

# Universidad de Huelva

**Departamento de Ingeniería Electrónica, de Sistemas  
Informáticos y Automática**



**Contribuciones a las Pilas de Combustible de Electrolito  
Polimérico (PEFC) de potencia media y refrigeradas por  
aire. Fundamentación teórica del proceso de fabricación  
del stack y estudio experimental del Balance de Planta**

**Memoria para optar al grado de doctora  
presentada por:**

**Ainhoa de las Heras Jiménez**

Fecha de lectura: 20 de diciembre de 2018

Bajo la dirección de los doctores:

José Manuel Andújar Márquez

Francisca Segura Manzano

**Huelva, 2018**



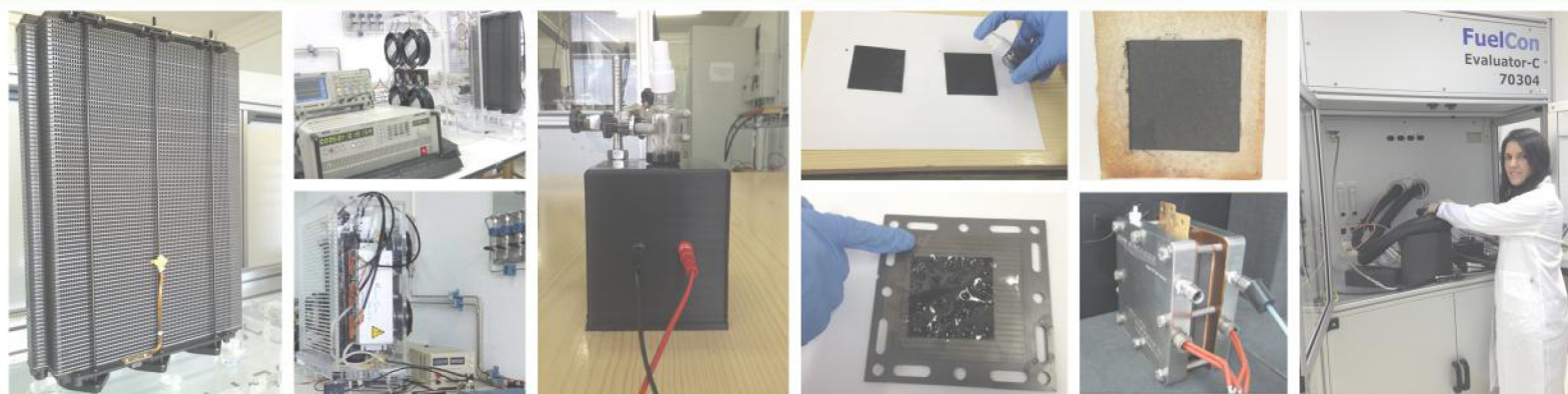
**Contribuciones a las Pilas de Combustible de Electrolito Polimérico (PEFC)  
de potencia media y refrigeradas por aire.  
Fundamentación teórica del proceso de fabricación del stack  
y estudio experimental del Balance de Planta**

---

**Contributions to medium-power air-cooled PE fuel cells.  
Theoretical foundation of the stack manufacturing process  
and experimental study of the Balance of Plant**

Programa Oficial de Doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental  
Línea de investigación en Ingeniería eléctrica, electrónica, de control y robótica

TESIS DOCTORAL  
Diciembre 2018



**Autora:** Ainhoa de las Heras Jiménez  
**Directores:** Dr. José Manuel Andújar Márquez  
Dra. Francisca Segura Manzano



**Universidad  
de Huelva**



**Contribuciones a las Pilas de Combustible de Electrolito Polimérico (PEFC)  
de potencia media y refrigeradas por aire.  
Fundamentación teórica del proceso de fabricación del stack  
y estudio experimental del Balance de Planta**

---

**Contributions to medium-power air-cooled PE fuel cells.  
Theoretical foundation of the stack manufacturing process  
and experimental study of the Balance of Plant**

Programa Oficial de Doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental  
Línea de investigación en Ingeniería eléctrica, electrónica, de control y robótica

TESIS DOCTORAL  
Diciembre 2018

**Autora:** Ainhoa de las Heras Jiménez  
**Directores:** Dr. José Manuel Andújar Márquez  
Dra. Francisca Segura Manzano



**Universidad  
de Huelva**



D. José Manuel Andújar Márquez, Catedrático de Universidad de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva,

Dña. Francisca Segura Manzano, Titular de Universidad de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva,

CERTIFICAN:

Que Dña. Ainhoa de las Heras Jiménez, Licenciada en Ingeniería Química por la Universidad de Huelva, ha realizado bajo nuestra dirección y dentro del programa de doctorado de Ciencia y Tecnología Industrial y ambiental (CyTIA) y en la línea de investigación de Ingeniería eléctrica, Electrónica, de Control y Robótica el trabajo correspondiente a su Tesis Doctoral titulada:

*Contribuciones a las Pilas de Combustible de Electrolito Polimérico (PEFC) de potencia media y refrigeradas por aire. Fundamentación teórica del proceso de fabricación del stack y estudio experimental del Balance de Planta.*

Revisado el presente trabajo, estimamos que puede ser presentado al Tribunal que ha de juzgarlo.

Y para que así conste a efectos de lo establecido Real Decreto 99/2011 y por la normativa Reguladora del título de Doctor de la Universidad de Huelva, autorizamos la presentación de este trabajo en la Universidad de Huelva.

Huelva, a 12 de Octubre de 2018

Director: Dr. José Manuel Andújar Márquez

Directora: Dra. Francisca Segura Manzano

Doctoranda: Dña. Ainhoa de las Heras Jiménez



## **Agradecimientos**

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de Tesis, José Manuel Andújar y Paqui Segura, por su búsqueda de nuevos proyectos capaces de mantener trabajos experimentales como éste, por haber confiado en mí desde el primer día y por su infinita paciencia a lo largo de estos años de trabajo.

A Fernando Isorna, Jefe del Laboratorio de Sistemas de Energía (LSE-CEDEA) del INTA, que fue la persona que me inició en el apasionante mundo de las pilas de combustible, creándome la inquietud de llevar a cabo un trabajo como éste, orientándome y ayudándome, sobre todo, en los primeros pasos, que probablemente son los más difíciles. A todos mis antiguos compañeros/as del INTA del Laboratorio de Sistemas de Energía (LSE-CEDEA), a quienes les recuerdo con un gran cariño, gracias por hacer que mi estancia allí fuera como estar en casa.

A todos los miembros del Grupo de Investigación de Control y Robótica TEP-192 de la Universidad de Huelva, que están actualmente y que han estado durante el desarrollo del trabajo, por haberme facilitado las cosas y ayudado en todo lo que he necesitado, entre ellos: Jonathan, Juanma, Matías, Diego, etc., y especialmente a Fran y Cera.

A todo el Departamento de Servicios Generales de MATSA, en el que actualmente desarrollo mi carrera profesional, por lo que me aportan cada día en mi trabajo del cual estoy aprendiendo y a la vez, disfrutando.

A mis amigos/as y compañeros/as, especialmente a Rubén, Salva, María José, Mirian, Coral, Jesús, Jenny y Pablo, por su interés en el avance de este trabajo, por sus ánimos, por su apoyo; en definitiva gracias por vuestra amistad.

Y, finalmente quiero dar las gracias a mi familia, concretamente a mis padres Cecilio y Piedad. Por estar siempre a mi lado, por ser mis pilares en estos años de vida, por apoyarme en lo que hago, y en definitiva, por todo.

*Muchas gracias por vuestro apoyo para seguir avanzando.*



**Contenido**  
**Figuras**  
**Tablas**  
**Ecuaciones**



**Universidad  
de Huelva**



## Índice de Contenido

Chapter 1. General Approach of the Thesis .....	27
1.1. Summary of the Thesis .....	30
1.2. Innovations Provided by the Thesis.....	33
1.3. Scientific Contribution of the Thesis.....	34
1.3.1. Scientific Projects that Fund the Thesis.....	34
1.3.2. Scientific Production by Chapters (Publications in Journals and Congresses)....	35
1.3.3. Others Scientific Contribution (Publications on Journals and Congresses).....	37
1.3.4. Technology Transfer .....	39
Capítulo 2. Introducción a las Pilas de Combustible. Clasificación, Estructura y Principio de Funcionamiento .....	43
2.1. Descripción de una pila de combustible. Tipos y Características.....	43
2.1.1. Pila de Membrana Polimérica (PEFC) .....	44
2.1.2. Pila Alcalina (AFC).....	46
2.1.3. Pila de Metanol Directo (DMFC).....	48
2.1.4. Pila de Ácido Fosfórico (PAFC) .....	49
2.1.5. Pila de Carbonato Fundido (MCFC).....	51
2.1.6. Pila de Óxido Sólido (SOFC) .....	53
2.2. Estructura de una celda de tipo PEFC .....	56
2.2.1. Membrana y electrodos (MEA) .....	57
2.2.2. Capa difusora de gases (GDL).....	58
2.2.3. Placas bipolares .....	59
2.2.4. Placas terminales .....	61
2.3. Funcionamiento de la pila de combustible de hidrógeno de membrana polimérica .....	61
2.4. Curva de Polarización y pérdidas de tensión .....	62

Capítulo 3. Revisión de técnicas de fabricación de pilas de combustible de membrana polimérica.....	67
3.1. Introducción.....	67
3.2. Técnicas de deposición del catalizador. Desde las técnicas más antiguas a las más modernas .....	72
3.2.1. Los años ochenta. Técnicas manuales .....	74
3.2.2. Los años noventa. Técnicas de impresión por transferencia.....	74
3.2.2.1. Impresión de Pantalla .....	75
3.2.2.2. Transferencia de Patrones.....	76
3.2.3. Comienzos del siglo XXI. Técnicas electro-mecanizadas .....	76
3.2.3.1. Sputter Deposition .....	77
3.2.3.2. Doctor Blade.....	78
3.2.3.3. Deposición por electropulverización .....	78
3.2.3.4. Deposición asistida con doble haz de iones (DUAL IBAD) .....	79
3.2.4. El presente. Tecnologías de deposición bajo demanda.....	80
3.2.4.1. Impresión por inyección de tinta .....	80
3.2.4.2. Pulverización ultrasónica.....	81
3.3. Fabricación de placas bipolares. El desarrollo de las técnicas avanza al mismo tiempo que aparecen nuevos materiales .....	86
3.3.1. Los años setenta. Uso de molde y aplicación de presión para obtener la pieza moldeada .....	90
3.3.1.1. Estampado de moldes .....	90
3.3.1.2. Moldeo por compresión.....	90
3.3.2. Entre los años ochenta y noventa. Métodos de fundición para rellenar el molde	91
3.3.2.1. Moldeo por inyección.....	91
3.3.2.2. Fundición por inversión.....	92
3.3.3. Principios del siglo XXI. Utilización de métodos con alta precisión para la fabricación de BPs de pequeño tamaño .....	93

3.3.3.1. Mecanizado por descarga micro-eléctricas (Micro-EDM) .....	93
3.3.3.2. Litografía UV .....	94
3.4. Técnicas de ensamblado de un stack. Estructura tipo sándwich.....	98
3.5. Discusión .....	99
3.6. Conclusiones y comentarios bibliográficos .....	105
Capítulo 4. Diseño del BoP para stacks de tipo PE refrigerados por aire y baja presión de suministro. Subsistema de Hidrógeno .....	109
4.1. Introducción.....	109
4.2. Materiales y métodos. Caracterización del sistema .....	114
4.3. Propuestas para la configuración del Subsistema de Hidrógeno en el BoP .....	117
4.4. Resultados experimentales .....	119
4.5. Análisis y discusiones.....	130
4.6. Conclusiones y comentarios bibliográficos .....	134
Capítulo 5. Diseño del BoP para stacks de tipo PE refrigerados por aire y baja presión de suministro. Subsistema de Oxigenación/Refrigeración .....	139
5.1. Introducción.....	139
5.2. Materiales y métodos. Caracterización del sistema .....	143
5.3. Propuestas para la configuración del Subsistema de xigenación/Refrigeración en el BoP.....	147
5.4. Resultados experimentales .....	150
5.5. Análisis y discusiones.....	165
5.6. Conclusiones y comentarios bibliográficos .....	178
Chapter 6. Conclusions and Future Developments .....	183
6.1. Conclusions .....	183
6.2. Future Works .....	187
Símbolos y abreviaturas .....	195
References .....	199



## Índice de figuras

Figura 2. 1. Principio de funcionamiento de una pila de combustible tipo PEFC. ....	45
Figura 2. 2. Esquema básico de una celda de combustible de tipo AFC. ....	48
Figura 2. 3. Esquema básico de una celda de combustible de tipo DMFC. ....	49
Figura 2. 4. Esquema básico de una celda de combustible de tipo PAFC. ....	51
Figura 2. 5. Esquema básico de una celda de combustible de tipo MCFC. ....	53
Figura 2. 6. Esquema básico de una celda de combustible de tipo SOFC. ....	55
Figura 2. 7. Partes de una celda de combustible tipo PEFC. ....	56
Figura 2. 8. Diferencia entre una placa colectora en una monocelda (izquierda) y una placa bipolar para un stack (derecha). ....	59
Figura 2. 9. Prototipo de pila de combustible con estructura tubular fabricada en el Laboratorio de Energía Renovable del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) en el Centro de Experimentación “El Arenosillo”. ....	60
Figura 2. 10. Curva de Polarización característica de una celda de combustible tipo PEFC. ....	64
Figura 3. 1. Stack de una sólo celda con 50 cm <sup>2</sup> de área activa de Teledyne™ con canales de distribución de flujo en triple serpentín en paralelo (canales de 0.76 mm de anchura y profundidad). El diseño de los canales de las placas bipolares de grafito es horizontal tanto en el ánodo como en el cátodo. ....	69
Figura 3. 2. Distribuciones en el stack de una pila PEFC. ....	71
Figura 3. 3. Componentes necesarios para la fabricación de una MEA: (a) GDL, (b) catalizador (Pt) y (c) membrana de intercambio protónico. ....	73
Figura 3. 4. Diagrama del proceso de pulverización. ....	74
Figura 3. 5. Diagrama del proceso de Impresión de Pantalla. ....	75
Figura 3. 6. Diagrama del método convencional de Transferencia de Patrones. ....	76
Figura 3. 7. Diagrama del proceso de Sputter Deposition. ....	78
Figura 3. 8. Diagrama del proceso de Doctor Blade. ....	78
Figura 3. 9. Diagrama del proceso de deposición por electropulverización. ....	79

*Figuras*

Figura 3. 10. Diagrama del proceso de impresión por inyección. ....	81
Figura 3. 11. Diagrama de formación de la mezcla de catalizador para la deposición por pulverización ultrasónica.....	82
Figura 3. 12. Placa bipolar del cátodo (arriba izquierda), placa bipolar del ánodo (arriba derecha) y stack de potencia media de 3.4 kW de Ballard® .....	87
Figura 3. 13. Diagrama de estampado para el proceso de fabricación de BPs. ....	90
Figura 3. 14. Moldeo por compresión para la fabricación de BPs. ....	91
Figura 3. 15. Diagrama de moldeo por inyección para el proceso de fabricación de BPs: (a) émbolo moviéndose a baja velocidad; (b) llenado del molde con el material fundido; y (c) pieza de moldeo final. ....	92
Figura 3. 16. Diagrama de fundición por inversión para BPs: (a) molde precalentado y relleno del metal fundido; y (b) pieza final solidificada después de quitar el molde. ....	93
Figura 3. 17. (a) Diagrama de micro-EDM lineal y (b) micro-EDM para gran superficie..	94
Figura 3. 18. Diagrama de Litografía UV. ....	95
Figura 3. 19. Diagrama conceptual de una estación de ensamblado de un stack. ....	98
Figura 3. 20. Diagrama del error dimensional asociado con la altura de los canales. ....	99
Figura 3. 21. Clasificación en el tiempo de técnicas de deposición del catalizador y de fabricación de BPs.....	100
Figura 3. 22. Clasificación del coste de las técnicas de deposición del catalizador y fabricación de BPs.....	105
Figura 4. 1. Detalle de pila de combustible de una sola celda con área activa de 50 cm <sup>2</sup> de Teledyne <sup>TM</sup> , con canales de flujo en triple serpentín en paralelo (con canales de 0.76 mm de anchura y profundidad). El diseño de la placa bipolar de grafito es de flujo cruzado, con canales horizontales en el ánodo y el cátodo.....	111
Figura 4. 2. Esquema de una PEFC integrada por el stack + el BoP (subsistemas de oxidante, de combustible, de refrigeración, eléctrico y de control). ....	111
Figura 4. 3. Esquema de comparación del subsistema de combustible del modo de operación DEA con el modo de operación FTA. ....	113
Figura 4. 4. Diagrama e implementación real de la AC-PEFC que se está estudiando. ....	115

- Figura 4. 5. Curvas de polarización y potencia. (A) Tensión del stack (V) vs intensidad de corriente (A). (B) Potencia del stack (kW) vs intensidad de corriente (A)..... 116
- Figura 4. 6. Consumo de caudal de hidrógeno: valor medido vs valor suministrado por el fabricante..... 116
- Figura 4. 7. Configuraciones 1 y 2: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del medidor másico de caudal. .... 118
- Figura 4. 8. Configuraciones 3 y 4: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión de hidrógeno en la línea de entrada de combustible. .... 118
- Figura 4. 9. Configuraciones 5 y 6: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión de hidrógeno en la línea de salida de combustible. .... 119
- Figura 4. 10. Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por debajo. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C)-Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) - Potencia del stack (kW). .... 121
- Figura 4. 11. Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por encima. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C)-Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) - Potencia del stack (kW). .... 122
- Figura 4. 12. Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por debajo. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C)-Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) - Potencia del stack (kW). .... 123
- Figura 4. 13. Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por encima. De

*Figuras*

izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Voltaje del stack (V) e (I) - Potencia del stack (kW)..... 124

Figura 4. 14. Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo el sensor de presión en la línea de entrada de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) –Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) - Potencia del stack (kW)..... 126

Figura 4. 15. Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del sensor de presión en la línea de entrada de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) –Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack(V) e (I) - Potencia del stack (kW)..... 127

Figura 4. 16. Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo del sensor de presión en la línea de salida de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) –Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) - Potencia del stack (kW)..... 129

Figura 4. 17. Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del sensor de presión en la línea de salida de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) - Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) –Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack(V) e (I) - Potencia del stack (kW)..... 130

Figura 5. 1. Esquema conceptual de un sistema de una pila de combustible de tipo AC-PEFC y premisas a conseguir en el diseño y la fabricación del subsistema de oxigenación/refrigeración.....	141
Figura 5. 2. Diagrama e implementación real del banco de ensayos desarrollado para una AC-PEFC. ....	144
Figura 5. 3. Diseño propuesto por el fabricante .....	148
Figura 5. 4. Configuración 1: Cuatro ventiladores trabajando de dos en dos sin control de caudal de aire. ....	150
Figura 5. 5. Configuración 2: Cuatro ventiladores trabajando de dos en dos con control de caudal de aire. ....	150
Figura 5. 6. Configuración 3: Un solo ventilador de velocidad controlable dentro de una tolva tronco-cónica.....	150
Figura 5. 7. Diagrama de flujo de la Configuración 1: cuatro ventiladores trabajando de dos en dos sin control de caudal. ....	152
Figura 5. 8. Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 1. De izquierda a derecha desde arriba hasta abajo: (a)-Tiempo de ensayo (s), (b)-Temperatura del stack (°C), (c)-Presión de hidrógeno (bar), (d)-Intensidad del stack (A), (e)-Tensión del stack (V) y (f)-Potencia del stack (W). ....	153
Figura 5. 9. Configuración 1. Termografías. ....	154
Figura 5. 10. Diagrama de flujo de la Configuración 2: Cuatro ventiladores trabajando de dos en dos con control de caudal de aire.....	156
Figura 5. 11. Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 2. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (a)-Tiempo de ensayo (s), (a)-Temperatura del stack (°C), (c)-Presión de hidrógeno (bar), (d)-Corriente del stack (A), (e)-Tensión del stack (V) y (f)-Potencia del stack (W). ....	157
Figura 5. 12. Configuración 2: Termografías. ....	158
Figura 5. 13. Diagrama de flujo de la Configuración 3: Un solo ventilador con velocidad controlada.....	159
Figura 5. 14. Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 3. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (a)-Tiempo de ensayo (s), (b)-Temperatura del stack	

*Figuras*

(°C), (c)-Presión de hidrógeno (bar), (d)-Corriente (A), (e)-Tensión del stack (V) and (f)-Potencia del stack (W). ..... 161

Figura 5. 15. Configuración 3: Termografías. .... 162

Figura 5. 16. Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 3: Ensayo 2. De izquierda a derecha y de arriba abajo: (a)-Tiempo de ensayo (s), (b)-Temperatura del stack (°C), (c)-Presión de hidrógeno (bar), (d)-Corriente del stack (A), (e)-Tensión del stack (V) y (f)-Potencia del stack (W). ..... 163

Figura 5. 17. Configuración 3: Termografías. .... 164

Figura 5. 18. Gráfico de caudal aire para el ventilador con modelo Embpast-6224TD (Configuración 1 y 2). ..... 172

Figura 5. 19. Gráfico de caudal aire para ventilador modelo Embpast-6224TD (Configuración 3). ..... 172

Figura 5. 20. Comparación de la curva de polarización ofrecida por el stack para las distintas configuraciones. .... 173

Figura 5. 21. Comparación de la potencia eléctrica generada por el stack para las distintas configuraciones. .... 173

Figura 5. 22. Comparación de la temperatura del stack para las distintas configuraciones. .... 174

Figure 6. 1. Catalyst prepared to be mixed by the magnetic stirrer. .... 189

Figure 6. 2. Catalyst deposition by Spraying technique. .... 189

Figure 6. 3. Catalytic coating of the membrane. .... 189

Figure 6. 4. Pressing of the MEA. .... 189

Figure 6. 5. GDL-Membrane drying into an oven. .... 189

Figure 6. 6. MEA drying under atmospheric conditions. .... 189

Figure 6. 7. Test bench with the developed MEA. .... 189

Figure 6. 8. Polarization curves obtained from the developed MEAs. .... 190

Figure 6. 9. Performance comparison of manufactured and commercial MEAs. .... 191

## Índice de tablas

Tabla 3. 1. Resumen de los procesos de deposición del catalizador ordenados cronológicamente. ....	85
Tabla 3. 2. Resumen de los procesos de fabricación de BPs ordenados cronológicamente. ....	97
Tabla 3. 3. Comparación de procesos de fabricación de la deposición del catalizador: ventajas, desventajas y coste. ....	102
Tabla 3. 4. Comparación de procesos de fabricación de BPs: ventajas, desventajas y coste. ....	104
Tabla 4. 1. Resumen del análisis de las configuraciones. ....	132
Tabla 5. 1. Parámetros experimentales del stack. ....	146
Tabla 5. 2. Especificaciones de instrumentación. ....	146
Tabla 5. 3. Puntos de la temperatura del stack (Configuración 1). ....	154
Tabla 5. 4. Puntos de la temperatura del stack (Configuración 2). ....	158
Tabla 5. 5. Puntos de la temperatura del stack (Configuración 3). ....	162
Tabla 5. 6. Puntos de temperatura del stack (Configuración 3). ....	164
Tabla 5. 7. Parámetros de análisis del subsistema de oxidante/refrigeración. ....	171
Tabla 5. 8. Resumen de los rendimientos obtenidos con los distintos subsistemas de oxigenación/refrigeración a partir de la configuración estándar propuesta por el fabricante. ....	176



## Índice de ecuaciones

Ecuación 2. 1.....	45
Ecuación 2. 2.....	45
Ecuación 2. 3.....	45
Ecuación 2. 4.....	49
Ecuación 2. 5.....	49
Ecuación 2. 6.....	49
Ecuación 2. 7.....	52
Ecuación 2. 8.....	52
Ecuación 2. 9.....	52
Ecuación 2. 10.....	54
Ecuación 2. 11.....	54
Ecuación 2. 12.....	54
Ecuación 2. 13.....	54
Ecuación 2. 14.....	54
Ecuación 2. 15.....	62
Ecuación 2. 16.....	63
Ecuación 2. 17.....	63
Ecuación 2. 18.....	63
Ecuación 2. 19.....	64
Ecuación 2. 20.....	64
Ecuación 4. 1.....	116
Ecuación 4. 2.....	117
Ecuación 4. 3.....	117



# Chapter 1

## General Approach of the Thesis



Universidad  
de Huelva



## Chapter 1. General Approach of the Thesis



Keywords	Abstract
Phases of the Thesis	<p>This first chapter of this Thesis shows its different phases, and it presents the order of the research contributions that have been addressed throughout the developed work. Also, the projects that have funded the Thesis are included. Below, a summary of the Thesis is presented by chapters, and it shows the most important features of each of them. The innovations of the Thesis are presented as well, giving a justification to lead the future works in the direction of these proposed research lines. And finally, one of the most important points of this Thesis is to show the scientific contribution in the different publications in Scientific Journals and International Congresses in which the research work has been presented.</p>
Summary of the Thesis	
Innovations provided by the Thesis	
Scientific contribution of the Thesis	

This Thesis is not conceived as an isolated work, but within the Research Group TEP-192 where it has been developed. As such, it is a part of the set of Theses that are being carried out simultaneously and which make several contributions to medium power and air-cooled Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC). In Particular, this Thesis pursues the development of a new methodology for the design, development and manufacturing of Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC). Fuel cells are one of the key elements that are integrated into the smart grid proposed in the R&D project DPI2017-85540-R "Configuration and management of a renewable smart micro-grid hybridized with hydrogen technology" that partially funds this Thesis.

