 0.2;
sigmab = 0.5-j;

% Dominio del problema:
x = -1:0.01:1;
n = (length(x)-1)/2;

% Cálculos:
sigma = sigmab + j*(1-x);
rhoq = (j./sigma.^2)*epsilon^2;
phi = phib + log(sigmab/sigma);

% Gráficas de los resultados:
plot(x,rhoq,x,sigma,x,phi);
text(0,0.05,'\rho_{q}','HorizontalAlignment',...
'center','VerticalAlignment','bottom');
text(0,sigma(n)+0.05,'\sigma','HorizontalAlignment',...
'center','VerticalAlignment','bottom');
text(0,phi(n)+0.05,'\phi','HorizontalAlignment',...
'center','VerticalAlignment','bottom');
axis([-1 1 -0.1 1.5]);
xlabel('x');
```

% E.2.1.2. Caso 1b: Potencial eléctrico en función de jv

```

% Datos:
% phib      : potencial eléctrico en el bulto
% % jv      : vector densidad de corriente

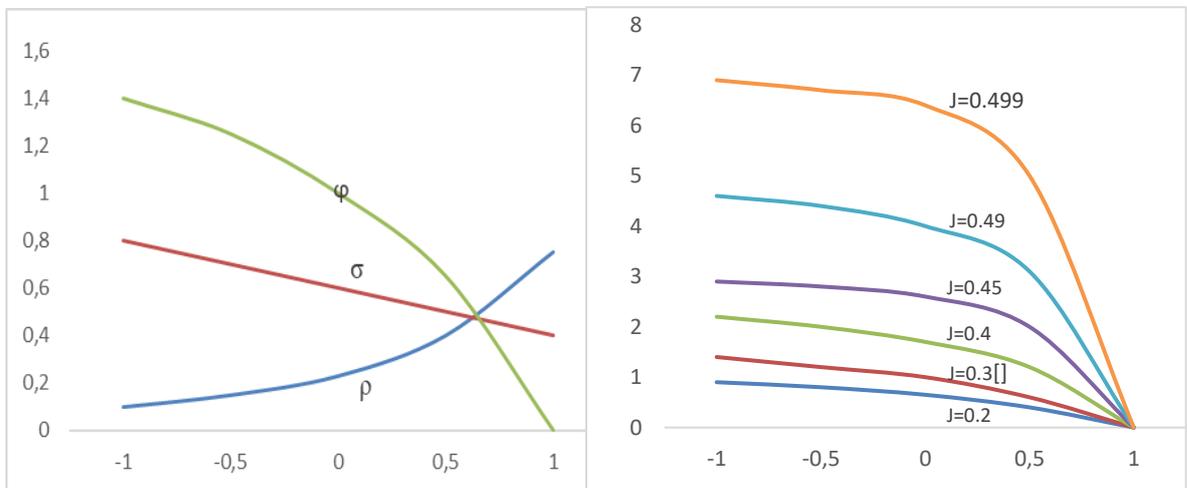
% Resultados:
% phiv      : vector potencial eléctrico de la celda

%Ingreso de datos:
phib = 0;
jv = [0.2 0.3 0.4 0.45 0.49 0.499];
l = length(jv);
p = ceil(1.8*l);
graph = colormap(hsv(p))
graph = graph(p-l+1:p,:);

% Dominio del problema:
x = -1:0.01:1;
n = (length(x)-1)/2;

% Cálculos y Gráfico del resultado:
for i = 1:l
j = jv(i);
sigmab = ;
sigma = sigmab + j*(1-x);
phi = phib + log(sigma/sigmab);
hold on;
plot(x,phi,'color',graph(i,:));
text(0,phi(n)+0.05,['j = ',num2str(j)],'HorizontalAlignment',...
'center','VerticalAlignment','bottom');
hold off;
end
xlabel('x');

```



% E.2.2. Caso 2: Solución PNP-dinámica ($\psi = 0$)

% E.2.2.1. Caso 2a: Conductividad eléctrica

```
% Datos:  
% phib      : Potencial eléctrico en el bulto  
% % jv      : Vector densidad de corriente  
% Pe        : Número de Peclet  
% ymax      : Longitud de la celda  
% j          : Densidad de corriente  
% kmax      : Número de términos en la serie de Fourier
```

```
% Resultados:  
% z          : Conductividad eléctrica
```

```
%Ingreso de datos:
```

```
Pe = 3;  
xmin=-1;  
xmax=1;  
ymin=0;  
ymax = 4;  
j = 0.3;  
nmax = 500;
```

```
% Cálculos:
```

```
sigmamin = 0.5-j;  
sigmamax = sigmamin + 2*j;  
c = zeros(nmax,1);  
e = zeros(nmax,1);  
for n = 1:nmax,  
c(n) = 2*((-1)^(n+1))/n;  
e(n) = -0.5*Pe*( sqrt(1+(2*n*pi/Pe)^2) - 1 );  
end
```

```
% Discretización del dominio:
```

```
[x,y] = meshgrid(-1:0.01:1, 0:0.01:ymax);  
z = 0*(x .* y);  
for n = 1:nmax,  
z = z +j*c(n)*exp(e(n)*y).*sin(n*pi*x);  
end  
z = sigmamin+j*(1-x)+z;
```

```
% Gráficas del resultado:
```

```
figure;  
pcolor(x,y,z);  
shading interp;  
xlabel('x');  
ylabel('y');
```

```
figure;
```

```
surf(x,y,z);  
shading interp;  
axis([-1 1 0 ymax -0.2 1.2]);  
xlabel('x');  
ylabel('y');  
zlabel('sigma');  
view(30,30);
```

REFERENCIAS

- [1] Rubio, A.; Agila, W. Sustainable Energy: A Strategic Overview of Fuel Cells. In Proceedings of the 2019 8th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Brasov, Romania, 3–6 November 2019, pp. 239–243.
- [2] Rubio, A.; Agila, W. A Novel System-Level Model for a Fuel Cell in a Strategic Context. In Proceedings of the 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Paris, France, 14–17 October 2018, pp. 1044–1048.
- [3] 327Töpler, J. Hydrogen as energy-storage-medium and fuel-A strong partner of renewable energies. *Renew. Energy Environ. Sustain.* 2016, 1, 31.
- [4] 328Bezdek, R.H. The hydrogen economy and jobs of the future. *Renew. Energy Environ. Sustain.* 2019, 4, 1, doi:10.1051/rees/2018005.
- [5] EEA, “National climate change vulnerability and risk assessments in Europe, 2018”, , Report No 1/2018, European Environment Agency, Luxemburgo, 2018.
- [6] EEA, “Climate change, impacts and vulnerability in Europe”, 2016, Report No 1/2017, European Environment Agency, Luxemburgo, 2017.
- [7] WBG, “Progress toward sustainable energy 2015, Technical report, The World Bank Group, Washington DC, 2015.
- [8] N. Ashford, “Major Challenges To Education for Sustainable Development: Can the Current Nature of Institutions of Higher Education Hope to Educate the Change Agents Needed for Sustainable Development?”, 2010 ERSCP and EMU Conference on Knowledge Collaboration and Learning for Sustainable Development, Delft, pp.25-29 October, 2010.
- [9] IEA, “Clean Energy Progress Report”, OECD/IEA, Paris, 2011
- [10] IEA, “Energy Technology Perspectives 2015”, OECD/IEA, Paris, 2015.
- [11] IEA, “Transport energy and CO2”, OECD/IEA, Paris, 2009.
- [12] IEA “Technology roadmap energy efficient building envelopes”, OECD/IEA, Paris, 2013.
- [13] IEA “Technology roadmap energy storage”, OECD/IEA, Paris, 2014.
- [14] IEA, “Energy and Climate Change”, OECD/IEA, Paris, 2015.
- [15] IEA, “Headline Energy Data”, OECD/IEA, Paris, 2015.
- [16] IEA, “Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells”, OECD/IEA, Paris, 2015.
- [17] WWF, “The Energy Report : 100% Renewable Energy by 2050”, Switzerland, 2011.
- [18] WEC, “World Energy Scenarios Composing energy futures to 2050 Full report1”, Londres, 2013.
- [19] UNEP-IPCC, “Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”, New York, 2012.
- [20] Shell, “New Lens Scenarios: A shift in perspective for a world in transition”, Londres, 2013.
- [21] Shell, “Escenarios energéticos Shell en 2050”, Londres, 2008.
- [22] M. Jefferson, “Shell scenarios: what really happened in the 1970s and what may be learned for current world prospects, Technological Forecasting and Social Change”, Vol. 79, 2012, pp. 186-197.
- [23] M. Pérez, “Estudio del comportamiento estacionario y dinámico de una pila de combustible tipo pem de 300 w operando en los modos ánodo cerrado o dead-end y ánodo abierto”, tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2012.
- [24] W. Agila, “Detección y control del estado de una pila PEM para funcionamiento óptimo: Arquitectura de agentes de percepción y control”, tesis doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2013.
- [25] IEA, “Global energy review 2021: Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO2 emissions in 2021”, 2021.
- [26] UNEP-IPCC, “climate change 2021: The Physical Science Basis”, 2021.
- [27] Kober, T., Schiffer, H., Densing, M., Panos, E., “Global energy perspectives to 2060–WEC's World Energy Scenarios 2019”, *Energy Strategy Reviews*, Vol. 31, 2020, pp. 100523.
- [28] Shell, “The energy transformation scenarios”, Londres, 2021.
- [29] Shell, “The energy transformation scenarios: an overview”, Londres, 2021.
- [30] WWF, “Sintiendo el calor: El destino de la naturaleza más allá de los 1.5°C de calentamiento global”, UK, 2021.
- [31] WBG, “Plan de acción sobre el cambio climático 2021-2025”, Washington DC, 2021.
- [32] OECD, “25 acciones sobre el clima”, 2021, <https://www.oecd.org/stories/clima-25-acciones/>, (Accesado en octubre 17/2021).
- [33] IRENA, “World Energy Transitions Outlook: 1.5°C Pathway”, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2021.
- [34] Newell, R., Raimi, D., Villanueva, S., Prest, B., “Global Energy Outlook 2021: Pathways from Paris”, 2021.
- [35] Fu, F., Alharthi, M., Bhatti, Z., Sun, L., Rasul, F., Hanif, I., Iqbal, W., “The dynamic role of energy security, energy equity and environmental sustainability in the dilemma of emission reduction and economic growth”, *Journal of Environmental Management*, Vol. 280, 2021, pp.111828.
- [36] Pielke, R., Ritchie, J., “Distorting the view of our climate future: The misuse and abuse of climate pathways and scenarios”, *Energy Research & Social Science*, Vol. 72, 2021, pp. 101890.
- [37] UNCTAD, “Informe sobre el comercio y desarrollo del 2021”, 2021, <https://unctad.org/es/press-material/informe-sobre-el-comercio-y-el-desarrollo-2021-de-la-unctad-de-la-recuperacion-la> , (Accesado en octubre 17/2021).

- [38] University of Oxford, "Coronavirus (COVID-19) Vaccinations", <https://ourworldindata.org/covid-vaccinations>. (Accesado en octubre 17/2021).
- [39] Brandon, Z. Kurban, Z., "Clean energy and the hydrogen economy", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 375, No. 2098, 2017, pp. 20160400.
- [40] Ho, J., Saw, E., Lu, L., Liu, J., "Technological barriers and research trends in fuel cell technologies: A citation network analysis", *Technological Forecasting and Social Change*, Vol. 82, 2014, pp. 66-79.
- [41] M. Sedighzadeh, M. Rezaei y V. Najmi, "A Predictive control based on Neural Network for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 5, 2011, pp. 395-399.
- [42] Tarkowski, R., "Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 105, 2019, pp. 86-94.
- [43] Al-Breiki, M., Bicer, Y., "Investigating the technical feasibility of various energy carriers for alternative and sustainable overseas energy transport scenarios", *Energy Conversion and Management*, Vol. 209, 2020, pp. 112652.
- [44] Oliveira, A., Beswick, R, Yan, Y., "A green hydrogen economy for a renewable energy society", *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 33, 2021, pp. 100701.
- [45] Lau, H., "The Color of Energy: The Competition to be the Energy of the Future", *International Petroleum Technology Conference, OnePetro*, 2021.
- [46] S. Hassan y P. Haddawy, "Analyzing knowledge flows of scientific literature through semantic links: a case study in the field of energy", *Scientometrics*, Vol. 103, No. 1, 2015, pp. 33-46.
- [47] Y. Wang, K. Chen, J. Mishler, S. Cho y X. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research", *Applied energy*, Vol 88, No. 4, 2011, pp. 981-1007.
- [48] U. Lucia, "Overview on fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 30, 2014, pp. 164-169.
- [49] D. Niakolas, M. Daletou, S. Neophytides y C. Vayenas, "Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of "clean" energy", *Ambio*, Vol. 45, No. 1, 2016, pp. 32-37.
- [50] S. Mekhilef, R. Saidur y A. Safari, "Comparative study of different fuel cell technologies" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16.1, 2012, pp. 981-989.
- [51] O. Sharaf, y M. Orhan, "Overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications", *Renewable and sustainable energy reviews*, 32, 2014, pp. 810-853.
- [52] F. Rodriguez, O. Solorza, E. Hernández, "Celdas de combustible" Canadá 2010.
- [53] S. Munjewar, S. Thombre, y R. Mallick, "A comprehensive review on recent material development of passive direct methanol fuel cell", *Ionics*, 2017, pp. 1-18.
- [54] J. Ho, E. Saw, L. Lu y J. Liu, "Technological barriers and research trends in fuel cell technologies: A citation network analysis", *Technological Forecasting and Social Change*, Vol. 82, 2014, pp. 66-79.
- [55] M. Rubio, "Modelado dinámico de pilas de combustible en el contexto del control automático", tesis doctoral, Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2008.
- [56] L. Tipán, "Diseño y construcción de un prototipo de celda de combustible", tesis de maestría, Escuela Politécnica Nacional, 2015.
- [57] S. Berthon-Fabry, L. Dubau, Y. Ahmad, K. Guerin y M. Chatenet, "First Insight into Fluorinated Pt/Carbon Aerogels as More Corrosion-Resistant Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes", *Electrocatalysis*, Vol. 6, No. 6, 2015, pp. 521-533.
- [58] G. Gerasimov, "Nanomaterials in Proton Exchange Fuel Cells", *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol. 88, No. 6, 2015, pp. 1554-1568.
- [59] S. Suthanthiraraj y M. Johnsi, "Nanocomposite polymer electrolytes", *Ionics*, 2016, pp. 1-12.
- [60] K. Ngai, S. Ramesh y K. Ramesh, "A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications", *Ionics*, Vol. 22, No. 8, 2016, pp. 1259-1279.
- [61] A. Uzunoglu, A. Ahsen, F. Dundar, A. Ata, O. Ozturk, "Structural, electronic, and electrochemical analyses of sputter-coated Pt and Pt-Co/GCE electrodes with ultra-low metal loadings for PEM fuel cell applications", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 47, No. 2, 2017, pp. 139-155.
- [62] G. Inzelt, "Recent advances in the field of conducting polymers", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, pp. 1-11.
- [63] V. Emets, I. Ponomarev, V. Grinberg, N. Mayorova, M. Zharinova, Y. Volkova y I. Ponomarev, "Development of hydrogen-air fuel cells with membranes based on sulfonated polyheteroarylenes", *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 53, No. 1, 2017, pp. 86-91.