Part of the infrastructure used during the experimentation of this Thesis has been financed by the project UNHU15-CE-3264 "Extension of the Laboratory of Autonomous Hybrid Systems of Renewable Energy".

With the help of the research projects mentioned above which give the infrastructure used during the experimentation, this Thesis looks for making contributions to medium-power air-cooled PE fuel cells in terms of doing a theoretical study of the stack manufacturing process and also, it includes two experimental studies of the Balance of Plant of the fuel cell system with the aim of having the necessary information to build a PEFC MEA and to achieve the best configurations for the Balance of plant and to increase the system performance.

Beginning with the chapter that presents the theoretical study of the stack manufacturing process, a thorough research was carried out using different methods of the catalyst deposition and the methods of manufacturing BPs, classifying them in chronological order. And regarding the experimental work, as it will be discussed in the following chapters, the Balance of Plant of

PE fuel cells, generally, is classified into five subsystems that are: Oxidant, Fuel, Cooling, Electrical and Control. In order to try to get the best design for the fuel cell system, the first experimental study will address the issue of proposing the best configuration for the fuel supply subsystem, which in this case is the hydrogen subsystem, and the second experimental study will address the issue of trying to improve the oxidant/cooling subsystem that has been proposed by the manufacturer.

The methodology used to carry out this Thesis is divided into six clearly differentiated phases that are described below:

- Phase 1: Review of the State of the Art

An extensive and arduous review of the state of the art (at the BoP level of a complete system and experimentation with PEFCs), has been done in order to use all this information in the following phases. In addition, a small initial review of the state of the art of the main types of fuel cells that appear and their different applications, has been done, focusing mainly on polymer electrolyte fuel cells, because this type of fuel cells was used in later research.

- Phase 2: Revision of Manufacturing Techniques for PE Fuel Cells

An extensive review of the state of the art of the different manufacturing techniques for PE fuel cells has been made. The focus was mainly on the different techniques for the catalyst deposition on the membrane, and the varying materials as well as the numerous techniques used to manufacture the bipolar plates that make up the stack. Both the catalyst deposition techniques and the bipolar plate manufacturing techniques are classified in chronological order and the main characteristics of each of them are highlighted.

- Phase 3: Design of the Plant Balance for an Air-Cooled PEFC Stack and Low Hydrogen Supply Pressure. Hydrogen Subsystem

A development and a study of six different configurations for the fuel subsystem, with the stack operating in DEA mode in order to select the best configuration for the fuel supply subsystem. Regarding the different selected configurations, the hydrogen line is made up of basic devices that are as follows: a mass flow meter and a pressure sensor in the fuel inlet line and a purge valve in the fuel outlet line. Around these devices, a proportional control valve will be placed, and with the experimental results, the viability or the non-viability of the different fuel supply subsystem configurations can be studied. The different advantages and disadvantages of each of the proposed configurations will be highlighted.

- Phase 4: Design of the Balance of Plant for an Air-Cooled PEFC Stack with Low-Pressure Hydrogen Supply. Oxidant/Cooling Subsystem

An experimental study of three different configurations for the oxidant/cooling subsystem has been developed. The study starts from the configuration proposed by the stack's manufacturer. And from that, two new proposals of the configuration are presented, trying to improve the initial configuration, including different ways of controlling the fan/s in the new configurations, as well as including a new enclosure to support the fan in the final configuration.

- Phase 5: Summary of all conclusions

This chapter includes all the conclusions obtained from the research works, which have been carried out previously, in order to highlight in a single chapter, the most important conclusions that have been achieved after the research works although these conclusions are marked in the corresponding chapter as well.

- Phase 6: Definition of future work lines

A direction for future work is developed for the involvement of other components as catalysts for polymer electrolyte fuel cell membrane manufacturing, trying to replace or at least decrease the amount of catalyst used. This is desirable, due to the generally high cost of the catalyst material - usually a noble metal.

According to the structure of the Thesis by chapters, Chapter 2 begins with a description of the different fuel cell technologies, in order to classify them based on the type of electrolyte used in each of them, and it includes a brief explanation of the operation of each of them and shows the reactions that are necessary for the operation. Subsequently, the chapter focuses on the principle of operation of polymer electrolyte fuel cells (PEFC), since it is the type of fuel cell that will be used later in the experimental tests, and then, the different parts of the fuel cell stack are listed, explaining the functions of each of them. Finally, the polarization curve that is used to analyze and compare the behavior of the different fuel cells is presented.

After doing this brief introduction of the fuel cells which is necessary and highlights the most important types of them, Chapter 3 will be focused on studying the manufacturing techniques of a stack, focusing on the most important parts, the MEA and the BPs. Regarding the MEA, the chapter reviews the main catalyst deposition techniques, since it is the most important part during the MEA manufacturing, because the catalyst helps the fuel cell electrochemical reaction to be faster, so the correct catalyst deposition on the membrane is of vital importance for this.

On the other hand, the issue of the manufacturing of BPs will be presented by adding the different available materials to manufacture them, and the different manufacturing methods ordered chronologically, similarly to the catalyst deposition methods, because it is a good way to simplify the discussion of the different challenges of BP manufacturing technology.

Chapter 4 presents six different configurations for the hydrogen subsystem regarding the BoP of a medium-power air-cooled fuel cell, studying the feasibility of each configuration. Before approaching this chapter, a bibliographic search has been done, in which it has been found that there are not many articles focused on the study of this subsystem. It is possible that this is due to the belief that this subsystem does not affect overall performance much. However, with the results that will be obtained, it can be said that the hydrogen subsystem does affect the performance of the stack, but it could not assert that there is a configuration that is the “best configuration”, since each of them will have its own advantages and disadvantages, and the choice of a configuration will depend on the desired subsystem required.

After having the hydrogen subsystem designed, the study of the design of the oxidant/cooling subsystem will be developed in Chapter 5. The configuration of the oxidant/cooling subsystem departs from the configuration recommended by the manufacturer. The first configuration will consist of four fans covering the cathode area of the stack, working two by two without flow control in which the fans work in switch on/switch off mode. The second configuration will be the same that the first one, but in this case, the fans have flow control. In both configurations, the fans are inside a rectangular polycarbonate enclosure that covers the entire stack completely. The third configuration will be characterized because it includes two changes: (1) it only uses one fan, and (2) the enclosure support will have a cone-shape hopper, made of plastic-polycarbonate.

Finally, Chapter 6 exposes the conclusions collected from the previous chapters, which have been obtained from the different research works, and includes the future works that there is expected they emerge from the research conducted.

## **1.1. Summary of the Thesis**

This Thesis is organized in six chapters according to the following order: Chapter 1 deals with the *General Approach of the Thesis*, in which there is a description of the structure of the Thesis and a brief summary of each of the chapters that integrate it focusing on the main contributions. In addition, an analysis of the scientific contribution that has been produced by the completion of this Thesis is carried out.

Chapter 2, *Introduction to Fuel Cells. Classification, Structure and Principle of Operation*, starts by doing an introduction of the different types of fuel cells focusing on the six main types that are: Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Alkaline Fuel Cell (AFC), Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) and Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), explaining the different partial and global reactions that occur in each of them, in order to understand its operation correctly. Then, it is emphasized that not all of them are attracting the same interest and all of them are not having the same development, above all,

since each of them is used for different applications. Next, the chapter focuses on the polymer electrolyte fuel cells, because this is the type of fuel cell which is going to be used during the experimental work developed in the next chapter of the Thesis. Following that, the different parts that make up a stack are listed: electrodes and membrane (MEA), gas diffusion layers (GDL), bipolar plates (BPs) and terminal plates, doing a detailed description of each of them and highlighting the main characteristics of them. Finally, the polarization curve, which is the curve used to analyze and compare the behavior of the different fuel cells throughout their range of operation, will be shown.

Chapter 3, *Review of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane Manufacturing Techniques*, is dedicated to develop a guide for the manufacturing of a complete PEFC fuel cell, starting from a single cell, and then stacking more cells of the same size up to the required electrical power can be achieved. This chapter focuses, especially, on the set that form the electrode and the membrane (MEA) and the bipolar plates, above all, for two reasons (1) they are what defines the electrochemical reaction and, in addition, (2) they are responsible for 70-85% of the stack total cost. The chapter covers the different methods of the catalyst deposition and the different manufacturing methods of BPs ordered chronologically, taking into account their appearance in scientific literature. This is a good way to classify the different methods that there are available for the catalyst deposition and for the BP manufacturing, and the challenges, which have been faced by their different developments, can be seen. Over time, the methods of catalyst deposition try to reduce the amount of catalyst used, since the catalyst increases the cost of MEA significantly. As can be seen in the chapter, there are three main methods for the fabrication of an MEA that are: (1) Catalyst Coated Membrane (CCM) in which CLs are deposited onto a membrane directly; (2) decal transfer CCM in which coating CL is deposited on a substrate and then transferred onto a membrane; and (3) catalyst coated substrate (CCS) which deposits CL on a GDL. Regarding the classification of the catalyst deposition techniques in chronological order, manual techniques appear in the eighties. Then, the transfer printing techniques appear in the nineties. And at the beginning of the 21st century, electro-mechanized techniques appear as well. Finally, in the present, the most innovative techniques that are drop-on-demand technologies are used.

The development of the manufacturing methods of BPs depends on how new materials are being used for the manufacturing. In the seventies, the techniques in which molds are used and, applying a certain pressure, the modeled piece is obtained. Between the eighties and nineties, the different casting methods appeared, in which the mold is filled with the appropriate material, to manufacture the bipolar plate with the desired shape. And finally, at the beginning of the 21st century, methods in which a high pressure is applied, are appearing to be able to manufacture, even small BPs. Considering the materials for the manufacturing, the BPs can be classified into

five categories, depending on the material used: (1) non-porous graphite BPs, (2) coated metallic BPs, (3) polymer-carbon composite BPs, (4) carbon-carbon BPs and (5) porous/foam metal BPs.

Finally, to finish the chapter, the processes involved in the manufacturing and assembly of stacks are presented, to have the necessary information to build a stack and together with Chapters 4 and 5, to manufacture a complete fuel cell system.

Chapter 4, *Design of the BoP for Air-Cooled and Low Supply Pressure PEFC Stacks. Hydrogen Subsystem*, is aimed at the optimization of the hydrogen subsystem. In this chapter, six possible configurations for the subsystem are presented and each of them is analyzed, evaluating their viability or non-viability, so that the subsystem can work correctly. The different configurations presented consist of acting on the different devices that make up the hydrogen supply line, which are the mass flow meter and the hydrogen pressure sensor in the fuel inlet line and the purge valve in the fuel outlet line. This will be done by introducing a proportional control valve around the devices that have been mentioned above. From the experimental tests carried out with the different configurations presented, it can be deduced that the fuel subsystem has more importance in the stack efficiency than that given in the scientific literature.

Chapter 5, *Design of the BoP for Air-Cooled and Low Supply Pressure PEFC Stacks. Oxidant/Cooling Subsystem*, is aimed at the optimization of the oxidant/cooling subsystem based on the configuration recommended by the manufacturer. The control of the temperature is improved including some changes in the configuration recommended by the manufacturer. Among the configurations studied are: Configuration 1, with four fans working two by two without flow control, covering the stack cathode area. Configuration 2 that has four fans working two by two as well, but in this case with airflow control, and also covering the stack cathode area. And the Configuration 3 with only one fan with controllable speed enclosed in a cone-shape hopper covering the stack cathode area and avoiding that the air takes preferential paths, forcing it to cross the stack to cool it.

In this chapter, an exhaustive analysis of the three different configurations proposed can be found, studying how the different elements and variables that make up the subsystem affect the system performance. Finally, the chapter is completed by presenting different thermographies done at different load currents and at different ambient temperatures, in order to study the distribution of stack surface temperature.

In the last chapter, Chapter 6, *Conclusions and Future Developments*, the most relevant conclusions obtained from this Thesis are discussed, and the lines of research that have been opened by the developed work are framed, in addition to proposing strategies and actions in this sense.

The Bibliographic References consulted close this Thesis.

## **1.2. Innovations Provided by the Thesis**

In this section, each of the chapters that make up this Thesis are covered, highlighting the novel contributions that each chapter adds with respect to the state of the art reviewed before, addressing the different tasks that make up each chapter.

Chapter 2 presents the introduction of the state of the art of the different types of fuel cells on the market, showing that not all types of fuel cells are attracting the same attention in terms of their development, since they are used for different applications. In addition, the importance of each of the parts that form a stack is showed; highlighting the vital importance that each of them has in the correct functioning of the stack. Additionally, the importance of the polarization curve in analyzing and comparing the behavior of different fuel cells is highlighted.

With this brief introduction, the next chapter, Chapter 3, consists of classifying in chronological order the different methods of catalyst deposition and manufacturing of BPs. In this sense, no work had been found so far which would summarize the progress of the different methods of catalyst deposition and manufacturing of BPs over the time, showing logically how the methods have been advancing. Since they are trying to solve the different challenges that they have faced over the time. Therefore, the historical developments up to the present moment are shown, highlighting the explanations and illustrations of the different catalyst deposition methods and the different manufacturing methods of BPs. This chapter presents future research directions in which, apart from manufacturing a stack, the MEA can be improved by adding a small amount of seed, such as soybean, trying to reduce the use of catalyst. The main reason to reduce the quantity of catalyst used is that using a noble metal as a catalyst makes the cost of the process so expensive.

In conclusion, this Thesis gives a good contribution to the Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC) of a medium power and air-cooled, adding the theoretical part of the stack manufacturing process, focusing, mainly, on the catalyst deposition methods and the manufacturing methods of BPs.

Regarding the experimental work, Chapter 4 contributes to the few works aimed at discerning which the most suitable fuel subsystem configuration was. Therefore, this chapter shows that this subsystem influences on the stack performance, but there is no a configurations that can be called the “best configuration” for this subsystem. This is due to the fact that each configuration has its own advantages and disadvantages.

And Chapter 5 proposes three new configurations to the oxidant/coolant subsystem that are aimed at improving the control of the stack temperature, to avoid deterioration of the stack. With respect to this chapter, it should be added that it is also difficult to find works in the scientific literature aimed at improving the oxidant/cooling subsystem. Therefore, it can be deduced that

this subsystem does not have an important influence on the performance of the stack, but finally, this work shows that this is not the case, and this subsystem also influences, in some way, on the stack performance

### **1.3. Scientific Contribution of the Thesis**

This section is dedicated to highlighting the scientific environment in which the Thesis has been developed and the results of each experiment carried out. For this purpose, relevant publications in indexed journals will be detailed, as well as the international and international congresses in which the developed works have been disseminated. Moreover, within the scientific environment of the Thesis, the Research Projects, which have made possible the Thesis, will be emphasized. In short, the main objective of this section is to show that the memory, which is presented, constitutes the ordered and stitched the summary of a scientific production carried out during 4 years.

#### **1.3.1. Scientific Projects that Fund the Thesis**

1. Title: Configuration and management of an smart renewable hybridized micro-grid hybridized with hydrogen technology (DPI2017-85540-R)  
Type of Project: Spanish R&D&i Plan, Ministry of Economy and Competitiveness  
Cost total of the Project/contract: 196.000 €  
Main researcher: J. M. Andújar  
Period: 01/01/2018-31/12/2020
2. Title: Design, development and manufacturing of a modular polymer electrolyte fuel cell: instrumentation and control, online monitoring, study of deterioration effects (DPI2013- 43870-R)  
Type of Project: Spanish R&D&i Plan, Ministry of Economy and Competitiveness  
Cost total of the Project/contract: 163.350 €  
Main researcher: J. M. Andújar  
Period: 01/01/2014-31/12/2016
3. Title: Extension of the Laboratory of Autonomous Hybrid Systems of Renewable Energy (UNHU15-CE-3264)  
Type of Project: Call for European scientific infrastructure, Ministry of Economy and Competitiveness  
Cost total of the Project/contract: 442.318 €  
Main researcher: J. M. Andújar  
Period: 01/01/2016-31/12/2017

### 1.3.2. Scientific Production by Chapters (Publications in Journals and Congresses)

#### Chapter 3. *Review of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane Manufacturing Techniques*

When the accomplishment of this chapter was approached, it was possible to verify that there were no available references that allowed making a review through the fuel cell history for the different methods of catalyst deposition and the different manufacturing methods of BPs. Therefore, the most important methods were collected and arranged chronologically in order to access them in an orderly manner and review the challenges that they had faced. Given the aforementioned situation, the chapter has been written based on an exhaustive bibliographic research, since more than 250 references have been consulted, of which 115 have been included as bibliography. In addition, a multitude of web pages have also been consulted. The following works have been presented:

Title: From the cell to the stack. A chronological walk through the techniques to manufacture the PEFCs core

Authors: A. De las Heras, F. J. Vivas, F. Segura, J. M. Andújar

Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews

Reference: Vol. 96, pp. 29-45.

Year: 2018

Quality index: Journal included in JCR, position 5/90 in the category of “Energy & Fuels, IF (2016): 8,050

Number of citations: 0

Title: In the path of H2020 targets. A new proposal and experimental case to reduce the cost of fuel cells

Authors: A. De las Heras, F.J. Vivas, F. Segura, J.M. Andújar

Event: EHEC18-European Hydrogen Energy Conference

Publication: Proceedings book. Vol. 1, pp. 101-102.

Date: The 14th-16th of March of 2018. Málaga (Spain).

#### Chapter 4. *Design of the BoP for Air-Cooled and Low Supply Pressure PEFC Stacks. Hydrogen Subsystem.*

This chapter aimed to optimize the fuel subsystem (hydrogen) regarding the BoP, taking into account that in the bibliography, there were few works aimed at discerning which the most suitable configuration for this subsystem was. Therefore, it was understood that having few works, this subsystem did not have much importance in the performance of the stack, but this chapter shows that this subsystem influences on the performance of the stack, but there is no a configurations that can be called the “best configuration” for this subsystem. Since, each

configuration has its own advantages and disadvantages. With this work the following results were obtained:

Title: How the BoP configuration affects the performance in an Air-Cooled Polymer Electrolyte Fuel Cell. Keys to design the best configuration

Authors: A. De las Heras, F. J. Vivas, F. Segura, J. M. Andújar

Journal: International Journal of Hydrogen Energy

Reference: Vol. 42(17) pp. 12841-12855

Year: 2016

Quality index: Journal included in JCR, position 28/90 in the category of “Energy & Fuels”, IF (2016): 3,582

Number of citations: 0

Title: Keys for the best selection of the Balance of Plant configuration in a fuel cell system based on a PE stack

Authors: A. De las Heras, F.J. Vivas, F. Segura, J.M. Andújar

Event: WHEC 16-World Hydrogen Energy Conference

Publication: Proceedings book. Vol. 1, pp. 312-313.

ISSN: 9781510838352

Date: The 13th-16th of June of 2016. Zaragoza (Spain).

Chapter 5. *Design of the BoP for Air-Cooled PEFC Stacks and Low Supply Pressure. Oxidant/Cooling Subsystem.*

This chapter aims to improve the oxidant/cooling subsystem proposed by the manufacturer, with three new configurations that are aimed at improving the control of the stack temperature, to avoid the stack deterioration. With respect to this chapter, it should be added that it is also difficult to find works in the scientific literature aimed at improving the oxidant/cooling subsystem. Therefore, it can be deduced that this subsystem does not have an important influence on the stack performance, but finally, this work shows that this is not the case, and this subsystem also influences, in some way, on the stack performance. The study of this subsystem has allowed generating the following works:

Title: Air-Cooled fuel cells: keys to design and build the oxidant/cooling system

Authors: A. De las Heras, F. J. Vivas, F. Segura, J. M. Andújar

Journal: Renewable Energy

Reference: Vol. 125 pp-1-20.