- [64] Q. Zhao, H. Yu, W. Zhang, F. Kabutey, J. Jiang, Y. Zhang y J. Ding, "Microbial fuel cell with high content solid wastes as substrates: a review", *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, Vol. 11, No. 2, 2017, pp. 1-17.
- [65] Z. Wu, Y. Zhou, G. Lin, S. Wang y S. Hu, "An improved model for predicting electrical contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 182, No. 1, 2008, pp. 265-269.
- [66] X. Lai, L. Peng y J. Ni, "A mechanical-electrical finite element method model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 182, No. 1, 2008, pp. 153-159.
- [67] G. Allaire, O. Bernard, J. Dufrêche y A. Mikelić, "Ion transport through deformable porous media: derivation of the macroscopic equations using upscaling", *Computational and Applied Mathematics*, Vol. 36, No. 3, 2017, pp. 1431-1462.

- [68] H. Wang, G. Zhang, X. Li, X. Zhuang y B. Cheng, "Preparation and characterization of proton exchange membranes with through-membrane proton conducting channels", *Ionics*, 2017, pp. 1-8.
- [69] Prakash, M., Subramanian, V., "Ab initio and density functional theory (DFT) studies on triflic acid with water and protonated water clusters", *Journal of molecular modeling*, Vol. 22, No. 12, 2016, pp. 293.
- [70] Kim, E.-Y.; Yim, S.-D.; Bae, B.; Yang, T.-H.; Park, S.-H.; Choi, H.-S. Study of a highly durable low-humidification membrane electrode assembly using crosslinked polyvinyl alcohol for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Solid State Electrochem.* 2016, 20, 1723–1730, doi:10.1007/s10008-016-3179-6.
- [71] A. Rubio, W. Agila, "Dynamic Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Critical Review and a Novel Model", *IEEE, International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, Brasov Rumania, November 2019, pp. 353-358.
- [72] C. Ziogou, "Modeling, optimization and control of an integrated PEM fuel cell system", *Doctoral dissertation, University of Western Macedonia Greece*, 2013.
- [73] S. Yerramalla, A. Davari, A. Feliachi y T. Biswas, "Modeling and simulation of the dynamic behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell", *Journal of power sources*, Vol. 124, No. 1, 2003, pp. 104-113.
- [74] C. Ziogou, S. Papadopoulou, M. Georgiadis y S. Voutetakis, "On-line Nonlinear Model Predictive Control of a PEM fuel Cell System", *Journal of Process Control*, Vol. 23, 2013, pp. 483-492.
- [75] C. Ziogou, S. Voutetakis, S. Papadopoulou y M. Georgiadis, "Modeling, simulation and experimental validation of a PEM fuel cell system", *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 35, 2011, pp. 1886-1900.
- [76] E. Lechartier, R. Gouriveau, M. Pera, D. Hissel y N. Zerhouni, "Towards an Ageing Model of a PEMFC for Prognostics Purpose", *International Discussion on Hydrogen Energy and Application, IDHEA'2014*, 2014, France, pp. 1-7.
- [77] H. Meng y C. Wang, "Large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells by parallel computing", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 59, 2004, pp. 3331–3343.
- [78] J. Jung, S. Ahmed y P. Enjeti, "PEM Fuel Cell Stack Model Development for Real-Time Simulation Applications", *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Vol. 58, No. 9, 2011, pp. 4217
- [79] M. Nabag, A. Fardoun, H. Hejase y A. Al-Marzouqi, "Review of Dynamic Electric Circuit Models for PEM Fuel Cells", *Proceedings of the Third International Conference on Renewable Energy: Generation and Applications (ICREGA 2014)*, 2014
- [80] A. López, "Estudio eléctrico de pilas de combustible tipo PEM", *proyecto de fin de grado, Escuela Técnica Superior de Ingeniería ICAI*, 2015.
- [81] K. Darowicki y L. Gawel, "Impedance Measurement and Selection of Electrochemical Equivalent Circuit of a Working PEM Fuel Cell Cathode", *Electrocatalysis*, Vol. 8, No. 3, 2017, pp. 235-244.
- [82] P. Noiying, M. Hinaje, P. Thounthong, S. Raël y B. Davata, "Using electrical analogy to describe mass and charge transport in PEM fuel cell", *Renewable Energy*, Vol.44, 2012, pp. 128-140.
- [83] M. Hinaje, S. Raël, P. Noiying, D. Nguyen y B. Davata, "An Equivalent Electrical Circuit Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Based on Mathematical Modelling", *Energies*, Vol. 5, 2012, pp. 2724-2744.
- [84] D. Genevey, M. von Spakovsky, M. Ellis, D. Nelson, B. Olsommer, F. Topin y N. Siegel, "Transient model of heat, mass, and charge transfer as well as electrochemistry in the cathode catalyst layer of a PEMFC", *tesis de maestria, Instituto y Universidad Estatal de Virginia*, 2002.
- [85] G. Song y H. Meng, "Numerical modeling and simulation of PEM fuel cells: Progress and perspective", *Acta Mechanica Sinica*, Vol. 29, No. 3, 2013, pp. 318-334.
- [86] D. McKay, W. Ott y A. Stefanopoulou, "Modeling, parameter identification, and validation of reactant and water dynamics for a fuel cell stack", *Florida*, 2005.
- [87] M. González, "Estudio de las ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck y algunas de sus aplicaciones", *tesis de maestría en matemáticas aplicadas, Universidad Autónoma Metropolitana, México*, 2011.
- [88] R. Hanke-Rauschenbach, M. Mangold y K. Sundmacher, "Nonlinear dynamics of fuel cells: a review", *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 1-2, 2011, pp. 23-52.
- [89] L. Degliuomini, S. Biset, D. Feroldi y M. Basualdo, "Mathematical Model Implementation for Simulation Purposes". In *PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems*, Springer, London, 2012, pp. 329-360.
- [90] M. Sulaiman, "Modeling and simulation of proton exchange membrane fuel cells (pemfc) by matlab software", *reporte, Universidad tecnológica de Malaysia*, 2015.
- [91] . Saleh, A. Rashid, H. Zhang, "Simplified mathematical model of proton exchange membrane fuel cell based on horizon fuel cell stack", *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, Vol. 4, No. 4, 2016, pp. 668-679.
- [92] Z. Abdin, C. Webb y E. Gray, "PEM fuel cell model and simulation in Matlab–Simulink based on physical parameters", *Energy*, Vol. 116, 2016, pp. 1131-1144.
- [93] M. Azri, A. Mubin, Z. Ibrahim, N. Rahim y S. Raihan, "Mathematical modelling for proton exchange membrane fuel cell (pemfc)", *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*, Vol. 86, No. 3, 2016, pp. 409-419.
- [94] I. Khazae y H. Sabadbafan, "Numerical study of changing the geometry of the flow field of a PEM fuel cell", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, No. 5, 2016, pp. 993-1003.
- [95] A. Crăciunescu, C. Popescu, M. Popescu, L. Pătularu y M. Predescu, "Design and Analysis of Experiments for a PEM Fuel Cell Mathematical Modelling", In *International Conference on Renewable Energies and Power Quality*, 2015, pp. 2172-038.

- [96] S. Cheng, J. Liu, "Nonlinear modeling and identification of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)", *international journal of hydrogen energy* No. 40, 2015, pp. 9452-9461.
- [97] C. Kui, S. Laghrouche, A. Djerdir, "Proton Exchange Membrane Fuel Cell Degradation and Remaining Useful Life Prediction based on Artificial Neural Network", 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), IEEE, 2018, pp. 407-411.
- [98] A. Shokuhi-Rad, M. Naghash-Zadegan, N. Nariman-Zadeh, A. Jamali, y A. Hajilu, "Non-linear Predictive Control with Multi Design Variables for PEM-FC", *International Conference on Mechanical, Automotive and Materials Engineering (ICMAME'2012)*, 2012, pp. 198-202.
- [99] M. Kamal y D. Yu, "Fault detection and isolation for PEM fuel cell stack with independent RBF model", *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 28, 2014, pp. 52-63.
- [100] L. Maia y R. de Sousa, "Three-dimensional CFD modeling of direct ethanol fuel cells: evaluation of anodic flow field structures", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 47, No. 1, 2017, pp. 25-37.
- [101] M. Lindstrom y B. Wetton, "A comparison of Fick and Maxwell–Stefan diffusion formulations in PEMFC gas diffusion layers", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 53, No. 1, 2017, pp. 205-212.
- [102] P. Suresh y S. Jayanti, "Peclet number analysis of cross-flow in porous gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 23, No. 20, 2016, pp. 20120-20130.
- [103] R. Rashapov y J. Gostick, "In-plane effective diffusivity in PEMFC gas diffusion layers", *Transport in Porous Media*, Vol. 115, No. 3, 2016, pp. 411-433.
- [104] S. Hasmady y K. Fushinobu, "Inclusion of surface heterogeneity in bridging PEM fuel cell electrode contamination kinetics and transport via a competitive Langmuir-Freundlich isotherm", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 18, No. 12, 2014, pp. 3387-3405.
- [105] V. Krastev, G. Falcucci, E. Jannelli, M. Minutillo y R. Cozzolino, "3D CFD modeling and experimental characterization of HT PEM fuel cells at different anode gas compositions", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 36, 2014, pp. 21663-21672.
- [106] G. Molaeimanesh y M. Akbari, "A pore-scale model for the cathode electrode of a proton exchange membrane fuel cell by lattice Boltzmann method", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 32, No. 3, 2015, pp. 397-405.
- [107] T. Gücin, L. Ovacık, "An impedance analyzer application using cross-correlation method", *ICRERA, 2016 IEEE*, pp. 265-269.
- [108] I. San Martín, A. Ursúa y P. Sanchis, "Modelling of PEM Fuel Cell Performance: Steady-State and Dynamic Experimental Validation", *Energies*, Vol. 7, 2014, pp. 670-700.
- [109] A. Xu, W. Shyy y T. Zhao, "Lattice Boltzmann modeling of transport phenomena in fuel cells and flow batteries", *Acta Mechanica Sinica*, 2017, pp. 1-20.