Year: 2018

Quality index: Journal included in JCR, position 18/90 in the category of “Energy & Fuels, IF (2016): 4,357

Number of citations: 1

Title: A review of BoP configurations for PEFCs. Experimental study of a suitable topology

Authors: A. De las Heras, F.J. Vivas, F. Segura, J.M. Andújar

Event: IREC 16-International Renewable Energy Conference

Publication: Minute book. Vol 1, pp. 231.

Date: The 22th-24th of March of 2016. Hammamet (Tunisia)

### **1.3.3. Others Scientific Contribution (Publications on Journals and Congresses)**

In addition to above detailed scientific contributions, the doctoral student has been co-authors in the following contributions.

#### **- Publications in Scientific Journals**

1. Title: A review of Energy Management Strategies for Renewable Hybrid Energy Systems with Hydrogen Backup

Authors: F. J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, J. M. Andújar

Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews

Reference: Vol. 82

Year: 2018

Quality index: Journal included in JCR, position 5/90 in the category of “Energy & Fuels”, IF (2016): 8,050

Number of citations: 10

2. Title: H2RES2 Simulator. A new solution for hydrogen hybridization with renewable energy sources-based systems

Authors: F. J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, J. M. Andújar

Journal: International Journal of Hydrogen Energy

Reference: Vol. 48(19)

Year: 2016

Quality index: Journal included in JCR, position 28/90 in the category of “Energy & Fuels”, IF (2016): 3,582

Number of citations: 4

3. Title: An energy management strategy and fuel cell configuration proposal for a hybrid renewable system with hydrogen backup

Authors: F. J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, J. M. Andújar

Journal: International Journal of Energy Optimization and Engineering

Reference: Vol. 6(1)

Year: 2015

- **Contributions to National and International Congress**

1. Title: Comparison of the influence of ammonia as a contaminant in high and low temperature proton exchange membrane fuel cell performance  
Authors: F. Isorna, E. López, A. De las Heras, J.M. Andújar, J.P. Bolívar  
Event: HYCELTEC 16-Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries  
Publication: Proceedings book  
Date: The 5th-8th of July of 2015
2. Title: A proposal of energy management strategy on hybrid renewable system hydrogen backup  
Authors: F.J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, J.M. Andújar  
Event: IREC 16-International Renewable Energy  
Publication: Proceedings book  
Date: The 22nd-24th of March of 2016
3. Title: A new simulator for hybrid renewable generation systems. A new solution for technological and economic analysis and energy/hydrogen management strategies  
Authors: F.J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, J.M. Andújar  
Event: WHEC 16-World Hydrogen Energy Conference  
Publication: Proceedings book  
ISSN: 9781510838352  
Date: The 13th-16th of June of 2016
4. Title: Optimal energy management strategy of a hybrid renewable energy system with hydrogen generation and storage  
Authors: F.J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, J.M. Andújar  
Event: WHEC 16-World Hydrogen Energy Conference  
Publication: Proceedings book  
ISSN: 9781510838352  
Date: The 13th-16th of June of 2016
5. Title: Development of cylindrical polymer electrolyte fuel cells (PEFC) using COTS components  
Authors: F. López, A. De las Heras, J. Sáenz, F. Isorna, C. José, J.A. Salva  
Event: WHEC 16-World Hydrogen Energy Conference

Publication: Proceedings book

ISSN: 9781510838352

Date: The 13th-16th of June of 2016

6. Title: Configuration of a fuel cell system. Clues to choose between a modular or single stack-based design

Authors: F.J. Vivas, A. De las Heras, F. Segura, J.M. Andújar

Event: IECON 16-Annual Conference of the Industrial Electronics Society

Publication: Proceedings book

Date: The 24th-27th of October of 2016

7. Title: Cell Voltage Monitoring All in One. A new low cost solution for degradation analysis on Polymer Electrolyte Fuel Cells

Authors: F.J. Vivas, A. de las Heras, F. Segura, J.M. Andújar

Event: EHEC18-European Hydrogen Energy Conference

Publication: Proceedings book

Date: The 14th-16th of March of 2018

#### **1.3.4. Technology Transfer**

The doctoral student has contribute to the technology transfer with the following utility model:

1. Title: Fuel Cell Control and Supervisory System-F2C2S

Patent: Utility Model: 201731431

Ownership: University of Huelva

Date: 16/04/2018

Application number: U201731431

Publication number: ES1204161



# Capítulo 2

## Introducción a las Pilas de Combustible. Clasificación, Estructura y Principio de Funcionamiento



Universidad  
de Huelva



## Capítulo 2. Introducción a las Pilas de Combustible. Clasificación, Estructura y Principio de Funcionamiento



Palabras clave	Abstract
Pilas de Combustible Clasificación Estructura de una pila de combustible de tipo PEFC Principio de funcionamiento de las pilas de combustible de tipo PEFC	<p>En los últimos tiempos, el fomento de las energías renovables por parte de las administraciones públicas viene motivado por la escasez y la dependencia de los combustibles fósiles, además de la preocupación por el cambio climático y los efectos nocivos de las emisiones contaminantes. Esto, en consecuencia, está asociado con el interés de la comunidad científica en el desarrollo de fuentes de energía renovable, entre ellas las pilas de combustible. En este capítulo se comienza con una descripción de las pilas de combustible, para a continuación, establecer su clasificación atendiendo al tipo de electrolito que emplean. Una vez hecha la clasificación, nos centraremos en las pilas de electrolito polimérico (PEFC) por ser el tipo de pila que se empleará durante el desarrollo de toda la Tesis Doctoral. Se describirá la estructura básica de una celda, diferenciando sus partes y se detallará su principio de funcionamiento, mostrando la curva de polarización que permite conocer el comportamiento de la misma en todo su rango de operación.</p>

### 2.1. Descripción de una pila de combustible. Tipos y Características

Los distintos tipos de pilas de combustible pueden ser clasificados en seis grupos principales [1]–[3]: Pilas de Membrana Polimérica (Polymer Electrolyte Fuel Cell - PEFC), Pilas Alcalinas (Alkaline Fuel Cell - AFC), Pilas de Metanol Directo (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC), Pilas de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC), Pilas de Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC) y Pilas de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC). A continuación, se van a explicar las características de cada una de ellas, aunque todas están basadas en los mismos principios electroquímicos, cada tipo opera a una temperatura diferente, y con diferentes materiales, por lo que cada una presenta diferentes ventajas e inconvenientes. Esta clasificación de las pilas de combustible se realiza en base al tipo de electrolito que se emplea para que tenga lugar la reacción de oxidación/reducción y posterior generación de energía eléctrica. Además, el tipo de electrolito que utilice cada tipo de pila de combustible determinará su temperatura de operación.

Como las pilas de combustible de baja temperatura trabajan por debajo de 250 °C, no es posible el reformado interno, es decir, no es posible la producción del hidrógeno necesario a partir de otro combustible; por tanto, necesitarían una fuente de hidrógeno externa. Este tipo de pilas de combustible, las de baja temperatura, tienen un arranque rápido y el material con el que están fabricadas no sufre deterioro. Se pueden utilizar en aplicaciones portátiles y de automoción. Dentro de este conjunto se encuentran las pilas tipo PEFC, AFC, PAFC y DMFC.

Por otro lado, las pilas de combustible de alta temperatura, entre las que se encuentran las pilas de tipo MCFC y SOFC, trabajan a temperaturas superiores a 600 °C, lo que sí permite el reformado interno del combustible. Las ventajas principales que tienen este tipo de pilas de combustible es la posibilidad de utilizar un reformado interno; ya que desaparece la necesidad de emplear un procesador de combustible adicional externo y también se pueden emplear otros combustibles además del hidrógeno puro. Esta ventaja da lugar a un aumento de la eficiencia global del sistema por encima del 15%.

Adicionalmente, el calor generado por las pilas de combustible de alta temperatura puede emplearse en aplicaciones de cogeneración. Además, en este tipo de pilas de combustible se puede dar la reacción electroquímica de una forma fácil y eficiente, por tanto, no tienen la necesidad de utilizar catalizadores de alto coste, como es el caso de los metales nobles, como por ejemplo el platino en las pilas de combustible de tipo PEFC. Sin embargo, la cantidad de energía generada en la reacción electroquímica disminuye a medida que aumenta la temperatura de operación. También debemos de tener en cuenta que para la fabricación de las pilas de combustible de alta temperatura, los materiales de fabricación de estas pilas deben tener la capacidad de soportar altas temperaturas, lo que implica que estén sometidos a una gran degradación. Este tipo de pilas de combustible no es recomendable para aplicaciones que requieren un arranque rápido, sino más bien para plantas de potencia estacionarias, ya que la posibilidad del reformado interno y la capacidad de cogeneración superan las desventajas del deterioro de material y el arranque lento.

### **2.1.1. Pila de Membrana Polimérica (PEFC)**

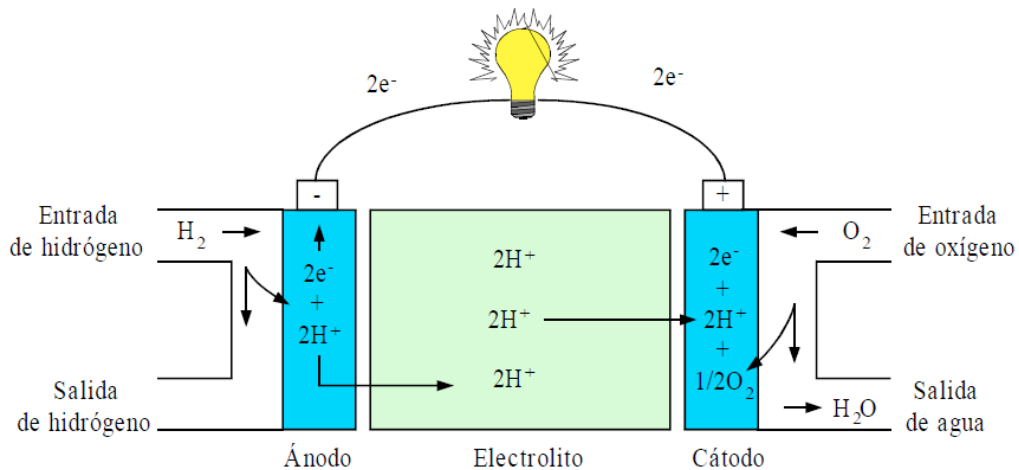
Este tipo de tecnología se inventó a principios de los años sesenta por la compañía GE con los trabajos de T. Grubb y L. Niedrach. La compañía anunció su primer éxito a mediados de los sesenta, cuando desarrolló una pequeña pila de combustible para un programa de investigación que mantenía con la División Electrónica de la Armada Estadounidense. Este sistema se alimentaba por hidrógeno, generado mediante una mezcla de agua e hidróxido de litio, que se almacenaba en botellas. Así, estaba garantizado el suministro de combustible, incluso para aplicaciones que pudieran desarrollarse en zonas aisladas. El combustible tenía la ventaja de que era compacto y fácilmente transportable, pero el sistema se encarecía por la utilización de platino como catalizador. La temperatura de operación de este tipo de pilas es relativamente baja (entre 60 °C – 80 °C), por lo que se garantiza un arranque en frío. Tienen alta densidad de potencia y pueden variar con relativa velocidad su punto de funcionamiento, con objeto de entregar la demanda de potencia exigida. Entre sus aplicaciones destacan sistemas de automoción, edificios o incluso aplicaciones portátiles para sustituir las baterías recargables. La potencia máxima suministrada por este tipo de pilas puede variar desde unos pocos vatios hasta varias decenas de kilovatios. El principio de funcionamiento para una pila de combustible tipo PEFC se muestra en la Figura 2.1. Una pila de combustible tipo PEFC utiliza hidrógeno como combustible, y oxígeno

o aire como oxidante. Una vez que el hidrógeno alcanza el ánodo se produce la reacción de oxidación o reacción anódica (2.1). Cuando se produce la reacción de oxidación, los protones  $H^+$  atraviesan la membrana hasta alcanzar el cátodo. Por otro lado, una vez que la molécula de oxígeno alcanza el cátodo, se une con cuatro protones y cuatro electrones dando lugar a dos moléculas de agua (2.2). Por tanto, en la reacción global se produce agua y calor (2.3). El electrolito es una membrana de intercambio protónico que es capaz de dejar pasar los protones y repele los electrones para hacer que estos pasen por el circuito externo generando electricidad. El catalizador utilizado normalmente es Pt, este catalizador aumenta la velocidad a la que se dan las reacciones parciales, ayudando sobre todo a la reacción catódica que es la más lenta de las dos reacciones parciales [4].

**Reacción anódica:**  $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$  Ecuación 2. 1.

**Reacción catódica:**  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  Ecuación 2. 2.

**Reacción global:**  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  Ecuación 2. 3.



**Figura 2. 1.** Principio de funcionamiento de una pila de combustible tipo PEMFC.

A continuación se van a enumerar las ventajas y desventajas de este tipo de tecnología.

□ **Ventajas:**

- La manipulación, el montaje o la hermeticidad son menos complejos que en la mayoría de tipos de pilas de combustible, ya que entre el ánodo y el cátodo hay una fina capa de polímero sólido de estructura plana, y además, la pila de combustible trabaja a temperaturas relativamente bajas.
- El electrolito que se emplea no es corrosivo y no hay necesidad de tener que manipular ácido o cualquier tipo de compuesto corrosivo. Por tanto, se aumenta la seguridad.

- Son tolerantes al CO<sub>2</sub>, por lo que se puede utilizar el aire de la atmósfera como oxidante para la reacción electroquímica.
  - Al emplear un electrolito sólido y seco se eliminan los problemas de reabastecimiento, y por lo tanto, la manipulación de líquidos.
  - Presentan alta tensión, corriente y densidad de potencia.
  - No es necesario trabajar a altas presiones, se puede trabajar a bajas presiones de incluso 1 o 2 bares, y esto, añade seguridad.
  - Presentan una buena tolerancia a la diferencia de presiones de los reactivos para la reacción electroquímica.
  - Son compactas y robustas.
  - Tienen un diseño mecánico bastante sencillo.
  - Los materiales empleados para su construcción son estables.
- Desventajas:
- Son muy sensibles a las impurezas del hidrógeno, por lo que se han desarrollado multitud de unidades de reformado, para poder emplear combustibles convencionales para este tipo de pilas de combustible. Las pilas de combustible de tipo PEFC que directamente utilizan como combustible el metanol, sin ser reformado, han dado lugar a otra variante de las pilas de combustible que es de Metanol Directo (DMFC).
  - No toleran más de 50 ppm de CO y presentan una baja tolerancia a partículas de azufre.
  - Los reactivos en forma de gas tienen que ser humidificados. Si se utiliza agua para la humidificación de los gases, la temperatura de operación de la pila de combustible debe ser inferior a la temperatura de ebullición del agua, para restringir las posibilidades de cogeneración.
  - El catalizador de platino y la membrana de polímero sólido utilizados son elementos muy caros del sistema.

### 2.1.2. Pila Alcalina (AFC)

F. T. Bacon fue el primero que experimentó con pilas alcalinas utilizando hidróxido de potasio, en vez de los electrolitos ácidos conocidos desde los primeros experimentos de Grove. Los electrodos de difusión de gas aumentaban el área de reacción entre el electrodo, el electrolito y el combustible. Además, Bacon utilizaba el hidrógeno comprimido a alta presión para resguardar los poros de los electrodos del electrolito acuoso. En 1960, la NASA y la compañía Pratt & Whitney establecen un convenio bajo el programa Apollo, para enviar al espacio una nave

propulsada por una pila de combustible de tipo alcalina. En la actualidad, la NASA emplea pilas de combustible de este tipo fabricadas por UTC Fuel Cells en el programa Shuttle.

En este tipo de pilas, a diferencia de las pilas de combustible tipo PEFC, el electrolito conduce iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) desde el cátodo hacia el ánodo. El electrolito está formado por una mezcla alcalina fundida de hidróxido de potasio (KOH) que puede ser móvil o inmóvil. En el caso de pilas de combustible con electrolito fluido, el electrolito circula continuamente entre los electrodos. En las pilas de combustible con electrolito fijo, el electrolito consiste en una fina pasta adherida a una matriz porosa de amianto o similar. La temperatura de operación oscila entre  $65^\circ\text{C}$  y  $220^\circ\text{C}$ , y la presión es de una atmósfera. Cada celda puede generar entre  $1.1\text{ V} - 1.2\text{ V}$ . La Figura 2.2 muestra el funcionamiento básico de las celdas de combustible AFC. En el ánodo se da la reacción anódica (2.1), oxidando el hidrógeno que cede electrones. Los electrones circulan por el circuito externo hacia el cátodo, generando electricidad. En el cátodo se da la reacción catódica (2.2) que consiste en la reducción del oxígeno, con la incorporación de los electrones cedidos por el ánodo y la generación de agua como subproducto, la reacción global se presenta en (2.3). El electrolito en este caso es una solución concentrada de hidróxido de potasio (KOH), que es capaz de transportar las cargas, es decir, los iones hidroxilo negativos (iones  $\text{OH}^-$ ) formados en el electrodo del cátodo, hacia el ánodo por el interior de la pila. Y así, conectando el ánodo con el cátodo, a través de una resistencia externa, la pila es capaz de suministrar energía eléctrica [5].

Ventajas:

- Trabajan a baja temperatura.
- Tienen un arranque rápido.
- Alta eficiencia.
- Es necesaria muy poca cantidad de catalizador y esto hace que se disminuyan los costes.
- No tiene problemas de corrosión.
- Se operan de una forma sencilla.
- Tienen poco peso y volumen.

Desventajas:

- Son extremadamente intolerantes al  $\text{CO}_2$  (máximo 350 ppm) y muestran cierta intolerancia al CO. Esto hace que se limite el tipo de oxidante y combustible a utilizar. Por tanto, el oxidante debe ser oxígeno puro o aire sin  $\text{CO}_2$  y el combustible tiene que ser hidrógeno puro.
- El electrolito empleado es líquido, y esto da lugar a problemas de manipulación.

- Se requiere un tratamiento de evacuación del agua bastante complejo.
- Su tiempo de vida es relativamente corto.

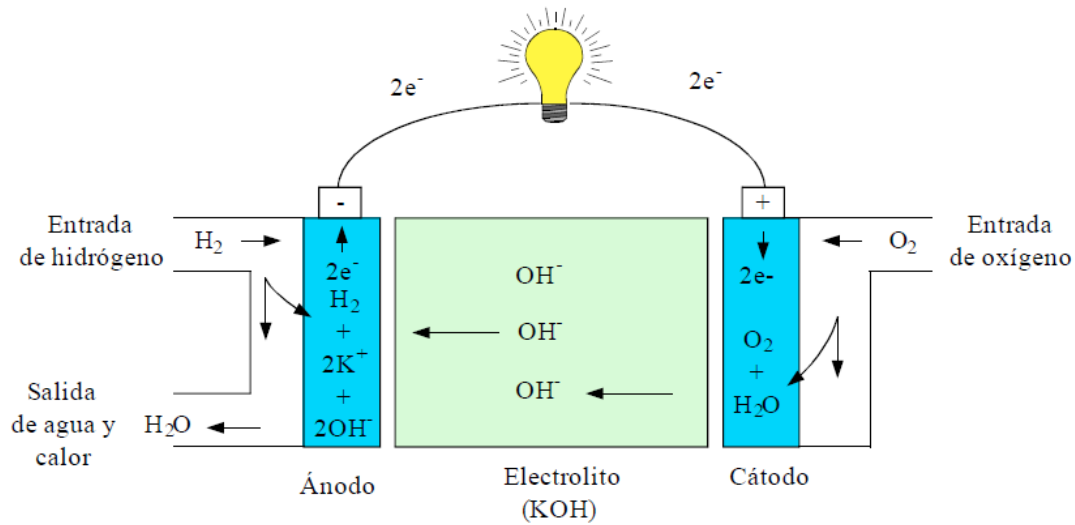
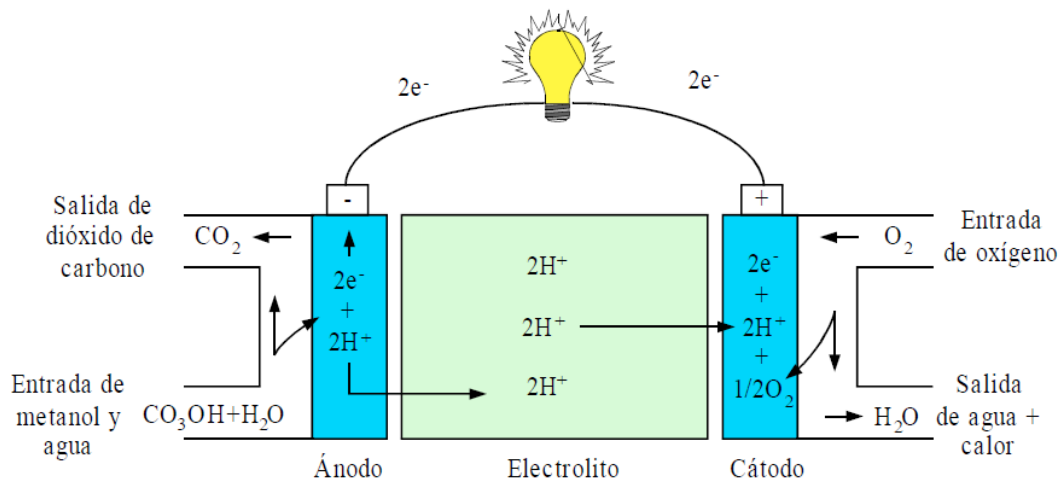
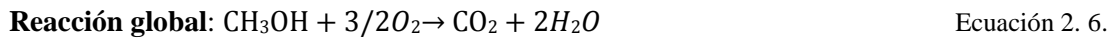
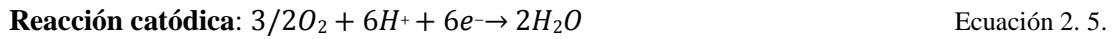
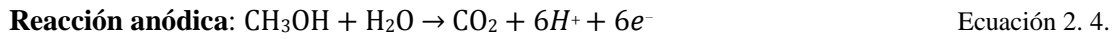


Figura 2. 2. Esquema básico de una celda de combustible de tipo AFC.