- [110] N. Lee, Y. Kim, M. Kim, M. Kim, "Numerical analysis on the effect of voltage change on removing condensed water inside the GDL of a PEM fuel cell", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 30, No. 9, 2016, pp. 4383-4390.
- [111] Y. Kim, D. Kim, I. Kong, M. Kim y M. Kim, "Local electrochemical characteristics at various operating pressure and temperature values using a segmented polymer electrolyte membrane fuel cell", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 30, No. 9, 2016, pp. 4391-4396.
- [112] Jarauta, A.; Ryzhakov, P.; Secanell, M.; Waghmare, P.R.; Pons-Prats, J. Numerical study of droplet dynamics in a polymer electrolyte fuel cell gas channel using an embedded Eulerian-Lagrangian approach. *J. Power Sources* 2016, 323, 201–212, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.05.030.
- [113] G. Benetti, P. Barbieri, E. Mathias, J. Bottim, M. Klein, M. Forte y P. Belchor, "Comparative of heat transfer performance between a parallel serpentine-baffle flow field plate and a parallel flow field plate design in a direct ethanol proton exchange membrane fuel cell", No. 13, 2015.
- [114] Y. Qin, X. Li, K. Jiao, Q. Du y Y. Yin "Effective removal and transport of water in a PEM fuel cell flow channel having a hydrophilic plate", *Applied Energy*, Vol. 113, 2014, pp. 116-126.
- [115] F. Tiss, R. Chouikh y A. Guizani, "Dynamic modeling of a PEM fuel cell with temperature effects", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 20, 2013, pp. 8532-8541.
- [116] S. Shakhshir, "Surface Wettability Impact on Water Management in PEM Fuel Cell", tesis doctoral, Universidad de Waterloo, 2012.
- [117] Z. Wan, H. Chang, S. Shu, S., Y. Wang y H. Tang, "A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells", *Energies*, Vol. 7, No. 5, 2014, pp. 3179-3203.
- [118] Y. Wang, P. Mukherjee, J. Mishler, R. Mukundan, R. Borup, "Cold start of polymer electrolyte fuel cells: Three-stage startup characterization", *Electrochimica Acta*, Vol. 8, No. 55, 2010, pp. 2636-2644.
- [119] K. Jiao, K., X. Li, "Three-dimensional multiphase modeling of cold start processes in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 27, No. 54, 2009, pp. 6876-6891.
- [120] A. Andronie, I. Stamatina, V. Girleanu, V. Ionescu, N. Buzbuchi, "Simplified Mathematical Model for Polarization Curve Validation and Experimental Performance Evaluation of a PEM Fuel Cell System", *Procedia Manufacturing*, Vol. 32, 2019, pp. 810-819.
- [121] D. Omeiri, A. Laouar, "Three dimensional simulations of transport phenomena in a single-phase isothermal proton exchange membrane fuel cell", *Procedia computer science* Vol. 130, 2018, pp. 736-743.
- [122] E. Balogun, "Comparative analysis of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells", doctoral thesis, University of Cape Town, Sudáfrica, 2018.

- [123] J. Kracher, "Experimental Analysis of Transient Water Fluxes in PEM Fuel Cells", Msc Thesis, University of Alberta, Canadá, 2018.
- [124] W. Yan, H. Li, W. Weng, "Transient mass transport and cell performance of a PEM fuel cell", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 107, 2017, pp. 646-656.
- [125] Ferreira, R., Falcão, D., Oliveira, V., Pinto, A., "1D+ 3D two-phase flow numerical model of a proton exchange membrane fuel cell", *Applied Energy*, Vol. 203, 2017, pp. 474-495.
- [126] A. Goshtasbi, B. Pence, T. Ersala, "Computationally Efficient Pseudo-2D Non-Isothermal Modeling of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with Two-Phase Phenomena", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, No. 13, 2016, pp. F1412-F1432.
- [127] A. Headley, "Dynamic modeling and analysis of proton exchange membrane fuel cells for control design", Doctoral thesis, 2016.
- [128] F. Bouras, F. Khaldi, M. Attia, S. Abbas y M. Ferhat, "Computational parametric analysis of fuel cells: Application to PEMFC and SOFC", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 89, No. 6, 2016, pp. 980-987.
- [129] A. Alshorman, "Characteristic Study of Bio-Membrane PEM Fuel Cell for Performance Upgrading", *Procedia Computer Science*, No. 83, 2016, pp. 839 – 846.
- [130] S. Rezazadeh y N. Ahmadi, "Numerical investigation of gas channel shape effect on proton exchange membrane fuel cell performance", *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Vol. 37, No. 3, 2015, pp. 789-802.
- [131] J. Santis y H. Serna, "Diseño y simulación de una pila de celda de combustible de tipo membrana intercambiadora de protones", proyecto de grado, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, 2014.
- [132] M. Dehsara y M. Kermani, "Proton exchange membrane fuel cells performance enhancement using bipolar channel indentation", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 28, No. 1, 2014, pp. 365-376.
- [133] W. Agila, G. Rubio, L. Miranda, L. Vázquez, "Qualitative Model of Control in the Pressure Stabilization of PEM Fuel Cell", 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Paris France, 2018, pp. 1221-1226.
- [134] W. Agila, R. Cajo, D. Plaza, "Experts agents in PEM fuel cell control", ICRERA, IEEE, 2015 pp. 896-900.
- [135] A. Franco, "Optimum design of bipolar plates for separate air flow cooling system of PEM fuel cells stacks", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 51, No. 12, 2015, pp. 1691-1703.
- [136] M. Iijima, T. Yachi, "Analysis of fuel supply in zigzag-type DMFC with channels by three-dimensional simulation", ICRERA, 2015 IEEE, pp. 317-321.
- [137] C. Carral y P. Mele, "A numerical analysis of PEMFC stack assembly through a 3D finite element model", *international journal of hydrogen energy*, Vol. 39, No. 9, 2014, pp. 4516-4530.
- [138] P. Gómez, "Solución de la ecuación de Stokes usando elementos finitos cuadriláteros", universidad EAFIT, Vol.46 No. 160, 2010, pp. 90-102.
- [139] S. Restrepo, "Solución de la ecuación de Navier-Stokes por diferencias finitas", 2010.
- [140] S. Costarelli, "Resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes utilizando CUDA", tesina de ingeniería informática, Universidad Nacional del litoral, 2011.
- [141] A. Cavada, "Resolución numérica de las ecuaciones de Navier-Stokes", trabajo de fin de grado en física, Universidad de Cantabria, 2015.
- [142] D. Rodríguez, R. Martínez, L. Rendón, "Solución de la ecuación de Laplace para flujos potenciales", *revista colombiana de física*, 43(2), 2011.
- [143] D. Torres, "Diseño y análisis aerodinámico de sistema de propulsión mediante vela rígida", tesis de ingeniero naval, Universidad Austral de Chile, 2013.
- [144] R. O'hayre, S. Cha, W. Colella y F. Prinz, "Fuel cell fundamentals", 2a ed., USA: Wiley, 2009, pp. 177-182
- [145] S. Um, S., C. Wang y K. Chen, "Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells", 2000, *Journal of the Electrochemical society*, Vol. 147, No. 1), 2000, pp. 4485-4493.
- [146] T. Berning y N. Djilali, "A 3D multiphase multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell", *J. Electrochem. Soc.* 150, 2003, pp. A1589–A1598.
- [147] Y. Hao, "Numerical study of single-chamber solid oxide fuel cells", tesis doctoral, California Institute of Technology, 2007.
- [148] M. Younis, N. Rahim y S. Mekhilef, "Dynamic and control of fuel cell system", In *Industrial Electronics and Applications, ICIEA. 3rd IEEE Conference*, 2008, pp. 2063-2067.
- [149] K. Promislow y B. Wetton, "PEM fuel cells: a mathematical overview", *SIAM Journal on Applied Mathematics*, Vol. 70, No. 2, 2009, pp. 369-409.
- [150] M. Youssef, K. Nadi y M. Khalil, "Lumped model for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 5, No. 2, 2010, pp. 267-277.
- [151] N. Ahmadi, A. Dadvand, S. Rezazadeh, I. Mirzaee, I., "Analysis of the operating pressure and GDL geometrical configuration effect on PEM fuel cell performance", *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Vol. 38, No. 8, 2016, pp. 2311-2325.
- [152] J. Morales, C. Astorga, J. Reyes, U. Cano y P. Cruz, "Application of a nonlinear observer for estimation of variables in a PEM fuel cell system", *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Vol. 39, No. 4, 2017, pp. 1323-1332.

- [153] S. Baek, D. Jeon, J. Nam y C. Kim, "Pressure drop and flow distribution characteristics of single and parallel serpentine flow fields for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of mechanical science and technology*, Vol. 26, No. 9, 2012, pp. 2995-3006.
- [154] T. Chen, S. Gong y Y. Xiao, "Investigation of bifurcation structure flow field for bipolar plates in PEMFC", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 49, No. 2, 2013, pp. 147-153.
- [155] W. Jang, J. Choi, Y. Seo y B. Kim, "Effect of cathode flow field configuration on air-breathing proton exchange membrane fuel cell", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 16, No. 6, 2015, pp. 1129-1134.
- [156] P. Barbieri, G. Benetti, E. Mathias, M. Klein, J. Bottin, M. Forte y P. Belchor, "Use of fractals to improve a proton exchange membrane fuel cell performance", No. 13, 2015.
- [157] V. Meidanshahi y G. Karimi, "Dynamic modeling, optimization and control of power density in a PEM fuel cell", *Applied Energy*, 93, 2012, pp. 98-105.
- [158] A. Kadjo, S. Martemianov y J. Chabriet, "Estimation of MEA parameters and prediction of PEM fuel cells electrical performances using numerical modelling", *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 49, No. 4, 2013, pp. 313-323.
- [159] P. Karthikeyan, M. Muthukumar, S. Shanmugam, P. Kumar, S. Murali y A. Kumar, A., "Optimization of Operating and Design Parameters on Proton Exchange Membrane Fuel Cell by using Taguchi method", *Procedia Engineering*, Vol. 64, 2013, pp. 409-418.
- [160] H. Liu, P. Li, A. Hartz y K. Wang, "Effects of geometry/dimensions of gas flow channels and operating conditions on high-temperature PEM fuel cells", *International journal of energy and environmental engineering*, Vol. 6, No. 1, 2015, pp. 75-89.
- [161] D. Xuan, Z. Li, J. Kim y Y. Kim, "Optimal operating points of PEM fuel cell model with RSM", *Journal of mechanical science and technology*, Vol. 23, No. 3, 2009, pp. 717-728.
- [162] S. Ang, E. Fraga, N. Brandon, N. Samsatli y D. Brett, "Fuel cell systems optimization—Methods and strategies", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 22, 2011, pp. 14678-14703.
- [163] H. Liu, P. Li, K. Wang, "Optimization of PEM fuel cell flow channel dimensions—Mathematic modeling analysis and experimental verification", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No.23, 2013, pp. 9835-9846.
- [164] M. Shahiri, A. Ranjbar, M. Karami y R. Ghaderi, "Robust control of nonlinear PEMFC against uncertainty using fractional complex order control", *Nonlinear Dynamics*, Vol. 80, No. 4, 2015, pp. 1785-1800.
- [165] G. Rigatos, P. Siano, P. Wira y J. Liu, "A nonlinear H-infinity approach to optimal control of PEM fuel cells", *Intelligent Industrial Systems*, Vol. 3, No. 1, 2017, pp. 43-58.
- [166] A. Tugirumubano, H. Shin, S. Go, M. Lee, L. Kwac y H. Kim, "Electrochemical performance analysis of a PEM water electrolysis with cathode feed mode based on flow passage shape of titanium plates", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 17, No. 8, 2016, pp. 1073-1078.
- [167] M. Secanell, J. Wishart y P. Dobson, "Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems: a review", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 8, 2011, pp. 3690-3704.
- [168] G. Rubio, "Modelo de la trayectoria óptima de la respuesta eléctrica de la celda de combustible tipo PEM utilizando técnicas de redes neurales", propuesta de tesis doctoral, Universidad de Uncuyo, 2016.
- [169] P. Li, J. Ki y H. Liu, "Analysis and optimization of current collecting systems in PEM fuel cells", *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, Vol. 3, No. 1, 2012, pp. 2.
- [170] G. Palumbo y A. Piccininni, "Numerical—experimental investigations on the manufacturing of an aluminium bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells by warm hydroforming", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 69, No. 1-4, 2013, pp. 731-742.
- [171] R. Taherian, "A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection", *Journal of power sources*, Vol. 265, 2014, pp. 370-390.
- [172] R. Dawson, A. Patel, A. Rennie y S. White, "An investigation into the use of additive manufacture for the production of metallic bipolar plates for polymer electrolyte fuel cell stacks", *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 45, No. 7, 2015, pp. 637-645.
- [173] M. Molina, "Evaluación de los Materiales para la Construcción de una Celda de Combustible de Intercambio Protónico", tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2012.
- [174] W. Park, C. Jin y C. Kang, "Improving channel depth of stainless steel bipolar plate in fuel cell using process parameters of stamping", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 87, No. 5-8, 2016, pp. 1677-1684.
- [175] N. Mohammadtabar, M. Bakhshi-Jooybari, S. Hosseiniyapour y A. Gorji, "Feasibility study of a double-step hydroforming process for fabrication of fuel cell bipolar plates with slotted interdigitated serpentine flow field", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 85, No. 1-4, 2016, pp. 765-777.
- [176] G. Liu, Y. Zhang, Y. Deng, H. Wei, C. Zhou, J. Liu y H. Luo, "The tool design and experiments on pulse electrochemical machining of micro channel arrays on metallic bipolar plate using multifunctional cathode", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 89, No. 1-4, 2017, pp. 407-416.
- [177] M. Elyasi, H. Ghadikolaee y M. Hosseinzadeh, "Fabrication of metallic bipolar plates in PEM fuel cell using semi-stamp rubber forming process", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, pp. 1-12.
- [178] J. Lee, S. Kang y T. Kim, "Dynamic behavior modeling of a polymer electrolyte membrane fuel cell power generation system", *Journal of mechanical science and technology*, Vol. 26, No. 11, 2012, pp. 3733-3740.

- [179] Y. Zhang, Y. Zhang, X. Li y G. Cao, "Control design of 60 kW PEMFC generation system for residential applications", *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, Vol. 14, No. 9, 2013, pp. 679-685.
- [180] A. Tani, M. Camara, B. Dakyo y Y. Azzouz, "DC/DC and DC/AC converters control for hybrid electric vehicles energy management-ultracapacitors and fuel cell", *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, Vol. 9, 2013, pp. 686-696.
- [181] Y. Guo, H. Chen y F. Wang, "The development of a hybrid PEMFC power system", *International journal of hydrogen energy*, No. 40, 2015, pp. 4630-4640.
- [182] A. Benaissa, B. Rabhi, M. Benkhoris, y L. Zellouma, "An investigation on combined operation of five-level shunt active power filter with PEM fuel cell", *Electrical Engineering*, Vol. 99, No. 2, 2017, pp. 649-663.
- [183] F. Gonzatti, V. Kuhn, M. Miotto, F. Ferrigolo y F. Farret, "Distinct Renewable Energy Systems Maximized by P&O Algorithm", *Journal of Control, Automation and Electrical Systems*, Vol. 27, No. 3, 2016, pp. 310-316.
- [184] A. Valente, D. Iribarren y J. Dufour, "Life cycle assessment of hydrogen energy systems: a review of methodological choices", *The International Journal of Life Cycle Assessment*, Vol. 22, No. 3, 2017, pp. 346-363.
- [185] H. Tuller, "Solar to fuels conversion technologies: a perspective", *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 6, No. 1, 2017, pp. 3.
- [186] Shin, S., Kim, A., Um, S., "Nano-structural analysis of effective transport paths in fuel-cell catalyst layers by using stochastic material network methods", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 68, No. 4, 2016, pp. 533-544.
- [187] R. Petrone, Z. Zheng, D. Hissel, M. Péra, C. Pianese, M. Sorrentino y N. Yousfi-Steiner, "A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 17, 2013, pp. 7077-7091.
- [188] Z. Zheng, R. Petrone, M. Péra, D. Hissel, B. Becherif, C. Pianese, C. y M. Sorrentino, "A review on non-model based diagnosis methodologies for PEM fuel cell stacks and systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 8914-8926.
- [189] C. Cadet, S. Jemei, F. Druart y D. Hissel, "Diagnostic tools for PEMFCs: from conception to implementation", *international journal of hydrogen energy*, Vol. 39, 2014, pp. 10613-10626
- [190] M. Le Ny, O. Chadebec, G. Cauffet, S. Rosini y Y. Bultel, "PEMFC stack diagnosis based on external magnetic field measurements", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 45, No. 7, 2015, pp. 667-677, doi:10.1007/s10800-015-0844-x.
- [191] B. Wu, M. Parkes, L. Benedetti, A. Marquis, G. Offer y N. Brandon, "Real-time monitoring of proton exchange membrane fuel cell stack failure", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 46, No. 11, 2016, pp. 1157-1162.
- [192] Sinha, V.; Mondal, S. Recent development on performance modelling and fault diagnosis of fuel cell systems. *Int. J. Dyn. Control*. 2017, 6, 511–528, doi:10.1007/s40435-017-0328-4.
- [193] M. Rubio, K. Bethune, A. Urquia y J. St-Pierre, "Proton exchange membrane fuel cell failure mode early diagnosis with wavelet analysis of electrochemical noise", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 33, 2016, pp. 14991-15001.
- [194] B. Abderezak, "Modeling Charge Transfer in a PEM Fuel Cell Using Solar Hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2013, pp. 1-11.
- [195] I. Khazaei, "Improvement the equation of polarization curve of a proton exchange membrane fuel cell at different channel geometry", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 51, No.12, 2015, pp. 1681-1689.
- [196] JHA, M., Bressel, M., Ould-Bouamama, B., Dauphin-Tanguy, G., Hilairret, M., Hissel, D., "Particle Filter Based Prognostics of PEM Fuel Cell Under Constant Load", *IJRER*, Vol. 6, No. 2, 2016, 644-657.
- [197] A. Verma, R. Pitchumani, "Effects of operating parameters on the transient response of proton exchange membrane fuel cells subject to load changes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 33, 2014, pp. 19024-19038.
- [198] J. Keith, "Finite Difference Method for Flow in a Fuel Cell Bipolar Plate, module course fluid mechanics, Michigan Technological University, 2014.
- [199] P. Sun, "Efficient numerical methods for an anisotropic, nonisothermal, two-phase transport model of proton exchange membrane fuel cell", *Acta applicandae mathematicae*, Vol. 118, No. 1, 2012, pp. 251-279.
- [200] X. Wang, G. Lu, Y. Duan y D. Lee, "Numerical analysis on performances of polymer electrolyte membrane fuel cells with various cathode flow channel geometries", 2012, *International journal of hydrogen energy*, Vol. 37 No. 20, 2012, pp. 15778-15786.
- [201] H. Chiu, J. Jang, W. Yan, H. Li, y C. Liao, "A three-dimensional modeling of transport phenomena of proton exchange membrane fuel cells with various flow fields", *Applied Energy*, Vol. 96, 2012, pp. 359-370.
- [202] S. Park, J. Lee y B. Popov, "A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: materials and designs", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 7, 2012, pp. 5850-5865.
- [203] D. Orozco, "Modelamiento y simulación de la hidrodinámica de micro canales en placas bipolares para PEMFC", trabajo de investigación, Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [204] M. Wörner, "Numerical modeling of multiphase flows in microfluidics and micro process engineering: a review of methods and applications", *Microfluidics and nanofluidics*, Vol. 12, No. 6, 2012, pp. 841-886.