### 2.1.3. Pila de Metanol Directo (DMFC)

En 1990, el Jet Propulsion Laboratory de la NASA junto con la Universidad del Sur de California, desarrollaron una pila de combustible de metanol directo. Este tipo de pilas de combustible vienen reemplazando a las baterías tradicionales en algunas aplicaciones. Se espera que ganen espacio en el mercado, gracias a que poseen un mayor tiempo de vida en comparación con las baterías de ión Litio y por la ventaja de que pueden ser recargadas cambiando simplemente el cartucho de combustible. Este tipo de pilas está siendo desarrollado por las compañías Samsung (en Corea) y Toshiba, Hitachi, NEC y Sanyo (en Japón). Al igual que en las pilas de combustible tipo PEM, estas pilas de combustible emplean un electrolito de membrana polimérica. Sin embargo, el catalizador del ánodo extrae el hidrógeno del metanol líquido, eliminando así la necesidad de un reformador de combustible. Presentan eficiencias del orden del 40% y la temperatura de trabajo está alrededor de  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Son empleadas en aplicaciones de pequeño a mediano tamaño, para alimentar teléfonos móviles y ordenadores portátiles. La Figura 2.3 muestra el funcionamiento básico de una celda de tipo DMFC. En este tipo de celdas, las reacciones anódica y catódica cambian con respecto a los dos tipos de pilas de combustible estudiados hasta ahora. En el ánodo se usa como combustible metanol y agua y la reacción anódica que tiene lugar se presenta en (2.4) donde se puede apreciar cómo se liberan los electrones y los átomos de hidrógeno cargados positivamente, además de aparecer la formación de  $\text{CO}_2$ . El cátodo es alimentado por oxígeno, y este se combina con los protones y los electrones que se han generado en el ánodo, formando agua. (2.5). En este tipo de pilas de combustible se puede apreciar como

al ser alimentadas por metanol, el número de iones y electrones que se intercambian son 6, frente a los 2, que son necesarios en el caso de utilizar hidrógeno como combustible (2.6). Por tanto, este tipo de oxidaciones son más lentas y hay una mayor dificultad en la producción de potencia [6].



**Figura 2. 3.** Esquema básico de una celda de combustible de tipo DMFC.

□ **Ventajas:**

- Utilizan un combustible líquido. El tamaño de los depósitos es menor y puede aprovecharse la infraestructura actual de suministro.
- No es necesario ningún proceso de reformado.
- El electrolito es una membrana de intercambio protónico (similar a las pilas de tipo PEMFC).

□ **Desventajas:**

- Baja eficiencia respecto a las celdas de hidrógeno.
- Necesita grandes cantidades de catalizador (metal noble) para la electro-oxidación del metanol en el ánodo.

#### 2.1.4. Pila de Ácido Fosfórico (PAFC)

Este tipo de pilas de combustibles han tenido un progreso más lento que los demás tipos de pilas de combustible por la baja conductividad del ácido fosfórico. En 1961, G. V. Elmore y H. A. Tanner realizan un experimento con una pila de combustible de este tipo, empleando un

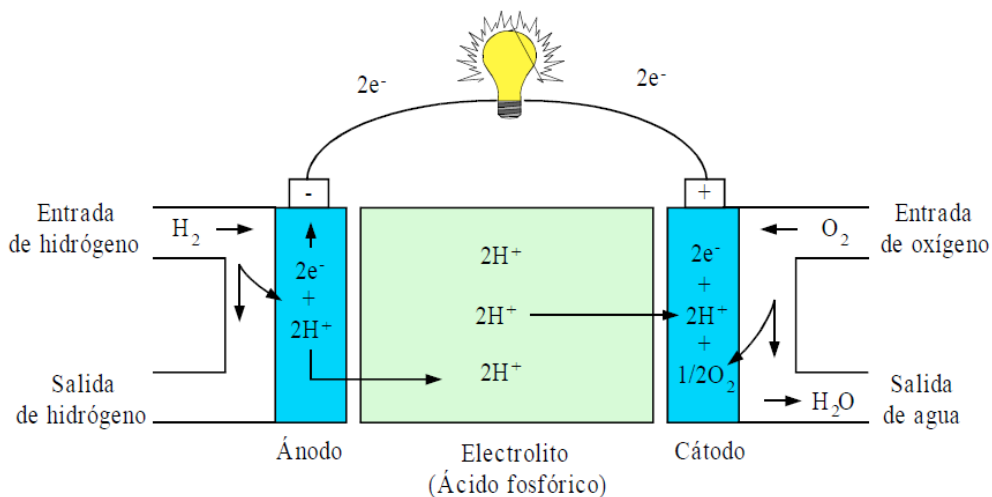
electrolito que era 35% de ácido y 65% de polvo de silicio, pegado a una junta de teflon. En este caso, la pila de combustible funcionaba con aire y no con oxígeno. A mediados de los sesenta, la Armada Estadounidense estudia las posibilidades de emplear combustibles convencionales en las pilas de combustible de tipo PAFC. Para ello, emplearon una pila fabricada por Allis-Chalmers y un reformador de Engelhard Industries. Las pilas de combustible de ácido fosfórico están muy extendidas comercialmente (instaladas en 19 países en: hospitales, hoteles, edificios de oficinas, colegios, plantas de tratamiento de aguas, etc.). Su eficiencia alcanza el 40% en la producción de electricidad y el 85% en cogeneración. Trabajan a temperaturas comprendidas entre 150 °C - 200 °C y a presiones de una atmósfera. Cada celda puede producir alrededor de 1.1 V y tolera aproximadamente el 1.5% de impurezas de CO<sub>2</sub>.

Este tipo de pilas de combustible emplean un electrolito que conduce iones de hidrógeno (H<sup>+</sup>) desde el ánodo hacia el cátodo. El electrolito está formado, como su propio nombre indica, por un líquido de ácido fosfórico dentro de una matriz de carburo de silicio. Existen algunas pilas de combustible que emplean un electrolito de ácido sulfúrico. La Figura 2.4 muestra el funcionamiento básico de una celda de tipo PAFC. Este tipo de pilas de combustible tienen una matriz que contiene el electrolito (ácido fosfórico), esta matriz está situada entre dos electrodos recubiertos con una capa de catalizador, que son el ánodo y el cátodo, en donde se producen las reacciones anódica (2.1) y catódica (2.2). Los iones de hidrógeno son transferidos desde el ánodo hasta el cátodo a través del electrolito, y los electrones del ánodo hasta el cátodo a través del circuito externo. La reacción global puede apreciarse en (2.3). Las reacciones tanto del ánodo como del cátodo, ocurren en la llamada TPB (zona de tres fases). Esta zona recibe este nombre porque en esa zona están presentes las tres fases: la fase sólida que corresponde al catalizador de Pt, la fase líquida que corresponde al ácido fosfórico y por último, la fase gas corresponde al hidrógeno o al oxígeno, según corresponda. El electrodo consiste en una capa de catalizador donde tiene lugar la reacción electroquímica y un sustrato donde la capa de catalizador se soporta mecánicamente. Además, la matriz que se usa normalmente se compone de SiC con una pequeña cantidad espolvoreada de PTFE, y su única función es contener el ácido fosfórico por acción capilar [7].

□ Ventajas:

- Toleran hasta un 30% de CO<sub>2</sub>, por lo tanto, se puede utilizar el aire directamente de la atmósfera como oxidante para la reacción electroquímica.
- Aunque trabajan a baja temperatura, las temperaturas son superiores a las temperaturas de operación utilizadas por las pilas de combustibles explicadas anteriormente, y por tanto, se puede aprovechar el calor residual para realizar cogeneración.

- Se emplea un electrolito con características estables, con una baja volatilidad incluso para temperaturas superiores a 200 °C.
- Desventajas:
- Presentan una tolerancia de sólo hasta el 2% de CO.
  - Se emplea un electrolito líquido corrosivo a temperaturas medias, lo cual supone problemas de manipulación y seguridad.
  - Permite la entrada de agua y esto puede hacer que se diluya el electrolito ácido.
  - Son grandes y pesadas.
  - No pueden autoreformar el combustible.
  - Necesitan alcanzar una determinada temperatura antes de empezar a funcionar, es decir, deben mantener su temperatura de operación.



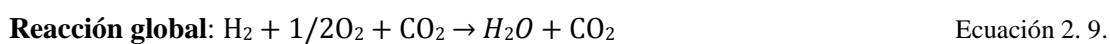
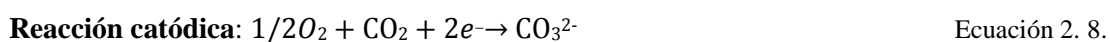
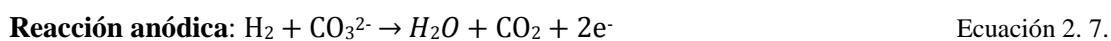
**Figura 2. 4.** Esquema básico de una celda de combustible de tipo PAFC.

### 2.1.5. Pila de Carbonato Fundido (MCFC)

Durante los años treinta, E. Baur y H. Preis, experimentaron con electrolitos de óxido sólido a alta temperatura. Encontraron problemas con la conductividad eléctrica y las reacciones químicas no deseadas entre el electrolito y algunos gases (entre ellos el  $CO_2$ ). Dos décadas después, los científicos H. J. Broers y J. A. A. Ketelaar, viendo las limitaciones de los óxidos sólidos, se centran en las sales de carbonato fundido. En 1960, anuncian que han conseguido hacer trabajar, durante seis meses, una pila de combustible que emplea como electrolito una mezcla de litio, sodio y carbonato potásico, impregnado en un disco de aglomerado poroso de óxido de magnesio. Sin embargo, descubrieron que la cantidad de energía producida respecto a la cantidad de combustible consumida era inferior a lo esperado. Esto era debido a que por la zona de unión de electrodo y electrolito (por las juntas), se producían pérdidas. A mitad de los años sesenta, el

Centro de Desarrollo e Investigación de Equipos de Movilidad de la Armada Estadounidense prueba varias pilas de combustible de este tipo fabricadas por Texas Instruments. Eran pilas con potencia de salida de entre 100 W y 1000 W y se diseñaban para utilizarse en vehículos de combate, usando un reformador externo para extraer el hidrógeno. La Armada pretendía emplear combustibles tradicionales para que el suministro en el campo no presentara dificultades.

Las pilas de combustible de carbonato fundido emplean un electrolito compuesto por una mezcla de carbonatos de litio y de potasio. Por este electrolito se transportan iones de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) desde el cátodo hasta el ánodo (a la inversa de la mayoría de las pilas de combustible). Son pilas que trabajan a altas temperaturas (alrededor de 650 °C) y presiones de entre 1 y 10 atmósferas. Cada celda puede llegar a producir entre 0.7 V y 1 V. Utilizan el  $\text{CO}_2$  como combustible y el oxígeno como oxidante. Hasta el momento se han realizado pruebas con pilas de combustible desde 10 kW hasta 2 MW y han sido las primeras en emplearse en aplicaciones prácticas. La Figura 2.5 muestra el funcionamiento básico de una celda de tipo MCFC. Este tipo de pilas de combustible trabajan con un electrolito fundido que es una mezcla de carbonatos de metales alcalinos. En este caso, el transporte es realizado por los iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), que se consumen en el ánodo (2.7) y se regeneran en el cátodo (2.8), y como reacción global la 2.9. Es necesaria una alta temperatura de operación para que el electrolito alcance una conductividad suficiente (600-650 °C) [8]. Gracias a esta alta temperatura hace innecesaria la utilización de metales nobles para las reacciones de oxidación y reducción, y se emplea níquel sintetizado para fabricar los electrodos. Además, otra ventaja de estas altas temperaturas es que da la posibilidad de obtener elevados rendimientos globales. En cambio, es necesaria una estabilidad de los componentes de los que están fabricados las celdas, ya que hay una corrosión muy elevada, y esto no es fácil de conseguir. Una de sus principales ventajas es poder utilizar combustibles que contengan monóxido y dióxido de carbono, como los gases que se obtienen por reformado de gas natural e incluso carbón [9].



□ Ventajas:

- Permiten el reformado interno espontáneo de combustible.
- Generan una gran cantidad de calor.
- Alta velocidad en las reacciones electroquímicas.
- Alta eficiencia.

- No necesitan que el catalizador sea un metal noble y esto, abarata los costes.
- Desventajas:
- Para su mayor desarrollo, necesitan que se diseñen materiales resistentes a la corrosión y dimensionalmente estables y resistentes. El catalizador de óxido de níquel del cátodo puede disolverse en el electrolito provocando fallos en el funcionamiento. La inestabilidad dimensional puede provocar deformación, alterando la zona activa de los electrodos.
  - Presentan una alta intolerancia al azufre. En particular, el ánodo no tolera más de 1.5 ppm de partículas de azufre en el combustible. En caso contrario, la pila de combustible sufriría un deterioro significativo en su funcionamiento.
  - Tienen un electrolito líquido, con los correspondientes problemas de manipulación.
  - Requieren de una fase de pre-calentamiento antes de empezar a funcionar.

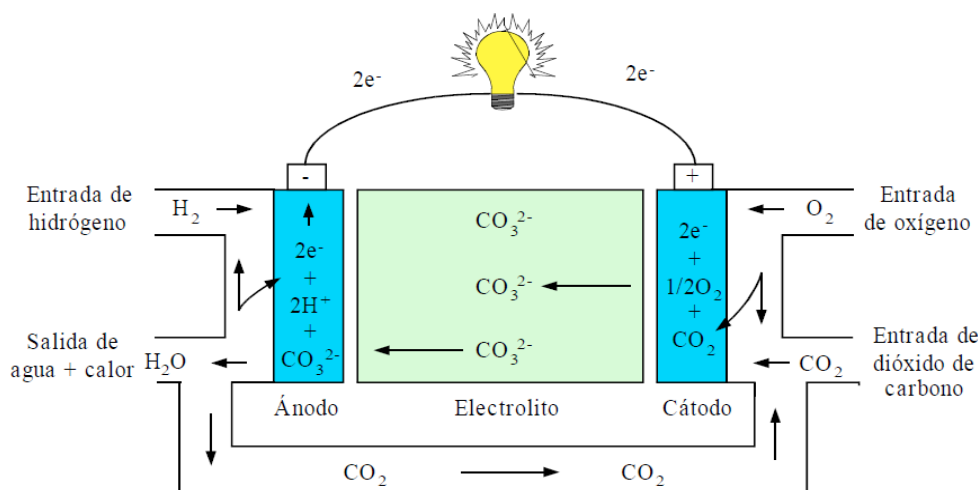


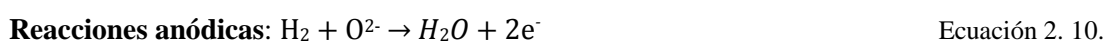
Figura 2. 5. Esquema básico de una celda de combustible de tipo MCFC.

### 2.1.6. Pila de Óxido Sólido (SOFC)

A finales de los años treinta, los científicos E. Baur y H. Preis experimentaron con electrolitos de óxido sólido, empleando materiales como el zirconio, ytrio o lantano.

Las pilas de combustible tipo SOFC emplean un electrolito que conduce iones de óxido ( $O^{2-}$ ) desde el cátodo al ánodo (al contrario que otras pilas de combustible). El electrolito es un óxido sólido, normalmente el zirconio. Para los electrodos, se emplean metales como el níquel o el cobalto. Trabajan a muy alta temperatura (alrededor de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) y a presiones de una atmósfera. Cada celda puede producir en torno a  $0.8\text{ V}$  ó  $1\text{ V}$ . Este tipo de pilas de combustible se emplean en aplicaciones estacionarias o como sistemas auxiliares de potencia (APU). La Figura 2.6 recoge el funcionamiento básico de una celda de tipo SOFC. Este tipo de pilas de combustible están

formadas por dos electrodos porosos separados por un electrolito que permite el paso de iones óxido y evita el paso de electrones. El oxígeno que se utiliza como oxidante reacciona con los electrones que llegan al cátodo a través del circuito externo, y se forman los iones de óxido (2.12). Estos iones formados se mueven a través del electrolito hasta el ánodo y allí, al entrar en contacto con el combustible da lugar a las reacciones anódicas. El combustible que se utiliza puede ser H<sub>2</sub> o una mezcla de H<sub>2</sub> con CO, si se utiliza como combustible H<sub>2</sub>, este daría lugar a la Ec. 2.10, en cambio, si el combustible que se utiliza es la mezcla de H<sub>2</sub> y CO se darían dos reacciones anódicas que serían además de la 2.10, la 2.11. Las reacciones globales del sistema, teniendo en cuenta el combustible utilizado, serían 2.13 y 2.14 [10].



□ **Ventajas:**

- Permiten el reformado interno espontáneo de combustible. Gracias a que los iones de óxido viajan a través del electrolito, la celda de combustible se puede emplear para oxidar cualquier combustible gaseoso.
- Generan una gran cantidad de calor.
- Las reacciones electroquímicas son muy rápidas.
- Tienen una alta eficiencia.
- Pueden trabajar a densidades de corriente más altas que las pilas de combustible de carbonato fundido.
- El electrolito es sólido, evitando los problemas de manipulación de líquidos.
- No necesitan los metales nobles como catalizador.

□ **Desventajas:**

- Para su total implantación en el mercado, necesitan que se desarrollen materiales que tengan suficiente conductividad, que permanezcan en estado sólido a la temperatura de operación, que sean químicamente compatibles con los otros componentes de la celda, que sean dimensionalmente estables y que tengan una alta resistencia.
- Presentan una moderada intolerancia al azufre (50 ppm).

- No es una tecnología madura.

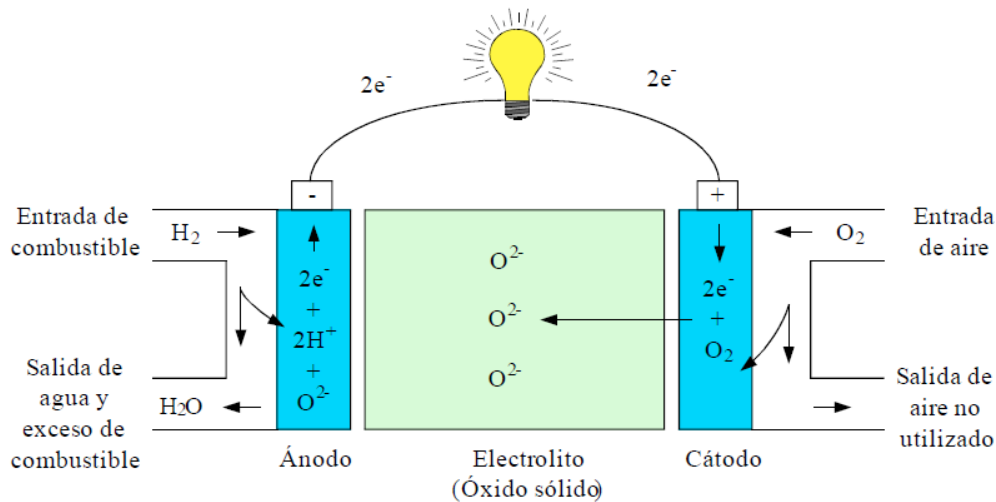


Figura 2. 6. Esquema básico de una celda de combustible de tipo SOFC.

Además de estos seis tipos de pilas de combustible principales, están apareciendo otros subtipos, como consecuencia del desarrollo e investigación en algunos de los anteriormente expuestos.

Por ejemplo, la pila de combustible de *Ácido Fórmico Directo* (DFAFC) [11], [12], que es una subcategoría de las pilas de tipo PEFC. En ellas el ácido fórmico, que es el combustible, alimenta directamente a la pila de combustible sin necesidad de reformado. Entre sus aplicaciones destacan dispositivos electrónicos portátiles como teléfonos u ordenadores portátiles. Este tipo de pilas de combustible presentan dos ventajas importantes respecto a las pilas de combustible PEFC. Por un lado, el almacenamiento del ácido fórmico es mucho más sencillo y seguro que el del hidrógeno. Por otro lado, al ser líquido a temperatura ambiente, no necesita estar sometido a altas presiones o bajas temperaturas. La reacción química que tiene lugar en el ánodo es la oxidación del ácido fórmico convirtiéndose en dióxido de carbono y agua. En el cátodo, los iones de hidrógeno que atraviesan la membrana se combinan con el oxígeno para formar agua.

Las pilas de combustible de *Etanol Directo* (DEFC) [13], [14] también son una subcategoría de las pilas de combustible PEFC, donde el etanol alimenta directamente a la pila de combustible sin necesidad de reformado. El etanol como combustible es una alternativa atractiva, ya que es menos tóxico y es más fácil de suministrar que el metanol. Además es más rico en hidrógeno y tiene mayor densidad energética (8 kW/kg) que el metanol (6.1 kW/kg). Puede obtenerse en grandes cantidades a partir de la biomasa mediante procesos de fermentación de recursos renovables como el azúcar de caña, el trigo o el maíz. Las pilas de combustible DEFC

no necesitan metales nobles como catalizadores, es más, se han obtenido densidades de potencia del orden de  $140 \text{ mW/cm}^2$  empleando hierro, níquel o cobalto.

Las pilas de combustible de **Cerámica Protónica** (PCFC) [15], [16] emplean como electrolito un material cerámico que presenta una alta conductividad protónica a elevadas temperaturas. Este tipo de pilas poseen las mismas ventajas térmicas y cinéticas que las pilas de combustible de alta temperatura (alta eficiencia en cogeneración) a la vez que tiene la capacidad de oxidar el combustible fósil directamente sin necesidad de reformado. Las moléculas gaseosas de los hidrocarburos (combustible fósil) son absorbidas en la superficie del ánodo en presencia de vapor de agua, liberándose así los átomos de hidrógeno que viajarán a través del electrolito.

Por último, las pilas de combustible de **Borhídrido Directo** (DBFC) [17], [18], que son consideradas una subcategoría de las pilas de combustible alcalinas, emplean como combustible una solución de borhídrido de sodio. La ventaja del borhídrido de sodio respecto al hidrógeno en una pila de combustible de tipo alcalina, es que el uso de un combustible altamente alcalino y con cantidad de borax (borato de sodio) protege a la pila de combustible de posibles envenenamientos con dióxido de carbono. Es decir, hacen que este tipo de pilas de combustible toleren mejor el dióxido de carbono que existe en el aire.