- [205] N. Ahmadi, S. Rezazadeh, I. Mirzaee y N. Pourmahmoud, "Three-dimensional computational fluid dynamic analysis of the conventional PEM fuel cell and investigation of prominent gas diffusion layers effect", *Journal of mechanical science and technology*, Vol. 26, No. 8, 2012, pp. 2247-2257.
- [206] V. Ionescu, "High temperature PEM fuel cell steady-state transport modeling", *Analele Universitatii "Ovidius" Constanta-Seria Chimie*, Vol. 24 No. 1, 2013, pp. 55-60.

- [207]B. Lim, E. Majlan, W. Daud, T. Husaini, M. Rosli, "Effects of flow field design on water management and reactant distribution in PEMFC: a review", *Ionics*, Vol. 22, No. 3, 2016, pp. 301-316.
- [208]H. Ruan, C. Wu, S. Liu y T. Chen, "Design and simulation of novel flow field plate geometry for proton exchange membrane fuel cells", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, No.10, 2016, pp. 2167-2176.
- [209]A. Kulikovskiy, "Quasi Three-Dimensional Modelling of the PEM Fuel Cell: Comparison of the Catalyst Layers Performance", *Fuel Cells*, Vol..1, No. 2, 2001, pp. 162-169,
- [210]C. Araujo, J. Rincón, G. Materano, y A. Colman, "Computational simulation of fluid flow by using element based finite volume method on unstructured grids", *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia*, Vol. 31, No. 1, 2008.
- [211]Ch. Wen, A. Dinh, K. Jeng, B. Tsai, "A numerical model of the cathode of a proton exchange membrane fuel cell with experimental validation", *International journal of numerical analysis and modeling*, Vol. 1, No. 2, 2010, pp. 123-146.
- [212]J. Jang, C. Cheng, W. Liao, Y. Huang y Y. Tsai, "Experimental and numerical study of proton exchange membrane fuel cell with spiral flow channels", *Applied Energy*, Vol. 99, 2012, pp. 67-79.
- [213]S. Grigoriev, A. Kalinnikov, N. Kuleshov y P. Millet, "Numerical optimization of bipolar plates and gas diffusion electrodes for PBI-based PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 20, 2013, pp. 8557-8567.
- [214]J. Wang, "Theory and practice of flow field designs for fuel cell scaling-up: a critical review", *Applied Energy*, Vol. 157, 2015, pp. 640-663.
- [215]A. Jayakumar, S. Sethu, M. Ramos, J. Robertson y A. Al-Jumaily, "A technical review on gas diffusion, mechanism and medium of PEM fuel cell", *Ionics*, Vol. 21, No. 1, 2015, pp. 1-18.
- [216]I. Khazaei y M. Ghazikhani, "The effect of material properties on the performance of a new geometry PEM fuel cell", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 48, No. 5, 2012, pp. 799-807.
- [217]I. Khazaei y M. Ghazikhani, "Numerical simulation and experimental comparison of channel geometry on performance of a PEM fuel cell", *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2012, pp. 1-13.
- [218]I. Khazaei y M. Ghazikhani, "Three-Dimensional Modeling and Development of the New Geometry PEM Fuel Cell", *Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol. 38, No. 6, 2013, pp. 1551-1564.
- [219]I. Khazaei, "Effect of placing different obstacles in flow fields on performance of a PEM fuel cell: numerical investigation and experimental comparison", *Heat and Mass transfer*, Vol. 49, No. 9, 2013, pp. 1287-1298.
- [220]Khazaei, I. Experimental investigation and numerical comparison of the performance of a proton exchange membrane fuel cell at different channel geometry. *Heat Mass Transf.* 2015, 51, 1177–1187, doi:10.1007/s00231-014-1488-9.
- [221]L. Chen, H. Luan, Y. He y W. Tao, "Numerical investigation of liquid water transport and distribution in porous gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell using lattice Boltzmann method", *Russian journal of electrochemistry*, Vol. 48, No. 7, 2012, pp. 712-726.
- [222]Y. Kawagoe, T. Oshima, K. Tomarikawa, T. Tokumasu, T. Koido y S. Yonemura, "A study on pressure-driven gas transport in porous media: from nanoscale to microscale", *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 20, No. 12, pp. 162, 2016.
- [223]K. Suga, "Understanding and modelling turbulence over and inside porous media", *Flow, Turbulence and Combustion*, Vol. 96, No. 3, 2016, pp. 717-756.
- [224]M. Ismail, D. Ingham, K. Hughes, L. Ma y M. Pourkashanian, "Effective diffusivity of polymer electrolyte fuel cell gas diffusion layers: An overview and numerical study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, No. 34, 2015, pp. 10994-11010.
- [225]J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2a ed., England, Wiley, 2003, pp. 58-59.
- [226]C. Spiegel, "Designing & building fuel cells", USA, McGraw-Hill, 2007, pp 127-128.
- [227]F. Yaroshenko y V. Burmistrov, "Dielectric losses and proton conductivity of polyantimonic acid membranes", *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 52, No. 7, 2016, pp. 690-693.
- [228]Moshtarikah, S., Oppers, N., de Groot, M., Keurentjes, J., Schouten, J., van der Schaaf, J., "Nernst-Planck modeling of multicomponent ion transport in a Nafion membrane at high current density", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 47, No. 1, 2016, pp. 51-62.
- [229]S. Mareev, D. Butyl'skii, A. Kovalenko, N. Pis'menskaya, L. Dammak, C. Larchet y V. Nikonenko, "Inclusion of the concentration dependence of the diffusion coefficient in the sand equation", *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 52, No. 10, 2016, pp. 996-1000.
- [230]M. Porozhnyy, "Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles", *International journal of hydrogen energy*, vol. 30, pp 1-10, 2016.
- [231]A. Al-Ahmed, M. Nazal, A. Sultan, J. Adewole y S. Zaidi, "Proton conducting blend membranes: physical, morphological and electronic properties", *Polymer Bulletin*, Vol. 74, No. 4, 2017, pp. 963-975.
- [232]L. Zhang, S. Chae, Z. Hendren, J. Park y M. Wiesner, "Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 204, 2012, pp. 87-97.
- [233]S. Castañeda, "Modelamiento y análisis del transporte de iones a través de membranas de intercambio aniónico usadas en celdas de combustible", tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [234]D. Bernardi y M. Verbrugge, "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte", *AIChE Journal*, Vol 37(8), pp. 1151–1163, 1991.
- [235]M. Eikerling y A. Kornyshev, "Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 453, pp. 89–106, 1998.

- [236] H. Meng, "Numerical investigation of transient responses of a PEM fuel cell using a two-phase non-isothermal mixed-domain model", *J. Power Sources*, No. 171, 2007, pp. 738–746.
- [237] I. Hussaini, C. Wang, "Transients of water distribution and transport in PEM fuel cells", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, No. 12, 2009, pp. B1394-B1400.
- [238] L. Russell y D. Ayodeji, "Regression analysis of PEM fuel cell transient response", *J Energy Environ Eng.*, No. 7, 2016, pp. 329–341.
- [239] Y. Wang, C. Wang, "Two-phase transients of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154 no. 7, 2007, pp. B636-B643.
- [240] Y. Sun, P. Sun, B. Zheng y G. Lin, "Error analysis of finite element method for Poisson–Nernst–Planck equations", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, Vol. 301, 2016, pp. 28-43.
- [241] D. Chen, "A New Poisson–Nernst–Planck Model with Ion–Water Interactions for Charge Transport in Ion Channels", *Bulletin of mathematical biology*, Vol. 78, No. 8, 2016, pp. 1703-1726.
- [242] R. Kodým, V. Fíla, D. Šnita y K. Bouzek, "Poisson–Nernst–Planck model of multiple ion transport across an ion-selective membrane under conditions close to chlor-alkali electrolysis", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 46, No. 6, 2016, pp. 679-694.
- [243] A. Oliveira, F. Amado y R. Moura, "Steady state of ion transport in homopolar ion-exchange membrane: a theoretical study", *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Vol. 38, No. 4, 2016, pp. 1165-1170.
- [244] P. Sun y Y. Sun, "Asymptotic Analysis and Error Estimates of Mixed Finite Element Method for Brinkman Model", *Journal of Scientific Computing*, Vol. 68, No. 1, 2016, pp. 116-142.
- [245] H. Liu y Z. Wang, "An entropy satisfying discontinuous Galerkin method for nonlinear Fokker–Planck equations", *Journal of Scientific Computing*, Vol. 68, No. 3, 2016, pp. 1217-1240.
- [246] M. Li, C. Chen, Y. Hon y P. Wen, "Finite integration method for solving multi-dimensional partial differential equations", *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 39, No. 17, 2015, pp. 4979-4994.
- [247] G. Qing, Y. Fang, G. Hang y M. Chong, "Gas/Water and Heat Management of PEM-Based Fuel Cell and Electrolyzer Systems for Space Applications", *Microgravity Sci. Technol.*, 2017, NO. 29, pp. 49–63.
- [248] J. Yi, T. Nguyen, "An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 4, 1998.
- [249] K. Dannenberg, P. Ekdunge y G. Lindbergh, "Mathematical model of the PEMFC", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30, No. 12, 2000, pp. 1377-1387.
- [250] N. Djilali y D. Lu, "Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 41, No. 1, 2002, pp. 29-40.
- [251] Lee, C.; Lee, J.; Zhao, B.; Fahy, K.; LaManna, J.; Baltic, E.; Hussey, D.; Jacobson, D.; Schulz, V.; Bazylak, A. Temperature-dependent gas accumulation in polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers. *J. Power Sources* 2020, 446, 227312, doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227312.
- [252] K. Jiao, X. Lee, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol 37, 2011, pp. 221-291.
- [253] Lee, J.-B.; Oh, I.H. Electrochemical characteristics and interfacial contact resistance of multi-layered Ti/TiN coating for metallic bipolar-plate of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Met. Mater. Int.* 2014, 20, 629–639, doi:10.1007/s12540-014-4007-0.
- [254] R. Ferreira, D. Falcao, V. Oliveira, A. Pinto, "Numerical simulations of two-phase flow in proton exchange membrane fuel cells using the volume of fluid method: A review", *Journal of Power Sources*, Vol. 277, 2015, pp. 329-342.