## 2.2. Estructura de una celda de tipo PEFC

Una celda de combustible tipo PEFC está constituida por una serie de elementos para ayudar al correcto funcionamiento de la misma. En su estructura podemos encontrar los siguientes elementos: Electrodo y membrana (MEA), Capa difusoras de gases (GDL), Placas bipolares (BP) y Placas terminales.

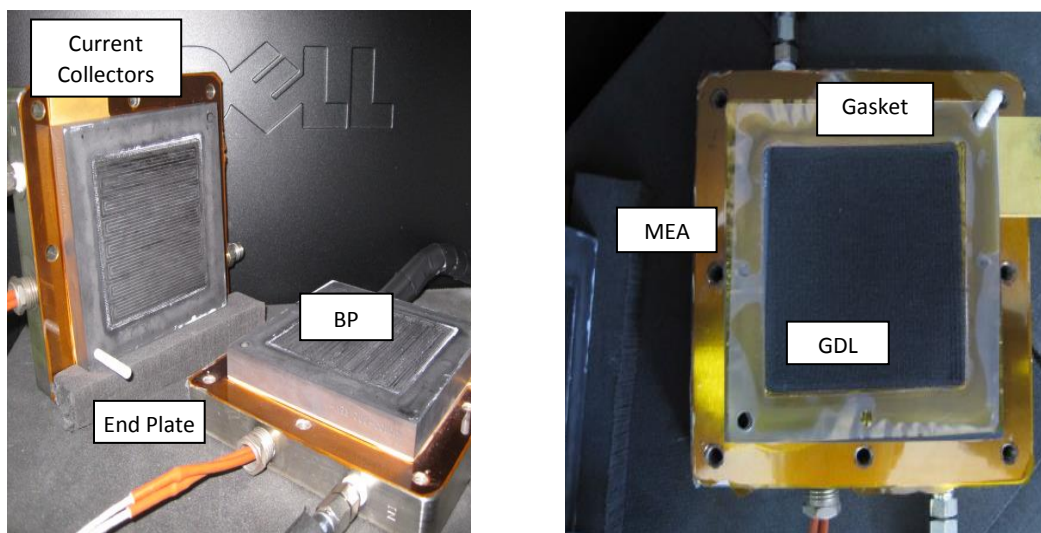


Figura 2. 7. Partes de una celda de combustible tipo PEFC.

A continuación se va a hacer una descripción de cada uno de los componentes que forman una celda de combustible tipo PEFC resaltando las características principales que deben tener cada uno de ellos para un correcto funcionamiento de la misma.

### 2.2.1. Membrana y electrodos (MEA)

Los electrodos y la membrana de intercambio protónico constituyen el núcleo de la celda de combustible tipo PEFC. Tomando como referencia la Figura 2.1 y Figura 2.7, la reacción anódica se da en el electrodo del ánodo produciendo electrones e iones  $H^+$ , ver Sección 2.1, ecuación (2.1), mientras que en la reacción catódica se consumen los electrones generados en la reacción anódica, ver Sección 2.1, ecuación (2.2) y así, se cerraría el circuito eléctrico y se produce una corriente que puede ser aprovechada. Como resultado general, se obtiene la reacción global, ver Sección 2.1, ecuación (2.3) donde además de electricidad, el único producto generado es agua líquida. De los dos electrodos empleados para llevar a cabo la reacción, el electrodo del cátodo es el que introduce más pérdidas energéticas en el sistema (pérdidas por activación) ya que su cinética de reducción es de varias órdenes de magnitud inferiores a la del ánodo [19], [20].

En la membrana de intercambio protónico, las celdas de combustible tipo PEFC suelen utilizar el Nafion, que es un material registrado por Dupont. Entre las más empleadas se encuentran las membranas de ácido perfluorosulfónico (copolímero de tetrafluoroetileno unido a monómeros perfluorosulfonados) que ofrecen una alta capacidad de conductividad protónica, una buena estabilidad química y una alta estabilidad mecánica. La función de la membrana de intercambio protónico es facilitar el paso de los iones positivos ( $H^+$ ) y proporcionar una barrera a los gases reactantes y cargas negativas ( $e^-$ ). Es muy importante que la membrana deba mantenerse hidratada en todo momento, ya que los protones se transportan a través de la membrana conjuntamente con moléculas de agua [21]. En caso de que la membrana se deshidrate, la conductividad protónica disminuirá, afectando significativamente al rendimiento de la celda.

Por otro lado, un exceso de hidratación puede traducirse en un encharcamiento del electrodo del cátodo que impediría al oxígeno alcanzar el catalizador (impidiéndose la reacción catalítica). Debido al complejo y necesario equilibrio que se requiere en la membrana para mantener las buenas prestaciones en una celda de combustible tipo PEFC, la gestión de agua en la misma es uno de los fenómenos más analizados actualmente por los investigadores.

Hemos de añadir, que la gestión del agua es uno de los fenómenos más analizados actualmente por los investigadores, ya que para mantener las buenas prestaciones en una celda de combustible de tipo PEFC es necesario mantener el equilibrio en la membrana de intercambio protónico, y este equilibrio a veces es complicado de mantener de forma correcta [22], [23].

Los electrodos de una celda consisten en una fina capa catalítica que recubren ambas caras de la membrana de intercambio protónico. La reacción electroquímica se da en la superficie,

donde se juntan los cuatro componentes principales que son los gases combustible y oxidante, los protones y los electrones, que intervienen en la reacción. La oxidación se da en el ánodo y la reducción en el cátodo. Por tanto, los electrones son liberados a través del catalizador y los protones son transportados a través de la membrana, siendo muy importante que estos estén en contacto con la MEA para que se dé correctamente el transporte protónico. Los gases reactivos viajan a través de los huecos de la MEA, por lo tanto los electrodos deben de ser porosos.

El platino es el material que se utiliza más comúnmente como catalizador. Esto es gracias a sus propiedades para ser utilizado en medios ácidos, pero el principal problema es su elevado coste (aproximadamente 22 €/g). Por lo tanto, hoy en día se están estudiando otras alternativas para poder reemplazar si no totalmente, sí parcialmente a dicho material en la fabricación de MEAs, aunque por ahora los materiales encontrados presentan varios inconvenientes, entre ellos, podemos destacar que su tiempo de vida es demasiado corto o el reducido poder catalítico en comparación con el platino [24].

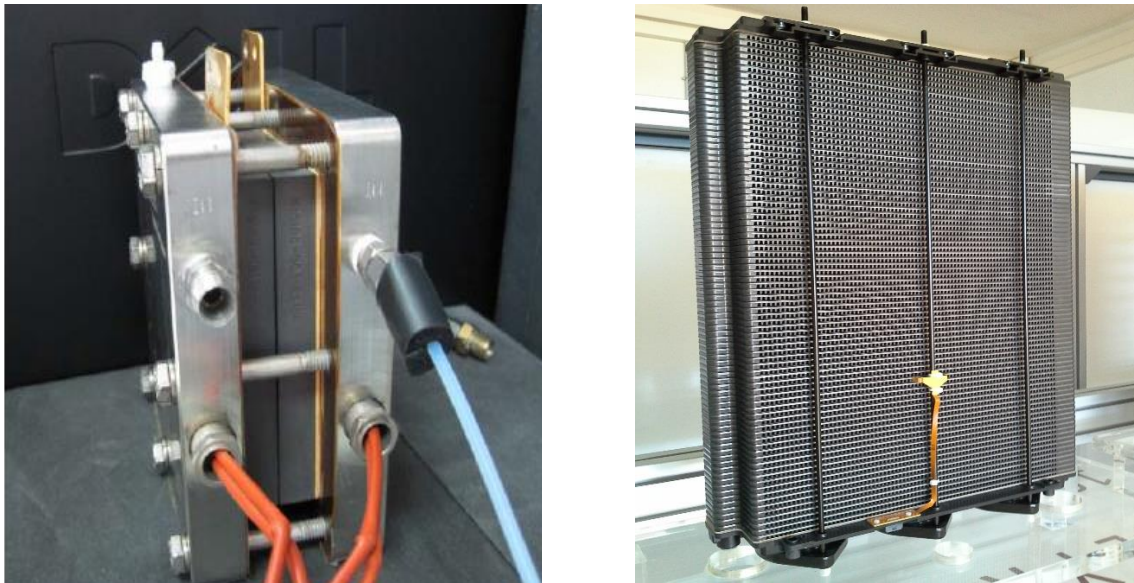
### **2.2.2. Capa difusora de gases (GDL)**

La capa difusora de gases (GDL) es un material poroso situado entre la placa bipolar y la capa catalítica, Figura 2.7.

Su función principal es hacer llegar los reactivos a la capa catalítica de la manera más uniforme posible, asegurando que todos los reactivos sean llevados a la capa catalítica a la velocidad adecuada y sin impedimentos. También debe de proporcionar la evacuación de forma correcta del agua generada en la reacción. Para este propósito, la GDL suele tratarse con un material hidrófobo (comúnmente se utiliza el PTFE). Al tratar la GDL con PTFE, como inconveniente, se dificulta el transporte de oxígeno hacia el catalizador por lo que es necesario llegar a una solución de equilibrio. Otra propiedad importante para una GDL es la de ser un buen conductor eléctrico, ya que debe de proporcionar el paso de la corriente eléctrica desde las placas bipolares a la superficie catalítica, permitiendo el paso de los electrones para completar el circuito eléctrico. También debe de ser capaz de liberar el calor que se genera en las reacciones electroquímicas de la superficie catalítica hacia las placas bipolares, las cuales tienen la capacidad de poder eliminarlo. Y por último, la GDL debería actuar como soporte mecánico a la MEA, para que se eviten los bloqueos de los canales por los que circulan los gases. Por tanto, los requisitos que debe cumplir un correcto diseño e implementación de una GDL son: 1) ser lo suficientemente porosa para permitir el paso de los gases reactivos y del agua, 2) tener suficiente capacidad de conducción eléctrica y térmica, y por último 3) ser lo suficientemente rígida para mantener la MEA, pero al mismo tiempo lo suficientemente flexible para que haya buenos contactos eléctricos. Los materiales más comúnmente utilizados para la GDL son el papel o la tela de carbón o el grafito.

### 2.2.3. Placas bipolares

Las placas bipolares son un componente multifuncional de la estructura de una celda de combustible tipo PEFC, que permiten que la membrana junto con los electrodos (MEA) y la capa de difusión de gases (GDL) permanezcan unidos entre sí, Figura 2.7. Cuando hay una sola celda de combustible individual, este tipo de placas se denominarían placa colectora, ya que en una sola celda, estas placas son las encargadas de recuperar la corriente generada que pasa por el circuito externo. En cambio, si se trata de varias celdas de combustible unidas entre sí, formando un stack, estas placas pasarían a denominarse placas bipolares, actuando como ánodo y como cátodo, para cada celda que tenga a un lado y al otro, respectivamente, Figura 2.8.



**Figura 2. 8.** Diferencia entre una placa colectora en una monocelda (izquierda) y una placa bipolar para un stack (derecha).

Las principales funciones de las placas bipolares son [21], [25]:

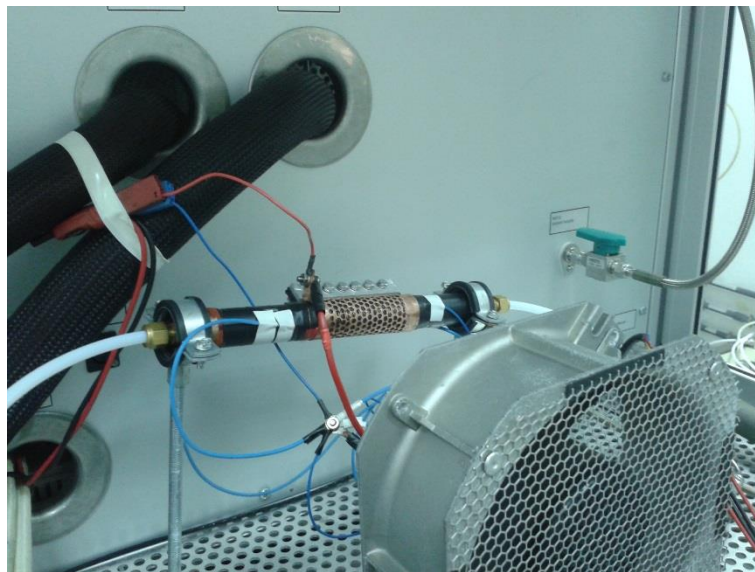
- Suministrar el combustible y el oxidante a los centros activos de los electrodos y evacuar el agua generada en el cátodo.
- Transportar los electrones hasta las placas terminales.
- Proporcionar integridad estructural al stack.
- Disipar el calor generado.
- Dotar a la celda de resistencia a la corrosión, estando ésta en contacto con oxígeno, hidrógeno, agua y ácido sulfónico ( $\text{H-S(=O)}_2\text{-OH}$ ).

Por tanto, para que las placas bipolares puedan llevar a cabo estas funciones, deben de tener una serie de propiedades como son: 1) tener una buena conductividad eléctrica, 2) ser impermeables a los gases, 3) ser rígidas, 4) presentar una resistencia eléctrica adecuada y 4) ser térmicamente conductoras.

Con el fin de conseguir suministrar el combustible y el oxidante a los centros activos del catalizador de una forma eficiente, se han desarrollado varias tipologías de placas bipolares que se pueden clasificar según su patrón de flujo: paralelo, anti-paralelo, perpendicular, serpentín, cuadrícula, biomimético, etc.

Cada una de las configuraciones tiene sus ventajas y sus inconvenientes en cuanto a pérdida de carga, velocidades máximas en los conductos, superficie de contacto entre la placa bipolar y la GDL, para facilitar la evacuación del agua, etc. Así por ejemplo, comparando dos de los diseños más comunes, paralelo y serpentín. En el caso de la placa bipolar en paralelo, presenta ventajas como poca caída de presión y la desventaja de que la distribución de flujo es poco homogénea dificultando la evacuación de agua. En cuanto a la configuración en serpentín, los efectos son los opuestos presentando muy buena distribución de flujo (facilitando la evacuación de agua) pero proporcionando una alta pérdida de carga. Para combinar los efectos positivos de la configuración en paralelo y serpentín, se suelen usar placas bipolares en paralelo con múltiples canales en serpentín.

Actualmente, el principal problema que presentan las placas bipolares es su alto coste y su elevado peso. Alrededor de un 70%-80% del peso total de una pila de combustible tipo PEFC se debe únicamente a las placas bipolares [26]. Una línea de investigación reciente trata de desarrollar pilas de combustible tipo PEFC tubulares, Figura 2.9. En este tipo de estructura, a diferencia de una estructura planar (Figura 2.8), sería necesario un único plato bipolar para el ánodo y otro para el cátodo, de longitud similar a la longitud del núcleo interno del stack. Esto reduciría notablemente su peso aumentando la densidad de potencia por unidad de masa [27], [28]. Sin embargo, dicha tecnología se encuentra actualmente en fase en desarrollo.



**Figura 2. 9.** Prototipo de pila de combustible con estructura tubular fabricada en el Laboratorio de Energías Renovables del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) en el Centro de Experimentación “El Arenosillo”.

#### 2.2.4. Placas terminales

Las placas terminales están situadas en los dos extremos de la celda cerrando el circuito eléctrico y permitiendo el paso de los electrones desde el ánodo hasta el cátodo, Figura 2.7. La principal característica que se exige a este componente es que sea ligero, coste reducido y que presente una alta conductividad eléctrica.

### 2.3. Funcionamiento de la pila de combustible de hidrógeno de membrana polimérica

Como hemos comentado anteriormente, existen varios tipos de pilas de combustible, no obstante, centraremos la descripción sobre el principio de funcionamiento de las pilas de combustible de tipo PEFC, objeto de estudio teórico y experimental de esta Tesis Doctoral.

Una pila de combustible de tipo PEFC es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química de un combustible (hidrógeno), directamente en energía eléctrica evitando el límite impuesto por el ciclo de Carnot, ya que no existen partes móviles. De esta forma, se obtienen rendimientos elevados comprendidos entre el 60% y el 80%. En la Figura 2.10 se mostraba un esquema de una celda de combustible de tipo PEFC. Como se percibe en esta misma Figura, una celda de combustible está formada por dos placas bipolares, dos capas difusoras de gases, un ánodo, un cátodo y una membrana de intercambio protónico, que normalmente es de Nafion, como hemos comentado también anteriormente.

Tomando como referencia la Figura 2.1, en las celdas de combustible de tipo PEFC, el hidrógeno se transporta desde los canales de la placa bipolar del ánodo hasta el ánodo, pasando a través de la capa de difusión de gases (GDL). Una vez que el hidrógeno alcanza el ánodo se produce la reacción de oxidación (o reacción anódica) que aparece en la ecuación (2.1) de la Sección 2.1. Una vez producida la reacción, los protones  $H^+$  atraviesan la membrana hasta alcanzar el cátodo.

Por el otro lado, el oxígeno se transporta por la placa bipolar del cátodo hasta el cátodo atravesando la GDL. Una vez la molécula de oxígeno ha alcanzado el cátodo, éste se une con cuatro protones y cuatro electrones generando dos moléculas de agua, como aparece en la ecuación (2.2) de la Sección 2.1. Es importante añadir, que la velocidad de la reacción en el cátodo es mucho más lenta que la reacción en el ánodo [19], [29], [30], ya que para darse la reacción en el cátodo tienen que coincidir en un mismo punto una molécula de  $O_2$  (gas) con cuatro protones y cuatro electrones (liberados por la presencia del catalizador que se encuentra en estado sólido) y la producción de agua (líquida). Estos puntos se denominan *Triple-Phase-Boundary* (TPB).

Como resultado de la combinación de la reacción anódica y catódica se obtiene la reacción global de la ecuación (2.3) de la Sección 2.1. Además, se produce una corriente eléctrica debida al movimiento de electrones que genera una diferencia de tensión. La dependencia entre la tensión

generada entre los extremos de la celda y la corriente suministrada se denomina Curva de Polarización.

De esta forma, se consigue generar una corriente eléctrica, y por lo tanto, una potencia eléctrica aprovechable. Destacar que el único subproducto generado en la reacción global es el agua. Esta agua generada podría separarse de nuevo mediante electrólisis en hidrógeno y oxígeno. A su vez, el hidrógeno producido sería realimentado hacia la celda de combustible, consiguiendo así una mayor eficiencia en el proceso completo. Gracias a la capacidad de generación de energía eléctrica de forma no contaminante, la tecnología de las pilas de combustible es considerada como renovable y en los últimos años, países como Canadá, EEUU y Japón, están realizando grandes inversiones en el desarrollo y la puesta en marcha de esta tecnología. Empresas como General Motors afirman que a largo plazo, el mundo estará basado en la economía del hidrógeno.

#### 2.4. Curva de Polarización y pérdidas de tensión

La curva de polarización describe el funcionamiento y las prestaciones de una celda de combustible, pudiéndose conocer fácilmente el rendimiento de la misma. Esta curva muestra la evolución de la tensión generada por la celda de combustible a medida que va aumentando la intensidad de corriente. La curva de polarización representa en el eje de abscisas la densidad de corriente ( $A/cm^2$ ) o la intensidad de corriente (A), mientras que en el eje de ordenadas se representa la tensión (V); tal y como se muestra en la Figura 2.10. A partir de curva de polarización, se podría obtener fácilmente la curva de potencia, ya que la potencia es el producto de la tensión por la corriente.

Además, en la Figura 2.10 podemos apreciar la representación de la tensión máxima que se obtiene de la reacción de recombinación  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ , que corresponde al potencial de Nerst (1.229 V) [31]. Respecto de esta tensión máxima, la curva de polarización empieza a desviarse debido a tres tipos de pérdidas principalmente [21], [32].

Región 1  $\rightarrow$  Pérdidas por activación: estas pérdidas son debidas a las pérdidas cinéticas o de activación de la reacción electroquímica. Al igual que en las reacciones químicas, los reactivos deben de superar la barrera energética, denominada energía de activación. Su forma es característica en la curva, ya que se observa una caída exponencial de la tensión para bajas densidades de corriente. Las pérdidas por activación suelen modelarse mediante la ecuación de Butler-Volmer [21]. La expresión general de la ecuación de Butler-Volmer se muestra en las ecuaciones (2.15) y (2.16), correspondiente a la expresión de ánodo y cátodo respectivamente:

$$i_{cell} = i_{o,a} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} V_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} V_{act,a}\right) \right] \quad \text{Ecuación 2. 15.}$$

$$i_{cell} = i_{o,c} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} V_{act,c}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} V_{act,c}\right) \right] \quad \text{Ecuación 2. 16.}$$

Donde:

- $i_{cell}$ : Densidad de corriente de la celda (A/m<sup>2</sup>)
- $i_{o,i}$ : Densidad de corriente de intercambio en ánodo y cátodo (A/m<sup>2</sup>)
- $\alpha_i$ : Coeficiente de transferencia de carga en ánodo y cátodo (Adimensional)
- F: Constante de Faraday (F=96486 A·s/mol)
- R: Constante de los gases ideales (R=8.314 J/(K·mol))
- T: Temperatura (K)
- $V_{act,i}$ : Pérdidas por activación en ánodo y cátodo (V)

Región 2 → Pérdidas óhmicas: estas pérdidas son debidas a las pérdidas por transporte de corriente, que se producen debido a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones a través de los componentes eléctricamente conductores de la pila de combustible. Se observa en la zona de densidades de corriente moderada y su tendencia es prácticamente lineal. Para la modelización de las pérdidas óhmicas se ha utilizado la Ley de Ohm, tal y como se muestra en la ecuación (2.17).

$$V_{\text{ohmicas}} = i * \left( 2 * \frac{t_{BP}}{\sigma_{BP}} + 2 * \frac{t_{GDL}}{\sigma_{GDL}} + 2 * \frac{t_{CL}}{\sigma_{CL}} + \frac{t_{Membrane}}{\sigma_{Membrane}} + 2 * R_{\text{contacto}} \right) \quad \text{Ecuación 2. 17.}$$

Donde:

- $t_{BP}$ ,  $t_{GDL}$ ,  $t_{CL}$  y  $t_{Membrane}$ : Espesor de la placa bipolar, GDL, catalizador y membrana respectivamente (m).
- $\sigma_{BP}$ ,  $\sigma_{GDL}$ ,  $\sigma_{CL}$  y  $\sigma_{Membrane}$ : Conductividad eléctrica de la placa bipolar, GDL, catalizador y membrana respectivamente ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ).
- $R_{\text{contacto}}$ : Resistencia de contacto placa bipolar-GDL ( $\Omega\text{m}^2$ ).
- $i$ : Densidad de corriente (A/m<sup>2</sup>).

Región 3 → Pérdidas por concentración: estas pérdidas son debidas a que un reactivo se consume rápidamente en el electrodo por la reacción electroquímica o a que la generación de agua como producto de la reacción bloquea el acceso del oxígeno al catalizador. Su forma es característica, ya que se observa una caída brusca de tensión hasta alcanzar el valor de 0 V. Estas pérdidas se observan para altas densidades de corriente. Las pérdidas por concentración se modelan acorde a la ecuación (2.18) y la ecuación (2.19) [21], [32].

$$V_{\text{con,a}} = -\frac{RT_{Mem}}{n_a F} * \ln\left(1 - \frac{i}{i_{lim,a}}\right) \quad \text{Ecuación 2. 18.}$$

$$V_{con,c} = -\frac{RT_{Mem}}{n_c F} * \ln\left(1 - \frac{i}{i_{lim,c}}\right) \quad \text{Ecuación 2. 19.}$$

Donde:

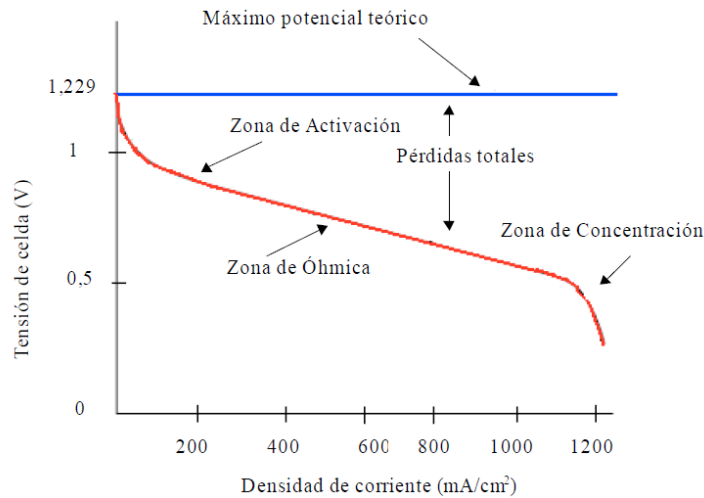
- R: Constante universal de los gases (J/(K·mol)).
- $T_{Mem}$ : Temperatura de la membrana (K).
- $n_i$ : Número de electrones transferidos (2 para el caso de ánodo y 4 para el caso de cátodo).
- $i$ : Densidad de corriente (A/m<sup>2</sup>).
- $i_{lim,i}$ : Densidad de corriente limitante (A/m<sup>2</sup>).

De esta forma, la tensión que proporciona una monocelda puede modelarse según la ecuación (2.20).

$$V_{cell} = V_{ca} - V_{act,anodo} - V_{act,catodo} - V_{ohmicas} - V_{con,anodo} - V_{con,catodo} \quad \text{Ecuación 2. 20.}$$

Donde:

- $V_{cell}$ : Tensión de la monocelda (V).
- $V_{ca}$ : Tensión a circuito abierto (V).
- $V_{act}$ : Pérdidas por activación en ánodo y cátodo (V).
- $V_{ohmicas}$ : Pérdidas óhmicas (V).
- $V_{con}$ : Pérdidas por concentración en ánodo y cátodo (V).



**Figura 2. 10.** Curva de Polarización característica de una celda de combustible tipo PEFC.

# Capítulo 3

## Revisión de técnicas de fabricación de pilas de combustible de membrana polimérica

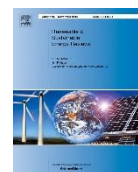


Universidad  
de Huelva





## Capítulo 3. Revisión de técnicas de fabricación de pilas de combustible de membrana polimérica



Palabras clave	Abstract
<p>Pila de Combustible de electrolito polimérico</p> <p>Procesos de deposición del catalizador</p> <p>Procesos de fabricación de placas bipolares</p> <p>Revisión del método de fabricación</p>	<p>En las últimas décadas, han aumentado los trabajos de investigación dedicados al estudio de las fuentes de energía renovable, en gran parte debido a la preocupación por la escasez o las limitaciones en el uso de los recursos energéticos convencionales. Una posible alternativa para mitigar esta problemática, podría ser el uso de pilas de combustible, al ser éstas capaces de generar energía limpia. En cuanto a los tipos de tecnología de las pilas de combustible, las pilas de combustible de electrolito polimérico (PEFC) se caracterizan por su amplia variedad de aplicaciones como son en equipos portátiles, aplicaciones estacionarias o en automoción, así como en sistemas para situaciones de emergencia. El objetivo de este capítulo es el de dar las nociones básicas para construir un stack teniendo en cuenta las partes más importantes, como son la MEA y los BPs. Atendiendo a esa línea, para construir una pila de combustible tipo PEFC completa, se parte de una sola celda, para posteriormente ir apilándola con más celdas similares. El número de celdas apiladas varía dependiendo de la potencia eléctrica requerida y éstas se integran formando el stack final. En una celda, hay dos partes que reciben una especial atención: el conjunto que forman el electrodo y la membrana (MEA) y placas bipolares (BPs). En este capítulo se llevará a cabo una revisión detallada de los procesos de fabricación que están involucrados en estas dos partes, describiendo las técnicas de deposición del catalizador para la implementación de la MEA y los métodos de fabricación de BPs. Finalmente, se incluye una discusión sobre cómo ensamblar las celdas para construir un stack que pueda proporcionar la energía requerida. La revisión muestra las diferentes técnicas ordenadas cronológicamente, para poder entender la tecnología de pilas de combustible desde sus inicios, y a partir de ahí, mostrar los nuevos desarrollos que se han realizado con el paso del tiempo. Se han ido estudiando cada una de las técnicas por separado, con fin de proporcionar un análisis exhaustivo de los diversos métodos que hay disponibles en la bibliografía científica. Después de describir y analizar cada técnica, se realiza una evaluación para comparar y resaltar las características más importantes de cada una de ellas. El capítulo también muestra que los esfuerzos están encaminados a conseguir métodos de fabricación de pilas de combustible que consigan una buena precisión, una producción en escala y una buena homogeneidad, pero intentando conseguirlo con las condiciones ambientales y con equipos de un menor coste.</p>

### 3.1. Introducción

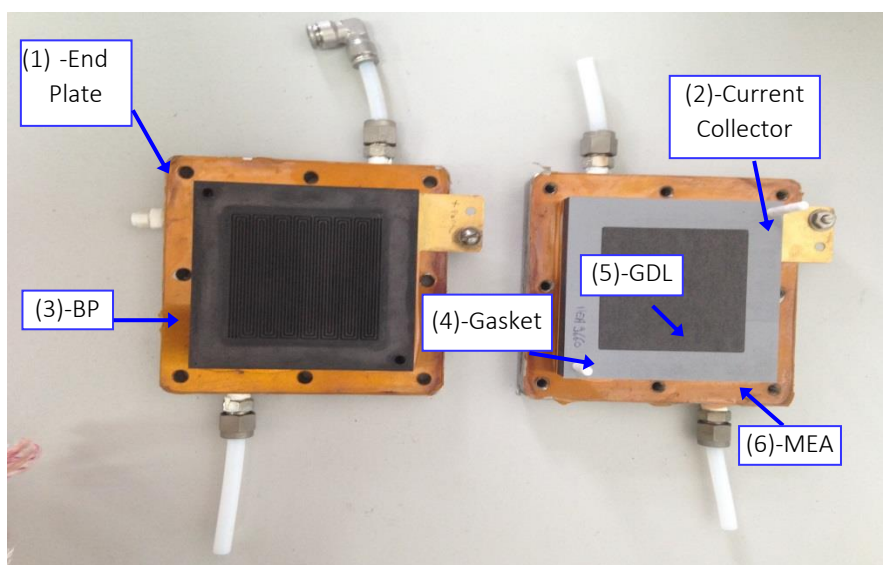
En la última década, las investigaciones han estado centradas en las energías renovables, ya que la sociedad está cada vez más concienciada con los problemas ambientales a los que nos enfrentamos [33]. El reto consiste en intentar reemplazar las fuentes de energía convencionales que tenemos actualmente, con fuentes de energía renovables (RES), para así, intentar evitar perjudicar al medio ambiente [34]. Últimamente, las energías renovables (incluidas biomasa, energía hidroeléctrica, energía geotérmica, energía solar, eólica y marina) están recibiendo más

atención y actualmente proporcionan hasta el 14% de la demanda total energética mundial [35]. Los principales inconvenientes de estas fuentes de energía son el coste de la energía y la baja producción de ésta, ya que hacen falta condiciones ambientales específicas para determinar su ubicación geográfica [36] y no todos los tipos de RES pueden generarse en la ubicación geográfica que se desee [37]. Por lo tanto, la tecnología de las pilas de combustible podría resolver algunos de los inconvenientes, ya que su producción eléctrica no depende de las condiciones ambientales o de su ubicación, y el único requisito indispensable para poder generar energía a través de ellas es tener hidrógeno disponible para poder alimentar la propia pila de combustible.

Hoy en día, se están desarrollando muchas tecnologías diferentes de pilas de combustible para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, la tecnología de pila de combustible alcalina (AFC) se utiliza principalmente en aplicaciones espaciales, por su alta intolerancia al CO<sub>2</sub> [38]. La tecnología de pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) se utiliza mayoritariamente en aplicaciones de cogeneración estacionaria [38], [39]. Sus desventajas son su alta temperatura de funcionamiento y la necesidad de largos períodos de pre-calentamiento [40]. Las tecnologías de pila de combustible de óxido sólido (SOFC) y pila de combustible de carbonato fundido (MCFC) [41] se utilizan para aplicaciones de redes suministro eléctrico del orden de megavatios, a pesar de que tienen varios inconvenientes técnicos como: difícil control del electrolito, vida útil de la celda limitada debido a la alta corrosión que sufre, alta sensibilidad al azufre, posible pérdida de electrolito y alto coste [42]. La tecnología de pila de combustible de metanol directo (DMFC) está siendo utilizada para generadores de energía portátil [43], aunque uno de sus principales desafíos es mejorar el rendimiento del catalizador [44]. Por último, la tecnología que probablemente reciba una mayor atención es la de pila de combustible de electrolito polimérico (PEFC). Esto se debe a las buenas propiedades que presenta, como: alta densidad de potencia, baja temperatura de operación, cero emisiones, fácil operación, diseño simplificado y posibilidad relativamente rápida de encendido y apagado [45], [46]. Las pilas de tipo PEFC están disponibles para una amplia gama de aplicaciones, incluidas aplicaciones para proporcionar energía portátil, estacionaria y en automoción [47], así como proporcionar energía para sistemas en situaciones de emergencia, como por ejemplo: terremotos, ataques terroristas, tsunamis, etc.

Una celda de combustible de tipo PEFC tiene una estructura intercalada que consta de seis partes principales (Figura 3.1). Enumerándolas desde la más externa a la más interna, podemos encontrar: (1) placa terminal o *End Plate* (x2) para proporcionar el soporte al conjunto de todas las celdas; (2) colector de corriente o *Current Collector* (x2) para la recoger la corriente generada y suministrarla a la carga [48]; (3) placa bipolar o *Bipolar Plate* (BP) (x2) para separar las celdas individuales, suministrar los gases reactivos, proporcionar conexión eléctrica, eliminar el agua que se genera como subproducto, disipar el calor generado por la reacción y proporcionar la sujeción adecuada [49], [50]; (4) junta o *Gasket* (x2) para evitar las fugas de los gases reactivos;

(5) capa de difusión de gases o *Gas Diffusion Layer* (GDL) (x2) para proporcionar una barrera al agua líquida, manteniendo la capa de catalizador (CL) parcialmente hidratada y distribuyendo los gases uniformemente [51]; y finalmente (6) la unión electrodo-membrana o *Membrane Electrode Assembly* (MEA) para conducir iones de hidrógeno positivos (protones), pero no electrones [42], [52], [53].



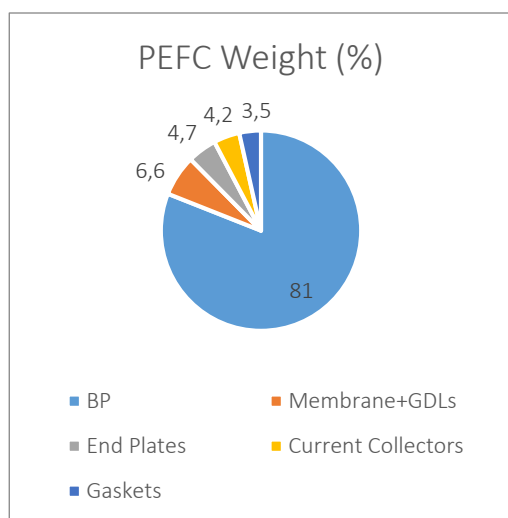
**Figura 3. 1.** Stack de una sólo celda con 50 cm<sup>2</sup> de área activa de Teledyne™ con canales de distribución de flujo en triple serpentin en paralelo (canales de 0.76 mm de anchura y profundidad). El diseño de los canales de las placas bipolares de grafito es horizontal tanto en el ánodo como en el cátodo.

A partir de una única celda con una estructura similar a la que se muestra en la Figura 3.1, se construye un stack mediante el apilamiento de un número determinado de BPs y MEAs, dependiendo de la potencia eléctrica requerida. Con respecto a la fabricación del stack, los BPs son los responsables del 40% del coste total del stack [54] y del 80% del peso de éste [55]–[58]. De la misma manera, en cada celda, la MEA es la responsable del 40% del coste total del stack. Este coste de la MEA se divide a su vez en dos partes: un 96% para el material empleado y un 4% para el proceso de fabricación [54]. Por lo tanto, en un sistema de pila de combustible de tipo PEFC, el stack es, sin duda, el componente más caro, más pesado y más voluminoso. Dentro del stack, el proceso utilizado para la fabricación de la MEA y la técnica utilizada para la fabricación de los BPs, además del material elegido, determinan el peso, el volumen y el coste total del stack (Figura 3.2).

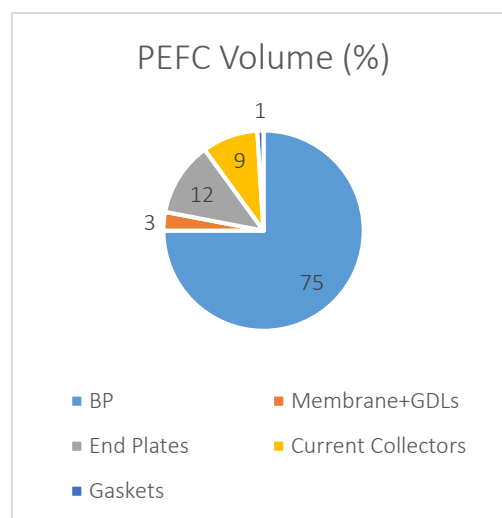
El objetivo de este capítulo es realizar una revisión detallada de los procesos de fabricación implicados en las dos partes principales de un stack que han sido mencionados anteriormente (MEA y BP) y ordenar esos procesos de fabricación cronológicamente, para así, ir estudiando cada proceso según ha ido apareciendo a lo largo de historia. Esto permitirá tener una visión global de las mejoras que se han realizado con el paso del tiempo. En la bibliografía científica

actual, apenas aparecen resúmenes de las técnicas de fabricación relacionadas con las pilas de combustible tipo PEFC; y apenas hay trabajos que ordenen los procesos de fabricación cronológicamente para mostrar el desarrollo que han ido teniendo a lo largo de los años. En [46] se analizan las técnicas de fabricación de pilas de combustible PEFC existentes, pero solo se centra en hacer una revisión de las alternativas para la fabricación de MEAs y BPs dentro del alcance de los vehículos de propulsión. Este trabajo deja de lado las técnicas de fabricación para otras aplicaciones comunes, como son equipos de micro-potencia, sistemas estacionarios o de soporte para sistemas de emergencia. Por otro lado, la revisión que se lleva a cabo en [59] está enfocada en la variedad de estrategias para desarrollar GDLs de alta calidad y que sean efectivas para la gestión del agua en una pila de combustible PEFC. Sin embargo, de acuerdo con las Figuras 3.2a y 3.2b, con respecto al coste y al peso de una pila de tipo PEFC, la parte menos significativa en su estructura es la GDL. En cambio, tomado como referencia la información de la Figura 3.2, se puede apreciar cómo los BPs son una parte clave en la estructura de una pila de tipo PEFC. En este sentido, [56] proporciona una visión general completa de los diseños de las estructuras más comunes que pueden seguir el flujo de los reactivos en un BP, pero no incluye una revisión sobre cómo fabricar de una forma completa uno.

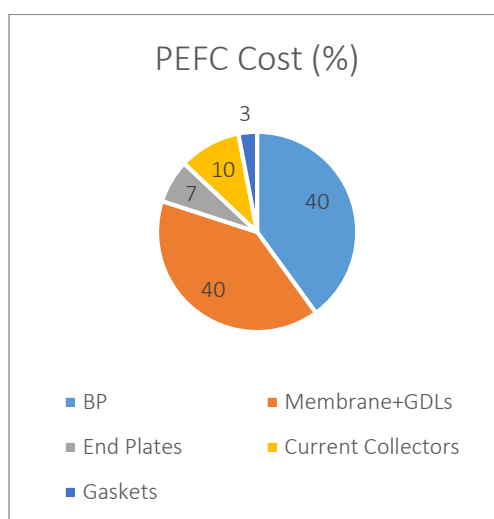
Con el objetivo de complementar y completar las revisiones que se han realizado en los trabajos citados anteriormente, este capítulo describe las técnicas de deposición del catalizador y los métodos de fabricación de BPs; además se analiza la dirección actual y futura de las actividades de I+D que están enfocadas, sobre todo, a reducir el peso y el volumen del stack. La revisión ordena cronológicamente las diferentes técnicas, y además, se presentan por separado para proporcionar un análisis más completo de las alternativas encontradas en la bibliografía. Después de realizar una descripción y análisis de cada técnica, se desarrolla un resumen comparativo para poder resaltar las principales características de cada una de ellas. La revisión también muestra que varias características asociadas con las MEAs o los BPs, como la precisión, la producción en escala y la homogeneidad, requieren una investigación más exhaustiva que se centre en garantizar condiciones ambientales y operativas menos restrictivas, además de equipos menos costosos. La revisión del estado de cada técnica muestra las ventajas y las desventajas de los diferentes métodos involucrados en el proceso de fabricación, y también muestra cómo las desventajas de las técnicas de fabricación antiguas se convirtieron en retos para los nuevos métodos, y así, dieron como resultado mejores productos finales.



**Figura 3.2a.** Distribución del peso en el stack de una pila PEFC.



**Figura 3.2b.** Distribución del volumen en el stack de una pila PEFC.



**Figura 3.2c.** Distribución del coste en el stack de una pila PEFC.

**Figura 3. 2.** Distribuciones en el stack de una pila PEFC.

Contrariamente a lo que sucede en la mayoría de los artículos de revisión que se pueden encontrar en la bibliografía científica, el objetivo de este capítulo no es describir en profundidad cada uno de los métodos disponibles que se pueden usar para la deposición del catalizador, la fabricación de BPs o el ensamblaje de stacks. El objetivo de este capítulo es dar una visión general de las diferentes técnicas clasificadas según su naturaleza y mostrar lo que se puede utilizar para diseñar y fabricar un stack a día de hoy.

El capítulo se ordena de la siguiente forma: la Sección 3.2 se centra en los diferentes métodos de deposición del catalizador en una MEA. Las primeras técnicas que aparecieron para la deposición del catalizador son las técnicas manuales como la pulverización, que conducen a otras basadas en la transferencia de patrones, como la impresión de pantalla. Gracias al desarrollo

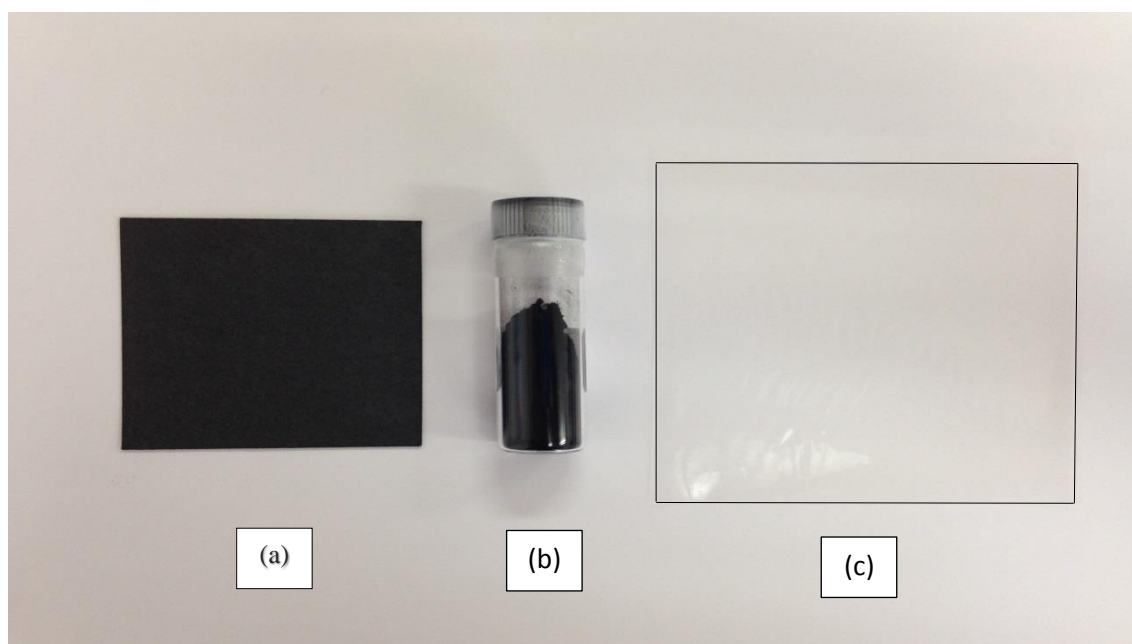
de esta tecnología, los procesos automatizados, como *Doctor Blade* o electrodeposición, permiten lograr un mejor rendimiento del stack utilizando una menor cantidad de catalizador. De igual forma, las técnicas más comunes de fabricación de BPs se revisan en la Sección 3.3. Se parte de una discusión sobre las primeras técnicas que aparecieron, en las que la formación del plato era mediante la aplicación de sobre-presiones en la estructura del molde, y seguidamente, se estudian las técnicas basadas en métodos de fundición o electro-fresado. El último paso para obtener el stack es apilar varias celdas individuales construidas a partir de una estructura (MEA + BPs), como se muestra en la Figura 3.1. En la Sección 3.4 podemos ver las técnicas de ensamblaje reales que muestran las partes principales que conforman una estación para el ensamblaje de un stack. Finalmente, las Secciones 3.5 y 3.6 se centran en la discusión y conclusiones del trabajo de investigación desarrollado en este capítulo, respectivamente.