- [255] Y. Yoon, Y. Jo y H. Kim, "Experimental investigation of liquid water droplet removal in a simulated polymer electrolyte membrane fuel cell gas channel with gas diffusion layer characteristics", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 28, No. 12, 2014, pp. 5221-5230.
- [256] Zhang, G.; Jiao, K. Multi-phase models for water and thermal management of proton exchange membrane fuel cell: A review. *J. Power Sources* 2018, 391, 120–133, doi:10.1016/j.jpowsour.2018.04.071.
- [257] C. Qin, D. Rensink, S. Fell y S. Hassanizadeh, "Two-phase flow modeling for the cathode side of a polymer electrolyte fuel cell", *Journal of power sources*, Vol. 197, 2012, pp. 136-144.
- [258] M. Sahraoui, Y. Bichioui y K. Halouani, "Three-dimensional modeling of water transport in PEMFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 20, 2013, pp. 8524-8531.
- [259] V. Aguilera, S. Mafe, J. Pellicer, "Descripción de los procesos de transporte en disoluciones de electrolitos: modelo fenomenológico basado en las ecuaciones de Nernst Planck", *Universidad de Murcia*, vol. 2, 1989.
- [260] Y. Lee, "Wettability characterization of pore networks of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 31, No. 4, 2017, pp. 1959-1968.
- [261] T. Fuller y J. Newman, "Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 140(5), 1992, pp. 1218-1225.
- [262] T. Nguyen, R. White, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 2178-2186, 1993.
- [263] A. Bakhtiar, Y. Kim, J. You, J. Yoon y K. Choi, "A model and simulation of cathode flooding and drying on unsteady proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Central South University*, 19 vol. 9, 2012, pp. 2572-2577.

- [264] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand y G. Eigenberger, "Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, 1998, pp. 213-218.
- [265] Ashrafi, M.; Shams, M.; Bozorgnezhad, A.; Ahmadi, G. Simulation and experimental validation of droplet dynamics in microchannels of PEM fuel cells. *Heat Mass Transf.* 2016, 52, 2671–2686, doi:10.1007/s00231-016-1771-z.
- [266] Al-hadeethi, O. Numerical Investigation of the Effect of Operating Temperature and Relative Humidity on the Pem Fuel Cell Performance. Ph.D. Thesis, Karabuk University, Karabuk, Turkey, 2020.
- [267] Lei, H.; Huang, H.; Li, C.; Pan, M.; Guo, X.; Chen, Y.; Liu, M.; Wang, T. Numerical simulation of water droplet transport characteristics in cathode channel of proton exchange membrane fuel cell with tapered slope structures. *Int. J. Hydrogen Energy* 2020, 45, 29331–29344, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.213.
- [268] T. Springer, T. Zawodzinski y S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model", *J. Electrochem. Soc.* 138, 1991, pp. 2334–2342.
- [269] M. Gholizadeh, M. Ghazikhani, I. Khazaei, "Experimental study of humidity changes on the performance of an elliptical single four-channel PEM fuel cell", *Heat and Mass Transfer*, Vol. 53, No. 1, 2017, pp. 233-239.
- [270] J. Baschuk y L. Xianguo, "Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding", *Journal of Power Sources*, Vol 86, pp. 191-196, 2000.
- [271] G. Maggio, V. Recupero y L. Pino, "Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach", 2001, *Journal of power sources*, Vol. 101(2), pp. 275-286.
- [272] R. Songprakorp, "Investigation of transient phenomena of proton exchange membrane fuel cells", doctoral thesis, University of Victoria, Canadá, 2008.
- [273] E. Cho, J. Ko, H. Ha, S. Hong, K. Lee, T. Lim, I. Oh, "Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperatures below 0 °C", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 12, No. 150, 2003, pp. A1667-A1670.
- [274] Q. Guo, Z. Qi, "Effect of freeze-thaw cycles on the properties and performance of membrane-electrode assemblies", *Journal of Power Sources*, Vol. 2 No. 160, 2006, pp. 1269-1274.
- [275] K. Tajiri, Y. Tabuchi, F. Kagami, S. Takahashi, K. Yoshizawa, C. Wang, "Effects of operating and design parameters on PEFC cold start", *Journal of Power Sources*, Vol.1 No. 165, 2007, pp. 279-286.
- [276] S. Ge, C. Wang, "Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell", *Electrochimica Acta*, 2007, Vol.14, No. 52, pp. 4825-4835.
- [277] W. Kurz, J. Fisher "Fundamentals of solidification", Aedermannsdorf Trans, Tech Publications, 4ta. Edición, 1998.
- [278] M. Sundaresan, R. Moore, "Polymer electrolyte fuel cell stack thermal model to evaluate sub-freezing startup", *Journal of Power Sources*, Vol. 2, No. 145, 2005, pp. 534-545.
- [279] M. Khandelwal, S. Lee, M. Mench, "One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack", *Journal of Power Sources*, Vol. 2, No. 172, 2007, pp. 816-830.
- [280] R. Ahluwalia, X. Wang, "Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from subfreezing temperatures", *Journal of Power Sources*, Vol. 1, No. 162, 2006, pp. 502-512.
- [281] H. Meng, "A PEM fuel cell model for cold-start simulations", *Journal of Power Sources*, Vol. 1, No. 178, 2008, pp. 141-150.
- [282] R. Banerjee, S. Kandlikar, "Two-phase flow and thermal transients in proton exchange membrane fuel cells—A critical review", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 40, No. 10, 2015, pp. 3990-4010.
- [283] F. Arama, K. Mammari, S. Laribi, A. Necaibia, T. Ghaitaoui, "Implementation of sensor based on neural networks technique to predict the PEM fuel cell hydration state", *Journal of Energy Storage*, Vol. 27, 2020, pp. 1-9.
- [284] Y. Wang, C. Wang, "Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 19, 2006, pp. 3924-3933.
- [285] S. Shimpalee, W. Lee, J. Van Zee y H. Naseri-Neshat, "Predicting the transient response of a serpentine flow-field PEMFC: I. Excess to normal fuel and air", *Journal of Power Sources*, Vol. 156, No. 4, pp. 355-368, 2006.
- [286] Y. Wang, C. Wang, "Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 6, 2005, pp. 1307-1315.
- [287] A. Kuzov, M. Tarasevich, V. Bogdanovskaya, A. Modestov, O. Tripachev y O. Korchagin, "Degradation processes in hydrogen-air fuel cell as a function of the operating conditions and composition of membrane-electrode assemblies", *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 52, No. 7, 2016, pp. 705-715.
- [288] F. Gao, M. Kabalo, M. Rylko, B. Blunier, A. Miraoui, "Fuel cell system", *Power Electronics for Renewable and Distributed Energy Systems 2013*, Great Britain, pp. 185-234.
- [289] M. Mortazavi, K. Tajiri, "Two-phase flow pressure drop in flow channels of proton exchange membrane fuel cells: review of experimental approaches", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 45, 2015, pp. 296-317.
- [290] S. Kim, S. Shimpalee, J. Van Zee, "The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change", *Journal of Power Sources*, Vol. 135, No. 1-2, 2004, pp. 110-121.
- [291] U. Pasaogullari, C. Wang, "Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells using fluent", *fluent users group meeting*, 2002.
- [292] M. Koz, "Numerical investigation of interfacial mass transport resistance and two-phase flow in PEM fuel cell air channels", doctoral thesis, Rochester Institute of Technology, USA, 2015.
- [293] H. Wu, "Mathematical modeling of transient transport phenomena in PEM fuel cells, PhD thesis, University of Waterloo, Canadá, 2009.

- [294]X. Ye, C. Wang, "Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-Electrode Assemblies I. Membranes", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 7, 2007, B676-B682.
- [295]Z. Niu, R. Wang, K. Jiao, Q. Du, Y. Yin, "Direct numerical simulation of low Reynolds number turbulent air-water transport in fuel cell flow channel", *Science Bulletin*, 62, 2017, pp. 31-39.
- [296]H. Yu, C. Ziegler, "Transient behavior of a proton exchange membrane fuel cell under dry operation", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 3, 2006, pp. A570-A575.
- [297]D. Natarajan, T. Van Nguyen, "A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors", *J Electrochem Society*, Vol. 148, No. 12, 2001, pp. A1324-1325.
- [298]A. Raj A. Gomez, A. Sasmito, T. Shamim, "Effect of operating parameters on the transient performance of a PEMFC stack with a dead-end anode", *International conference on Applied Energy*, 2013.
- [299]Luo, G.; Ma, B.; Wang, Z.; Yin, L.; Wang, Y. Model-free adaptive control for the PEMFC air supply system based on interval type-2 fuzzy logic systems. *J. Renew. Sustain. Energy* 2020, 12, 064301, doi:10.1063/5.0014788.
- [300]T. Chivengwa, "Microchannel flow fields for polymer electrolyte fuel cells", doctoral thesis, University of Cape Town, Sudáfrica, 2015.
- [301]Zhang, H.; Wang, Y.; Wang, D. Adaptive robust control of oxygen excess ratio for PEMFC system based on type-2 fuzzy logic system. *Inf. Sci.* 2020, 511, 1–17, doi:10.1016/j.ins.2019.08.005.
- [302]M. Zlobinski, "Investigation of Water and Gas Distribution in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer", Doctoral dissertation, ETH Zurich, Zurich, Switzerland, 2021.
- [303]Han, J., Yu, S., & Yi, S. (2019). Oxygen excess ratio control for proton exchange membrane fuel cell using model reference adaptive control. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18425-18437.
- [304]Deng, H., Li, Q., Cui, Y., Zhu, Y., & Chen, W. (2019). Nonlinear controller design based on cascade adaptive sliding mode control for PEM fuel cell air supply systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(35), 19357-19369.
- [305]Derbeli, M., Barambones, O., Farhat, M., Ramos-Hernanz, J. A., Sbita, L., "Robust high order sliding mode control for performance improvement of PEM fuel cell power systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45 No. 53, 2020, pp.29222-29234.
- [306]Ma, Y., Zhang, F., Gao, J., Chen, H., Shen, T. "Oxygen excess ratio control of PEM fuel cells using observer-based nonlinear triple-step controller", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45 No. 54, 2020, pp. 29705-29717.
- [307]L. Blanco, S. Botello, L. Ordoñez, S. Valdez, 2021, "Robust parameter estimation of a PEMFC via optimization based on probabilistic model building", *Mathematics and Computers in Simulation*, 2021, No. 185, pp. 218-237.
- [308]Gouda, E., Kotb, M., El-Fergany, A., "Jellyfish search algorithm for extracting unknown parameters of PEM fuel cell models: Steady-state performance and analysis", *Energy*, 2021, No. 221, pp. 119836.
- [309]Mallick, N., Mukherjee, V., "Maximum power point tracking supported proton exchange membrane fuel cell based intelligent dynamic voltage restorer", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, Vol. 45, No. 53, pp. 29271-29287.
- [310]Sundarabalan, C. K., & Selvi, K. (2017). Real coded GA optimized fuzzy logic controlled PEMFC based Dynamic Voltage Restorer for reparation of voltage disturbances in distribution system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 603-613.
- [311]M. Khan, G. Gwon, S. Jamali, Ch. Noh, N. Hong, J. Park, Ch. Kim, "Analyzing the effects of converter and DC line outages due to Distributed Voltage Control in ACMTDC Distribution Network", *IJRER*, Vol.8, No.3, 2018, pp. 1740-1748.
- [312]N. Campagna, A. Di Tommaso, F. Genduso, R. Miceli, F. Raimondi, G. Galluzzo, "Experimental characterization of a proton exchange membrane fuel-cell for hybrid electric pedal assisted cycles", *ICRERA, IEEE*, 2017, pp. 1210-1214.
- [313]K. Okajima, T. Takumi Nasu y S. Choi, "Evaluation of 1-kW Class PEM Fuel Cell Stack Under In-Situ Conditions Considering Individual Cells", *Journal of Energy and Power Engineering*, Vol. 8, 2014, pp. 1543-1551.
- [314]K. Latha, S. Vidhya, B. Umamaheswari, N. Rajalakshmi y K. Dhathathreyan, "Tuning of PEM Fuel Cell Model Parameters for Prediction of Steady State and Dynamic Performance Under Various Operating Conditions", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 2370-2386.
- [315]N. Zakzouk, A. El Dyasty, A. Ahmed, S. El Safty, "Power Flow Control of a Standalone Photovoltaic-Fuel Cell-Battery Hybrid System" 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), IEEE, 2018, pp. 431-436.
- [316]G. Rigatos, P. Siano, P. Wira y V. Loia, "A PEM fuel cells control approach based on differential flatness theory", *Intelligent Industrial Systems*, Vol. 2, No. 2, 2016, pp. 107-117. J. Sterman, "Business dynamics: systems thinking and modeling for a complex world", USA, McGraw-Hill, 2000, pp. 83-105.
- [317]T. Eguchi, D. Tashima, M. Fukuma, S. Kumagai, "Optimization of an Electrode Thickness of Flexible Supercapacitors using Activated Carbons Derived from Shochu Waste", 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), IEEE, 2018, pp. 160-163.
- [318]Gharibeh, H. F., Yazdankhah, A. S., & Azizian, M. R. (2020). Energy management of fuel cell electric vehicles based on working condition identification of energy storage systems, vehicle driving performance, and dynamic power factor. *Journal of Energy Storage*, 31, 101760.
- [319]Zhao, Z., Wang, T., Li, M., Wang, H., Wang, Y., "Optimization of fuzzy control energy management strategy for fuel cell vehicle power system using a multi-island genetic algorithm", *Energy Science & Engineering*, Vol. 4, No. 9, 2020, pp. 548-564.

- [320]W. Agila, G. Rubio, L. Miranda, D. Sanaguano, "Open Control Architecture for the Characterization and Control of the PEM Fuel Cell, ETCM, IEEE, 2019.
- [321]Hähnel, C., Aul, V., Schultze, M., Horn, J., "State estimation of exhaust valve position by Kalman Filter in PEM fuel cell systems", International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), IEEE, Palermo, Italy, 22–25 November 2015, pp. 590-595.
- [322]Li, Z., Outbib, R., Giurgea, S., & Hissel, D. (2018). Fault diagnosis for PEMFC systems in consideration of dynamic behaviors and spatial inhomogeneity. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 34(1), 3-11.
- [323]Mogorosi, K.; Oladiran, M.T.; Rakgati, E. Mathematical Modelling and Experimental Investigation of a Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Energy Power Eng.* 2020, 12, 653–670, doi:10.4236/epe.2020.1211039.
- [324]Futter, G.A.; Gazdzicki, P.; Friedrich, K.A.; Latz, A.; Jahnke, T. Physical modeling of polymer-electrolyte membrane fuel cells: Understanding water management and impedance spectra. *J. Power Sources* 2018, 391, 148–161, doi:10.1016/j.jpowsour.2018.04.070.
- [325]R. Kevin, V. Minard, V. Viswanathan, P. Majors, L. Wang, P. Rieke. "Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation", *Journal of Power Source.* 161, 2006, pp. 856 – 863, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.125.
- [326]Rubio, A.; Agila, W.; Miranda, L.; Lima, B., "Real-Time Qualitative Model for Estimate Water Content in PEM Fuel Cell", In Proceedings of the 2019 8th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Brasov, Romania, 3–6 November 2019; 2019, pp. 455–459.
- [327]L. Xu, Z. Hu, C. Fang, J. Li, P. Hong, H. Jiang, M. Ouyang, "Anode state observation of polymer electrolyte membrane fuel cell based on unscented Kalman filter and relative humidity sensor before flooding", *Renewable Energy*, Vol. 168, 2021, pp. 1294-1307, doi:10.1016/j.renene.2020.12.085.
- [328]S. Laribi, K. Mammam, Y. Sahli, K. Koussa, "Analysis and diagnosis of PEM fuel cell failure modes (flooding & drying) across the physical parameters of electrochemical impedance model: Using neural networks method", *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, Vol. 34, 2019, pp. 35-42.
- [329]Lin-Kwong-Chon, C., Grondin-Pérez, B., Kadjo, J. J. A., Damour, C., & Benne, M. (2019). A review of adaptive neural control applied to proton exchange membrane fuel cell systems. *Annual Reviews in Control*, 47, 133-154.
- [330]Mammam, K.; Saadaoui, F.; Laribi, S. Design of a PEM fuel cell model for flooding and drying diagnosis using fuzzy logic clustering. *Renew. Energy Focus* 2019, 30, 123–130, doi:10.1016/j.ref.2019.06.001.
- [331]Polak, A., Simulation of Fuzzy control of oxygen flow in PEM fuel cells. *Energies*, Vol. 13, No. 9, 2020, pp. 2372.
- [332]Yang, D.; Pan, R.; Wang, Y.; Chen, Z. Modeling and control of PEMFC air supply system based on T-S fuzzy theory and predictive control. *Energy* 2019, 188, 116078, doi:10.1016/j.energy.2019.116078.
- [333]Tang, X., Wang, C., Hu, Y., Liu, Z., Li, F., "Adaptive Fuzzy PID Based on Granular Function for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Oxygen Excess Ratio Control", *Energies*, Vol. 14, No. 4, 2021, pp. 1140.
- [334]Yuan, H., Dai, H., Wu, W., Xie, J., Shen, J., & Wei, X. (2021). A fuzzy logic PI control with feedforward compensation for hydrogen pressure in vehicular fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(7), 5714-5728.
- [335]Ye, X., Zhang, T., Chen, H., Cao, J., & Chen, J. (2019). Fuzzy control of hydrogen pressure in fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8460-8466.
- [336]AbouOmar, M. S., Zhang, H. J., & Su, Y. X. (2019). Fractional order fuzzy PID control of automotive PEM fuel cell air feed system using neural network optimization algorithm. *Energies*, 12(8), 1435.
- [337]Mammam, K.; Laribi, S. Application of Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System Techniques to Predict Water Activity in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage* 2018, 15, 041009, doi:10.1115/1.4040058.
- [338]Ou, M.; Zhang, R.; Shao, Z.; Li, B.; Yang, D.; Ming, P.; Zhang, C. A novel approach based on semi-empirical model for degradation prediction of fuel cells. *J. Power Sources* 2021, 488, 229435, doi:10.1016/j.jpowsour.2020.229435.
- [339]D. Jeon, "Effect of gas diffusion layer thickness on liquid water transport characteristics in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 475, 2020, pp. 228578, doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228578
- [340]Nguyen, T.-T.; Martin, V.; Malmquist, A.; Silva, C.A. A review on technology maturity of small scale energy storage technologies. *Renew. Energy Environ. Sustain.* 2017, 2, 36, doi:10.1051/rees/2017039.
- [341]G. Rubio, W. Agila, "A Fuzzy Model to Manage Water in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Processes*, Vol. 9, No.6, 2021, pp. 904.
- [342]A. Rubio, W. Agila, "Transient Analysis in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Critical Review and a Novel Model", IEEE, International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Brasov Rumania, November 2019, pp. 1044-1048.
- [343]M. Bunge, "Diccionario de filosofía", México, Siglo XXI, 1999, p. 196.
- [344]K. Ulrich y S. Eppinger, "Diseño y desarrollo de productos", 3a ed., México: McGraw-Hill, 2004, pp. 13-23.
- [345]J. Sterman, "Business dynamics: systems thinking and modeling for a complex world", USA, McGraw-Hill, 2000, pp. 83-105.
- [346]S. Puliafito, H. Cremades, "Modelación científica", Argentina, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Mendoza, 2007, pp. 1-26.
- [347] E. Zuazua, "Métodos numéricos de resolución de ecuaciones en derivadas parciales", España, Basque Center for Applied Mathematics, 2009.
- [348]S. Bravo, "Métodos matemáticos avanzados para científicos e ingenieros", España, Universidad de Extremadura, 2006.

- [349]ICM, "Matemáticas Básicas", Santiago de Guayaquil, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Instituto de Ciencias Matemáticas, 2010.
- [350]G. Strang, "Introduction to Linear Algebra", Wellesley-Cambridge Press, 5ta edición, 2016.
- [351]C. Padra, "Métodos Matemáticos", Universidad Nacional de Cuyo, versión preliminar, 2013.