### **3.2. Técnicas de deposición del catalizador. Desde las técnicas más antiguas a las más modernas**

Con respecto a otras tecnologías de pilas de combustible que se han descrito en la Sección 3.1, las pilas de combustible de tipo PEFC tienen algunas ventajas a nivel de celda. Entre ellas, que pueden funcionar a baja temperatura y también presentan otras características importantes, como que no necesitan una alta cantidad de catalizador, las propiedades bifuncionales del catalizador basadas en aleaciones electrocatalíticas y el transporte eficiente de protones utilizando membranas de Nafion®. Gracias a estas propiedades, este tipo de pilas de combustible eclipsan a otras tecnologías de pilas de baja temperatura como las pilas de combustible alcalinas (AFC) y de ácido fosfórico (PAFC) [60].

En la fabricación de un sistema de pila de combustible PEFC, el paso principal es construir el stack que consiste en el ensamblaje de varias celdas individuales, una unida a otra, apiladas como en una estructura tipo sándwich. En la Figura 3.1 se mostraba un esquema de una única celda tipo PE. La MEA puede considerarse el núcleo de la celda, ya que es realmente importante para el rendimiento de la misma. Los esfuerzos se centran en mejorar sus características y reducir su coste de fabricación, como se indica en la Sección 3.1, la MEA es uno de los componentes que supone mayor coste en la celda y, por consiguiente, en el stack. Una MEA está compuesta por dos GDLs, dos CLs y una membrana de intercambio protónico (PEM), como podemos apreciar en la Figura 3.3. El proceso de fabricación de la MEA implica la deposición del catalizador, que suele ser de aleaciones de platino (Pt) o únicamente Pt [61]. Por lo tanto, la mayoría de las técnicas conocidas para la deposición del catalizador buscan reducir la utilización de Pt para catalizar las reacciones de oxidación (hidrógeno) y reducción (oxígeno), o sustituir el Pt por otros metales nobles que sean menos caros [62].

De acuerdo con la bibliografía científica consultada, una MEA puede fabricarse mediante los tres métodos principales siguientes: (1) CCM (Catalyst Coated Membrane) donde la capa de catalizador (CL) se deposita en la membrana directamente; (2) CCM por transferencia de patrones en el que la parte de la CL se deposita sobre un sustrato y luego se transfiere a la membrana; y (3) CCS (Catalyst Coated Substrate) en el que la CL se deposita en la GDL. La GDL con la CL se llama Electrodo de Difusión de Gas (GDE). Para completar el proceso, una CCM se intercala entre dos GDEs para conseguir la MEA [63]. Con respecto a estos métodos de fabricación de MEAs, las alternativas más extendidas son el CCM y el CCM por transferencia de patrones, que serán en los que se centre esta sección [63].



**Figura 3.3.** Componentes necesarios para la fabricación de una MEA: (a) GDL, (b) catalizador (Pt) y (c) membrana de intercambio protónico.

En una MEA, la reacción electroquímica ocurre en la CL que tiene que ser capaz de soportar la denominada frontera de triple fase o *Triple Phase Boundary* (TPB). En la TPB, el catalizador junto con el electrolito (sólido), y los agentes reactivos hidrógeno y oxígeno (gas) junto con el agua generada (líquida) están en contacto físico. Por tanto, el rendimiento de la celda de combustible se ve afectado por el área de la TPB [64]. Además, su valor está principalmente dominado por el método de deposición del catalizador y sus propiedades. Por lo tanto, el rendimiento y el coste del stack están afectados por la técnica de deposición de la CL y el tipo de catalizador utilizado. En especial, para la producción en escala, el tipo de catalizador es el responsable de aproximadamente el 34% del coste total del stack [65].

Independientemente del método de fabricación utilizado para la MEA, el primer paso es preparar la mezcla de catalizador. Consiste en mezclar el catalizador de Pt soportado en carbono (que es el más utilizado), con alcohol isopropílico y una solución de ionómeros en  $H^+$  [66], y

después de eso, la mezcla de catalizador se deposita sobre la CL. Uno de los objetivos es obtener una MEA con un bajo contenido en Pt, sin sacrificar el rendimiento de la celda. Por lo tanto, es muy importante disminuir la cantidad de catalizador de Pt utilizado, para reducir el coste de los electrodos del ánodo y cátodo [67].

### 3.2.1. Los años ochenta. Técnicas manuales

Volviendo al año 1950 [68], apareció un material llamado Teflon (politetrafluoroetileno o PTFE), que fue el primer material utilizado en la fabricación de las celdas de combustible con electrodos de Pt y con un electrolito ácido. A lo largo de las décadas de los años 1960 y 1970, se emplearon mezclas catalíticas con altas cargas de catalizador que rondaban entre 4-40 mg·cm<sup>-2</sup> de Pt y de Pd para confeccionar las MEAs [69]. Con el fin de proporcionar el transporte iónico en la parte del catalizador, las CLs ligadas con PTFE se impregnan mediante la técnica de pulverización ó *spraying*. Este fue un avance en la década de los años 80, cuando estas técnicas de deposición fueron capaces de reducir la carga de Pt utilizado anteriormente para la fabricación de una MEA hasta el orden de 10; es decir se pudo pasar de 4 a 0.4 mg·cm<sup>-2</sup> [70].

Cuando se usa deposición pulverizada en la fabricación de una MEA (Figura 3.4), la tinta preparada se deposita en ambos lados de la membrana (el ánodo y el cátodo) y luego se somete a un proceso de secado a 70 °C antes de ser ensamblada con el papel de carbono resistente a la humedad (GDL) [71]. El tiempo requerido para el proceso de secado de la superficie depende de la tinta que se pulveriza sobre la membrana, y la temperatura depende del punto de ebullición del disolvente que se haya utilizado en la solución [72].

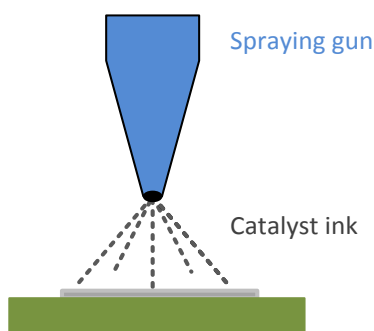


Figura 3. 4. Diagrama del proceso de pulverización.

### 3.2.2. Los años noventa. Técnicas de impresión por transferencia

Alternativamente, la CL se puede aplicar usando un método de impresión por transferencia en el que la CL que se adhiere al PTFE. La CL se calienta, después de adherirse a la membrana. Este proceso se utiliza principalmente en los laboratorios de investigación, para fabricar la MEA de una forma más sencilla [73]. En su patente de 1993, Wilson [74] describió la

técnica de una película delgada para fabricar la CL para PEFCs con cargas de catalizador inferiores a  $0.35 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En este método, el PTFE hidrofóbico, empleado tradicionalmente para unir la CL, se reemplaza por un ionómero de perfluorosulfonato hidrófilo (Nafion).

### 3.2.2.1. Impresión de Pantalla

El método de impresión de pantalla consiste en colocar tinta de catalizador en una matriz de impresión y a partir de ahí depositarla en la superficie [75], como aparece en la Figura 3.5. El procedimiento sería que la tinta de catalizador cubriría el espacio que hay libre entre los orificios libres que forman la matriz de impresión. La tinta de impresión impregna el volumen libre que hay entre los orificios y se fija en el sustrato de impresión.

Wang et al. [76] sugieren una forma de aplicación práctica para el método. El primer paso es moler la pasta con soluciones de disolventes orgánicos. A continuación, la pasta se coloca en un pequeño recipiente de plástico dónde se mezcla utilizando una licuadora de alta velocidad; después la pasta de catalizador se aplica a la membrana mediante la impresión de pantalla. En la bibliografía científica, la mayoría de los trabajos relacionados con la fabricación de MEAs se centran en las celdas de Óxido Sólido [77], [78] en vez de en las MEAs para PEFCs.

Este método es simple y efectivo. La única herramienta que se necesita para llevar a cabo esta técnica es un pincel, aunque sí es verdad que presenta ciertas desventajas. La principal desventaja es que no es fácil controlar la uniformidad de la tinta de catalizador depositada sobre el electrodo; esto depende de la persona encargada de hacerlo (poca reproducibilidad), y además, se necesita mucho tiempo para completar el proceso [79].

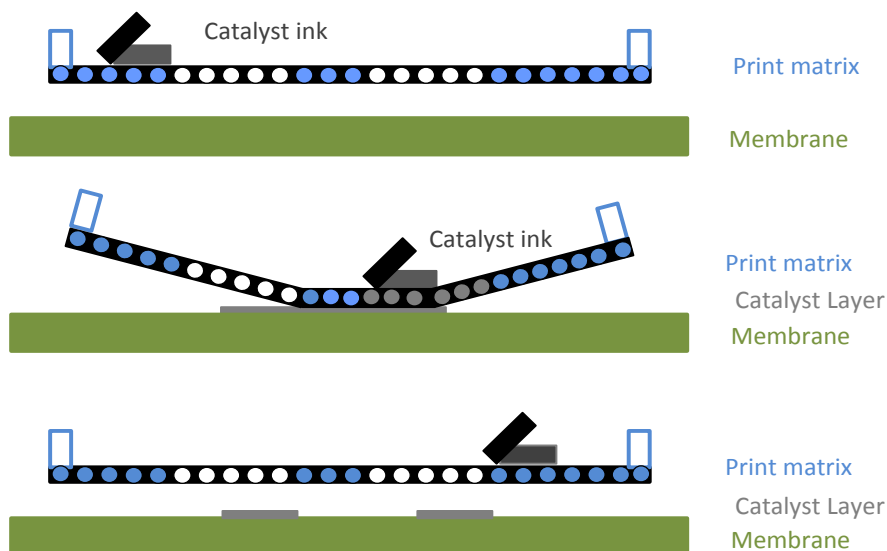


Figura 3. 5. Diagrama del proceso de Impresión de Pantalla.

### 3.2.2.2. Transferencia de Patrones

El método de transferencia de patrones también se conoce como el método indirecto de CCM y es adecuado para la producción en escala de MEAs para PEFCs. Este método utiliza sustratos con películas delgadas [80]. Los sustratos de película delgada se recubren con la CL, y después, se transfieren a la membrana, eliminándose el sustrato posteriormente con un tratamiento térmico. Su principal inconveniente es que el tratamiento térmico posterior puede producir cambios estructurales [66].

El método de transferencia de patrones es efectivo para fabricar membranas, ya que tiene una baja resistencia interfacial. Este método es muy útil para la producción en escala y se divide en cuatro etapas principales: la preparación de la tinta de catalizador, el secado de ésta sobre el sustrato; la presión en caliente sobre la membrana; y la posterior eliminación del sustrato. Antes de la transferencia de la tinta de catalizador, la membrana se trata con un líquido mediante cepillado y el exceso de este líquido se elimina utilizando una placa de vacío. Después de esto, el siguiente paso es la transferencia de la CL del sustrato a la membrana. El sustrato junto con la tinta de catalizador seca, se presionan sobre la membrana sin ningún tipo de tratamiento líquido a 110 °C y 6 MPa, y a continuación, se prensa en caliente a 240 °C, Figura 3.6 [81]–[83].

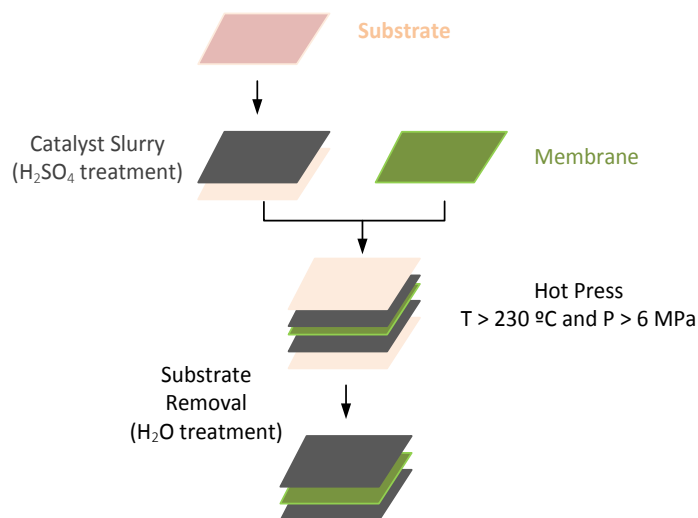


Figura 3. 6. Diagrama del método convencional de Transferencia de Patrones.

### 3.2.3. Comienzos del siglo XXI. Técnicas electro-mecanizadas

Los métodos de deposición convencionales, descritos hasta ahora, tienen la desventaja de que no son capaces de distribuir uniformemente el catalizador, por lo tanto, dejan sitios inactivos en el área de la membrana. Esto no es bueno, ya que la reacción electroquímica en la celda de combustible está limitada solo por la interfaz entre el PE (por ejemplo: Nafion) y el catalizador de Pt expuesto a los reactivos. Por este motivo, varios investigadores han sugerido técnicas

basadas en el mecanizado y la electrodeposición, con la intención principal de depositar pequeñas partículas de Pt en el electrolito polimérico/interfaz del electrodo. Los iones de Pt se difunden a través de la delgada capa de Nafion y sólo se electrodepositan en las regiones con conductividades iónicas y electrónicas adecuadas.

### 3.2.3.1. Sputter Deposition

Los métodos comunes de deposición al vacío incluyen la deposición de vapor químico, la deposición de vapor térmico o físico y la pulverización. La pulverización se emplea comúnmente para formar la CL y es conocida por proporcionar capas más densas de catalizador que los métodos alternativos de evaporación [84].

Esta técnica muestra una reducción de la carga de catalizador hasta niveles ultra bajos y una reducción del coste [85], [86]. Alvisi et al. [85] muestran cómo las películas de Pt se colocan en los sustratos de GDE con un sistema de pulverización RF magnético comercial (SISTEC LS5000). Este sistema de deposición pulverizada se basa en acero inoxidable y argón puro. Y además, Se puede fijar la distancia determinada entre el aparato y el sustrato.

Natarajan et al. [87] describen el método de deposición por pulverización para fabricar una PEM con el fin de mejorar el rendimiento y la utilización del catalizador. En este trabajo, el aparato de pulverización de Pt utilizado es una pieza laminar de 99.99% de Pt.

La pulverización se lleva a cabo bajo una atmósfera de argón a temperatura ambiente, con una distancia de aproximadamente 55 mm (entre el aparato y los electrodos) y una presión del gas de 0.2 mbar.

Para un proceso estándar de pulverización de una sola capa, se deposita la película durante un período de 100 s con una corriente de pulverización de aproximadamente de 40 mA. Se alcanza el número deseado de capas repitiendo la secuencia del proceso las veces que hagan falta. La tinta de catalizador consiste en una mezcla de polvo de Pt/C y una solución de Nafion. El siguiente paso es mezclar, para así lograr una tinta de catalizador lo suficientemente homogénea para poder depositarla encima de la GDL, y así alcanzar la carga de Pt deseada. Para terminar la fabricación, es necesario someter a la membrana y a los electrodos a presión y a una alta temperatura. La prensa que se utiliza a temperatura elevada, es necesario que alcance hasta 130 °C y 1000 psi (Figura 3.7).

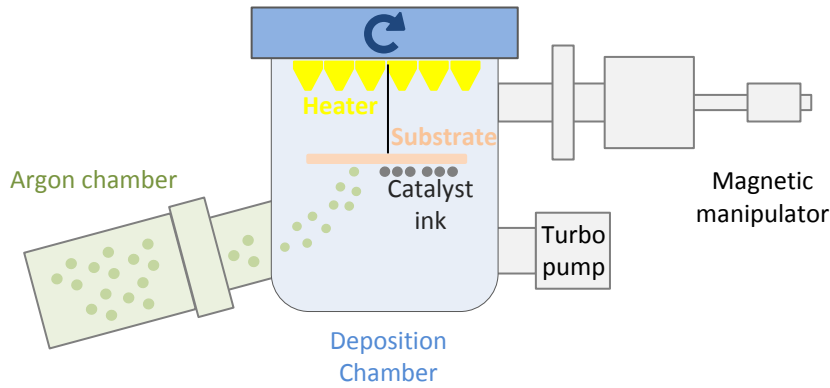


Figura 3. 7. Diagrama del proceso de Sputter Deposition.

### 3.2.3.2. Doctor Blade

En este caso, se deposita una cantidad de la tinta de catalizador, que está contenida en un vidrio de reloj sobre la membrana usando una micropipeta, y luego se usa una espátula para extender la tinta de catalizador sobre la membrana. El método de doctor blade (Figura 3.8) es bueno para obtener una alta precisión y una buena reproducibilidad para la recarga del catalizador. Este método es más preciso y más rápido que los procesos en los que se añade el catalizador de forma manual como en la impresión de pantalla y pulverización [88]. Sin embargo, añadir el catalizador sobre la membrana puede ser perjudicial porque los disolventes y los agentes en suspensión utilizados en la solución pueden absorberse por la membrana. Y estos agentes utilizados pueden dañar la membrana, perjudicando el transporte de protones o provocando poco transporte de agua a través de ella [89].

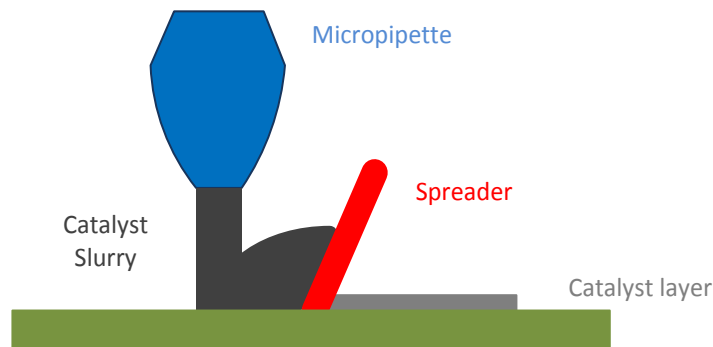


Figura 3. 8. Diagrama del proceso de Doctor Blade.

### 3.2.3.3. Deposición por electropulverización

Middelmann et al. [90], de la tecnología de pila de combustible Nedstack®, describen el desarrollo de una CL basada en una morfología controlada para mejorar el rendimiento.

Middelman aumentó la movilidad de la CL con altas temperaturas y aditivos químicos. Y además, se empleó un campo eléctrico como fuerza impulsora para orientar los filamentos.

La atomización electrohidrodinámica de electropulverización es un método prometedor para optimizar la carga de Pt y es adecuado para la producción en escala de electrodos con cargas de Pt ultra bajas. Esta técnica se basa en la atomización de un líquido o suspensión, sometida a un campo eléctrico. Se utiliza para fabricar una CL con una alta dispersión de catalizador. Martin et al. [91] describen el sistema de la siguiente manera: se controla el coeficiente de flujo de la solución líquida dentro de un tubo capilar que termina en una aguja y la solución líquida se dosifica presionando el émbolo final. Se impone una diferencia de potencial eléctrico entre la aguja y el sustrato. La suspensión llega al spray de las gotas cargadas, y el campo eléctrico ayuda a estas gotitas cargadas a llegar al sustrato, a la vez que el disolvente se evapora mientras llega al sustrato. Durante la evaporación, la gota sufre la explosión de Coulomb y se divide en gotas más pequeñas. La Figura 3.9 muestra un esquema del proceso.

Wang et al. [92] muestran un proceso diferente para la deposición electropulverizada, que combina el proceso de electrohilado y el proceso de electropulverización para producir CLs para pilas PEFCs. En este proceso combinado, las nanopartículas de Pt/C se depositan mediante dos agujas diferentes para obtener electrodos únicos formados por nanofibras/nanopartículas. Combinando estos dos procesos se logra un mayor nivel del control de la carga del Pt depositado, que otras técnicas de fabricación de electrodos no son capaces de conseguir.

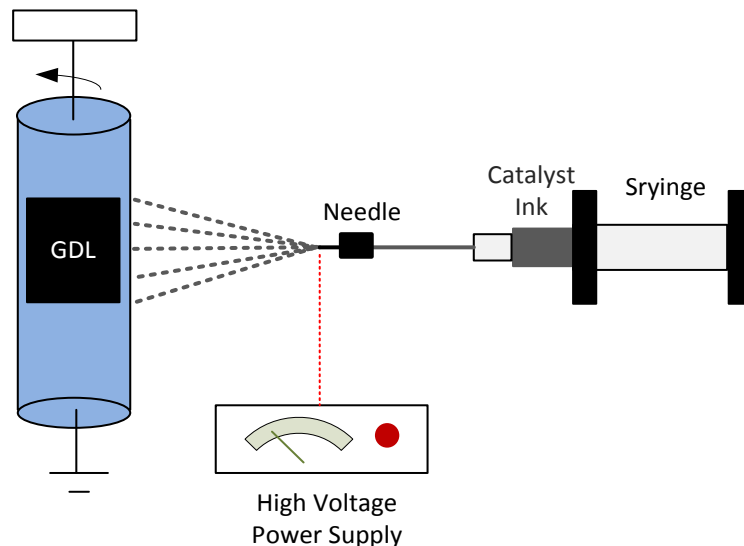


Figura 3. 9. Diagrama del proceso de deposición por electropulverización.

### 3.2.3.4. Deposición asistida con doble haz de iones (DUAL IBAD)

El objetivo principal de todas las alternativas anteriores es mejorar la eficiencia de la transferencia de carga en la interfaz, y la deposición asistida con doble haz de iones (DUAL

IBAD) implica una serie de etapas de deposición al vacío además de necesitar una selección adecuada de los disolventes y del negro de carbón.

Esta técnica presenta algunas ventajas como buena eficacia de la utilización del metal, muy baja carga de catalizador a base de nanopartículas, y baja temperatura [93].

Dual IBAD consiste en la combinación de la deposición de vapor físico (PVD) y el bombardeo de haces de iones. Un evaporador de haz de electrones se utiliza para vaporizar los átomos que recubren el sustrato y los iones se aceleran en la película de crecimiento de PVD a una energía de varios cientos a varios miles de electronvoltios (500 a 2000 eV) [73].

Este método requiere una carga de Pt relativamente menor, pero necesita una mayor utilización de Pt. Se espera que esta tecnología de Dual IBAD sea una buena alternativa para superar muchos de los problemas que tienen otros métodos, como la electrodeposición y la deposición por pulverización. En este método, el electrodo tiene una morfología significativamente diferente en la cual, se forman los depósitos de Pt de baja densidad al variar las profundidades de penetración en la GDL, exhibiendo un cambio gradual en su estructura cristalina [94].

### **3.2.4. El presente. Tecnologías de deposición bajo demanda**

Las últimas tecnologías casi permiten decidir cuál es la ubicación de la partícula de catalizador, con la ventaja de que estas tecnologías de deposición bajo demanda pueden depositar el catalizador sin que haya contacto entre el cabezal de la impresora y el sustrato. Esta es una buena característica que da una alta precisión y, en consecuencia, una baja carga de Pt. Otra característica importante de este tipo de deposición bajo demanda es que tiene una reproducibilidad excepcional combinada con una capacidad única de adaptar el proceso de fabricación a diseños o aplicaciones que están evolucionando actualmente. Esta característica se puede usar para lograr coeficientes muy bajos de fallos en celdas, necesarios para mantener niveles aceptables de fiabilidad en las distintas celdas ensambladas.

#### **3.2.4.1. Impresión por inyección de tinta**

Las impresoras de inyección de tinta usan un campo electrostático para dirigir el recorrido de las gotas de tinta y, en el caso de las impresoras de inyección de tinta de catalizador a gran escala, pueden utilizar múltiples cartuchos capaces de contener una gran variedad de disoluciones, de varios “colores”, incluso para múltiples aplicaciones o para distintas variaciones de la composición de las distintas MEAs, y también para la variación específica del área impresa del electrodo [95]. Los parámetros más importantes son la viscosidad y la tensión superficial de la tinta de catalizador, así como el tamaño de la partícula. La energía de cada gota impresa debe ser suficiente como para superar el flujo viscoso y la tensión superficial de la tinta de catalizador,

aunque la viscosidad debe ser lo suficientemente baja como para permitir que la reserva de tinta de catalizador rellene el depósito de tinta de catalizador rápidamente.

Esta técnica tiene un buen potencial para controlar la carga de Pt, pero actualmente no es un proceso convencional para la fabricación de MEAs. La impresión por chorro de tinta (Figura 3.10) es un método de aplicación de catalizador para celdas PE y tiene una alta precisión para controlar la deposición del catalizador para cargas de Pt ultra bajas. Esta técnica presenta mejores resultados en la utilización de Pt que los métodos de deposición del catalizador más convencionales, tales como impresión de pantalla o el proceso de pulverización [96]. La técnica se basa en un método de impresión bajo demanda por goteo. El punto impreso se produce a partir de las boquillas de la impresora de inyección de tinta que expulsa tinta de catalizador sobre el sustrato. La velocidad de inyección de tinta de catalizador está entre  $5\text{-}10\text{ ms}^{-1}$  y las boquillas se ajustan aproximadamente a 1 mm del sustrato [95]. Towne et al. [95] enseñan cómo aplicar este método utilizando una impresora modificada apropiadamente. En este caso, los cartuchos de tinta vuelven a ser usados, después de limpiarse y rellenarse de nuevo con la tinta de catalizador utilizando una jeringuilla. Luego, la membrana se coloca dentro de una lámina de acetato de celulosa para ser alimentada a través de la impresora utilizando el soporte de alimentación de papel. Para controlar los parámetros se utiliza un software y en menos de 1 min la MEA se seca.

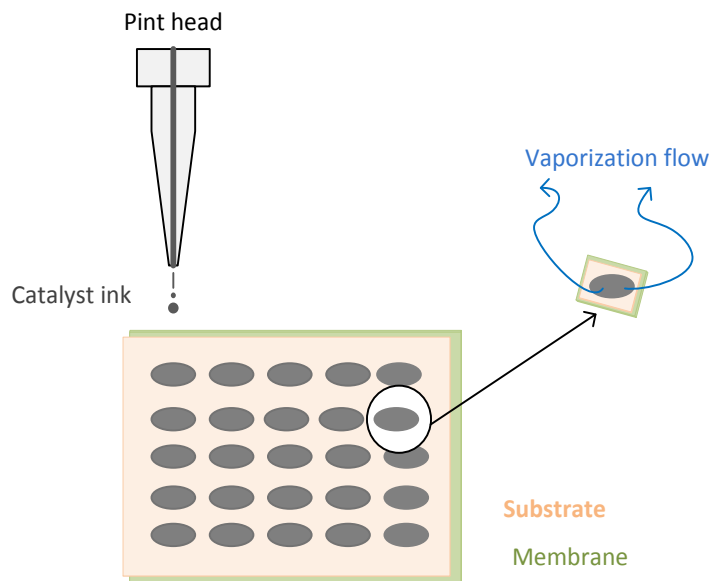


Figura 3. 10. Diagrama del proceso de impresión por inyección.

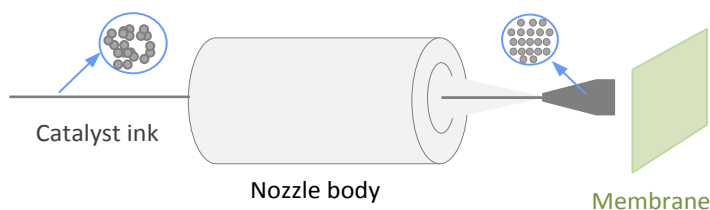
#### 3.2.4.2. Pulverización ultrasónica

Los principales inconvenientes de algunos métodos de deposición del catalizador son: (i) calentamiento, ya que se necesita un tratamiento oxidativo para "limpiar" las partículas de Pt de la contaminación química que tienen, (ii) estos tratamientos pueden afectar en gran medida a la

estructura superficial/morfológica de las partículas de Pt, y (iii) en la TPB se pueden observar a menudo la presencia de espacios de Pt inactivos, en los que no se van a dar las reacciones electroquímicas [67]. Millington et al. [67] muestran, por primera vez, el uso de un aerosol ultrasónico para la fabricación de electrodos (GDE) para PEFCs. Se hacen cinco tipos de recubrimientos diferentes con la tinta de catalizador para obtener GDLs diferentes, mediante el método de pulverización ultrasónica y así, poder comparar sus rendimientos.

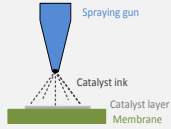
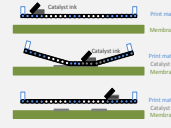
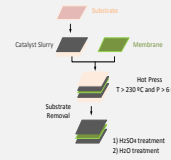
Este método tiene muchas ventajas para fabricar MEAs de cargas de Pt ultra bajas, entre ellos podemos encontrar, buena precisión y controlabilidad. Pero las principales desventajas son su alto coste y que este método no es apropiado para tintas de catalizador con alta viscosidad [97]. Su et al. [63] hacen una descripción del proceso que consiste en colocar la tinta de catalizador en un vial de vidrio y mezclarlo en un baño ultrasónico. Después de esto, la tinta de catalizador se pulveriza ultrasónicamente sobre la GDL formando un electrodo de difusión de gases. Con la pulverización ultrasónica, los posibles aglomerados de la solución se rompen dando lugar a una distribución homogénea del catalizador, y así se consigue como resultado una mayor eficacia del stack.

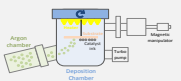
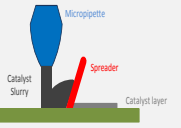
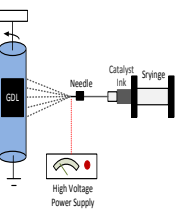
Este proceso consiste en mezclar la tinta de catalizador y pulverizarla en la GDL por ultrasonido, utilizando un instrumento de pulverización que trabaja a 120 kHz. Se usa una jeringuilla sonicada (60 kHz) para colocar la tinta de catalizador antes de la atomización en la cabeza y después, se rocía un caudal que ha sido establecido. Este paso se repite tantas veces como sea necesario para lograr la carga requerida de catalizador de Pt. El último paso es el secado de los GDE, que se han fabricado anteriormente, a una temperatura 50 °C durante 15 minutos (Figura 3.11).

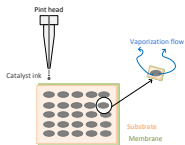
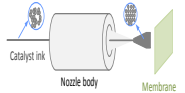


**Figura 3. 11.** Diagrama de formación de la mezcla de catalizador para la deposición por pulverización ultrasónica.

Finalmente, para resumir y organizar todo lo que se ha analizado hasta el momento, la Tabla 3.1 muestra una clasificación cronológica de las técnicas de deposición del catalizador, destacando sus características principales y resaltando sus propiedades más importantes.

Periodo	Método	Ref.	Pt ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Potencia (W)	Equipo	Propiedades
Década de los 80s	<p><b>Pulverización</b></p> 	[66], [71], [72], [98], [99]	$0.3 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (ánodo) $0.4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (cátodo)	$430 \text{ mW mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Pistola de pulverización	<ul style="list-style-type: none"> <li>No para cargas ultra bajas de catalizador (<math>&lt;0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}</math>)</li> <li>Más tinta, más tiempo para secado</li> <li>No controla la uniformidad</li> <li>Precisión media</li> <li>Tolerable para pequeños tamaños de MEAs</li> <li>Simple</li> <li>Efectivo</li> </ul>
Década de los 90s	<p><b>Impresión de Pantalla</b></p> 	[75]–[79]	$0.4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (cátodo) $0.6 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (ánodo)	$800 \text{ mW mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Pincel	<ul style="list-style-type: none"> <li>No controla la uniformidad (depende del usuario)</li> <li>Requiere mucho tiempo</li> <li>No para cargas ultra bajas de catalizador (<math>&lt;0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}</math>)</li> <li>Simple</li> <li>Efectivo</li> <li>Tolerable para pequeños tamaños de MEAs</li> </ul>
	<p><b>Transferencia de Patrones</b></p> 	[66], [81]–[83]	$0.340\text{--}0.420 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$	$1 \text{ W mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Sustratos de patrones	<ul style="list-style-type: none"> <li>Los tratamientos térmicos pueden causar cambios estructurales</li> <li>Producción en escala</li> <li>Baja resistencia interfacial</li> <li>Efectivo</li> </ul>

Siglo XXI	<p><b>Sputter Deposition</b></p> 	[85]–[87], [100]	0.01-0.16 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup>	85 W mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	Sistema de Magnetrón de pulverizado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Control de la atmósfera</li> <li>• Requiere condiciones de vacío</li> <li>• No producción en escala</li> <li>• Carga de catalizador ultra baja</li> <li>• Reducción de costes</li> </ul>
	<p><b>Doctor Blade</b></p> 	[88], [89]	0.125 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup>	5 W mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	Micropipeta Espátula	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No para producción en escala</li> <li>• Alta precisión</li> <li>• Reproducibilidad</li> <li>• Rápido</li> <li>• Eficiente</li> <li>• Control del espesor</li> </ul>
	<p><b>Deposición por electropulverización</b></p> 	[91], [92]	0.022 -0.052 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup>	42 W mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	Aguja Bomba de jeringa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necesario mejorar reproducibilidad</li> <li>• Carga de Pt ultra bajas</li> <li>• Alta dispersión del catalizador</li> <li>• Producción en escala</li> <li>• No requiere condiciones de vacío</li> <li>• Diversidad de tamaños</li> <li>• Configuración experimental simple</li> </ul>
	<p><b>Dual Ion Beam Assisted Deposition</b></p>	[93], [94], [101]	0.04 – 0.12 mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup>	3.862 W mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	Evaporador de haz de electrones	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Caro</li> <li>• No producción en escala</li> <li>• Buena eficiencia del metal</li> <li>• Carga de catalizador muy baja</li> <li>• Baja temperatura</li> </ul>

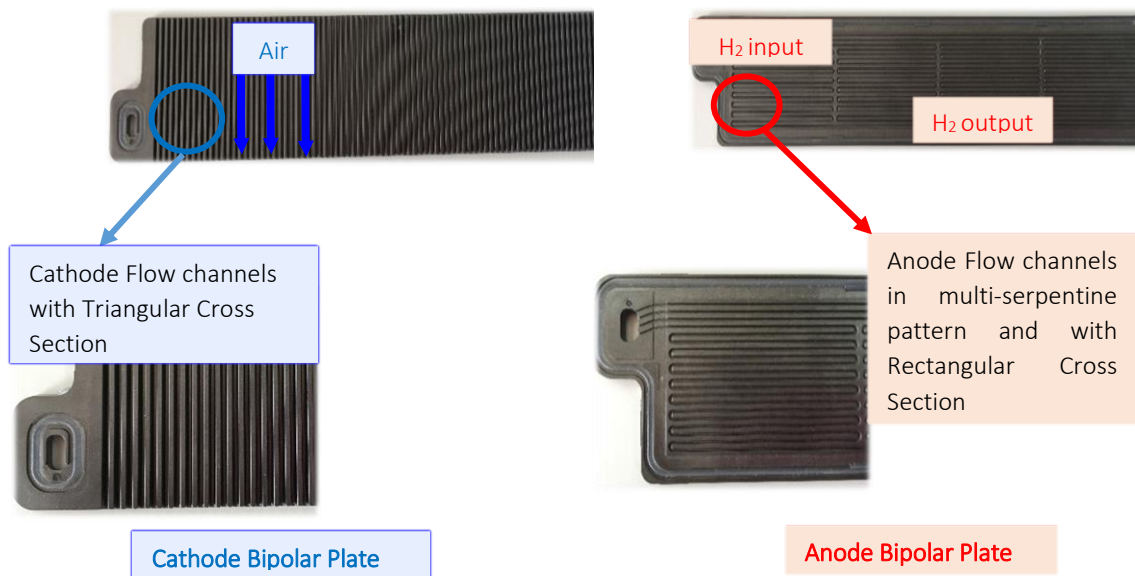
<b>Presente</b>	<p><b>Impresión por inyección de tinta</b></p> 	[79], [95]	$0.020 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$	$16 \text{ W mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Impresora de tinta	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Caro</li> <li>• No convencional</li> <li>• Alta precisión</li> <li>• Rápido</li> <li>• Producción en escala</li> </ul>
	<p><b>Pulverización ultrasónica</b></p> 	[97][63][67] [102]	$0.155\text{-}0.232 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (cátodo)	$1.69 \text{ W mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ $2.36 \text{ W mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Vial de vidrio Instrumento de pulverización	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto coste</li> <li>• No se puede utilizar para viscosidades altas de la tinta de catalizador</li> <li>• Cargas de Pt ultra bajas</li> <li>• Preciso</li> <li>• Controlable</li> </ul>

**Tabla 3. 1.** Resumen de los procesos de deposición del catalizador ordenados cronológicamente.

### 3.3. Fabricación de placas bipolares. El desarrollo de las técnicas avanza al mismo tiempo que aparecen nuevos materiales

Como ya hemos comentado, la MEA y los BPs son los componentes básicos de una PEFC [50], [103]. Las placas bipolares son las responsables de entre el 60-80% del peso total del stack, del 30-45% del coste total del stack [57] y del 70-80% del volumen del stack [58], [104] en una pila PEFC, Figura 3.2.

A pesar de los avances técnicos recientes, el desarrollo y la producción de un sistema de PEFC sigue siendo caro [105]. El coste principal de un stack es la membrana electrolítica, la deposición del catalizador de Pt y la fabricación de BPs [57], [105], [106]. En particular, dependiendo de la tecnología utilizada para la fabricación de BPs, se espera que su coste sea de hasta el 37%; menos de 100 €/kW y de 15 €/kW para aplicaciones estacionarias y automotrices, respectivamente [105]. Los BPs tienen seis funciones principales en la estructura de un stack, Figura 3.12: (1) separación de las celdas individuales; (2) suministrar los gases reactivos; (3) proporcionar la conexión eléctrica; (4) eliminar el agua que se produce como subproducto de la reacción electroquímica; (5) disipar el calor que se produce de la reacción; y (6) proporcionar sujeción [107], [108].





**Figura 3. 12.** Placa bipolar del cátodo (arriba izquierda), placa bipolar del ánodo (arriba derecha) y stack de potencia media de 3.4 kW de Ballard®

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, los BPs deben de tener algunas características determinadas para hacerlos adecuados para las funciones enumeradas. Estas características son (1) una alta conductividad eléctrica ( $> 100 \text{ S cm}^{-1}$ ), (2) una baja permeabilidad ( $< 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{cm}^2 \text{ s})^{-1}$ ), (3) alta resistencia a la corrosión ( $< 16 \mu\text{A cm}^{-2}$ ), (4) resistencia a la flexión ( $> 59 \text{ MPa}$ ), (5) resistencia a la tracción ( $> 41 \text{ MPa}$ ), (6) resistencia al impacto ( $> 40,5 \text{ J m}^{-1}$ ), (7) resistencia al aplastamiento ( $> 4200 \text{ kPa}$ ), (8) alta conductividad térmica ( $> 10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), (9) estabilidad química, electroquímica y térmica, (10) bajo coeficiente de expansión térmico y (11) materiales de bajo coste y de bajo coste de procesado [49], [109], [110].

En la Figura 3.12 se pueden apreciar distintos patrones para el diseño de los canales de flujo para los BPs. Se observan así canales rectos en paralelo, más utilizados para el cátodo y diseño de múltiple serpentin, más utilizado para el ánodo. Otras formas incluyen diseños de cuadrícula o biomiméticos, basados en campos de flujo naturales como pulmones de animales o el xilema de las plantas [111]. Cada diseño tiene sus propias características, por ejemplo: los patrones en paralelo y de cuadrícula, ofrecen muchos caminos desde la entrada hasta la salida, pero el reactivo fluirá a lo largo del camino que ofrezca una menor resistencia. Por lo tanto, en caso de que se bloquee el canal, por ejemplo, con la formación de gotas de agua, que es muy común en la parte del cátodo, esto hará empeorar el rendimiento del stack.

Por el contrario, los diseños basados en un solo canal de flujo, como el diseño en serpentin, evitan el problema comentado anteriormente pero el suministro de los reactivos se tiene que hacer a alta presión para evitar fluctuaciones en la densidad de corriente debido a la larga

trayectoria que tiene que recorrer el flujo. Como solución, surgen diseños como el serpiente múltiple o biomimético con el objetivo de encontrar un equilibrio entre las ventajas y los inconvenientes.

Además, la Figura 3.12 muestra una forma de sección transversal de los BPs, donde los canales se pueden distinguir con una geometría triangular en la parte del cátodo y una geometría rectangular en la parte del ánodo. Esto se puede justificar en base al trabajo de investigación que han realizado Akhtar et al. [112], en el que demuestran que los canales con forma triangular acumulan menos agua y los canales con forma rectangular pueden eliminar más fácilmente cualquier bloqueo de agua, que pueda aparecer. Esto hace que las geometrías triangulares y rectangulares sean las más idóneas para la parte del cátodo, para la producción de electricidad y agua, y para la parte del ánodo, que el hidrógeno debe fluir desde la entrada hacia la salida a lo largo del serpiente, respectivamente.

Además de la preocupación por el diseño del BP, hay que tener en cuenta el proceso de fabricación, ya que es otro problema añadido. El proceso de fabricación depende del material que se va a emplear en la construcción del BP. Hoy en día, los BPs se pueden clasificar en cinco categorías diferentes, según el material utilizado en el proceso de fabricación: (1) BP de grafito no poroso, (2) BP de metal con recubrimiento, (3) BP de composite de carbono polimérico [113], (4) BP de carbono-carbono [57] y (5) BP de metal poroso/espumado [114], [115], [116]. Actualmente, los más utilizados son los tres primeros [81]. Esto se debe a que la tecnología para fabricar BP de carbono-carbono no está aún muy estudiada, además de haber pocos trabajos en la bibliografía sobre ello [117]. Por otro lado, recientemente se están investigando los BPs de metal poroso/espumado, ya que tienen muy buenas propiedades como alta porosidad, permeabilidad controlable, alta área superficial específica, buena capilaridad, etc. [118], [119].

Tradicionalmente, se han estado utilizando los BPs de grafito no poroso por su intrínseca alta conductividad eléctrica, su estabilidad química [55], [103] y su estabilidad térmica. Estas propiedades conducen a una buena resistencia a la corrosión, que es especialmente importante en las pilas PEFCs que están caracterizadas por trabajar en entornos operativos agresivos con un pH que está entre 2-3 (reacción anódica en la celda de combustible:  $H_2 \rightarrow H^+ + 2e^-$ ). La exposición a un ambiente ácido empeora las propiedades del material en aplicaciones en las que se requieren más de 40.000 horas de operación, como las estacionarias [105]. Además, los BPs son frágiles, carecen de resistencia mecánica y necesitan mecanizado para el diseño de los canales para el flujo, lo que aumenta los costes de fabricación [55], [103].

Hay otras alternativas al grafito para BPs, como los metales con recubrimiento y el composite de carbono polimérico. El primero incorpora las ventajas de los materiales metálicos, como alta conductividad eléctrica y térmica, excelente resistencia y bajo coste de producción [55].

Por otro lado, los BPs de composite de carbono polimérico (con base de metal y carbono) combinan grafito poroso, plástico de policarbonato y acero inoxidable para conseguir la base metálica, y el policarbonato basado en carbono del BP se puede reemplazar por una resina termoplástica. En cualquier caso, los BPs de composite de carbono polimérico intentan combinar las ventajas de los diferentes materiales utilizados (grafito, policarbonato o resina y acero inoxidable), dando como resultado una excelente estabilidad química y térmica, fácil maleabilidad y un proceso de fabricación rentable [105], [120].

Esta clasificación de BPs según el material utilizado en el proceso de fabricación, permite introducir las técnicas para el diseño de los canales del flujo [46]. En BPs de grafito no poroso, que tradicionalmente es el material más utilizado, se usó inicialmente una técnica convencional que es el moldeo por compresión. Más recientemente, las técnicas mecanizadas como el fresado por CNC han posibilitado la fabricación de BPs de muy reducido tamaño, diseñados específicamente para aplicaciones de pilas PEFCs de baja y ultra baja potencia.

Además, cuando los BPs comenzaron a desarrollarse utilizando metales (aluminio, acero inoxidable, titanio o níquel), además de utilizar técnicas convencionales como el estampado, se incorporaron en el proceso de fabricación otras técnicas utilizadas en metalurgia como el moldeo por inyección, la fundición por inversión y la litografía UV. En los últimos años, el fresado CNC también se ha utilizado en el diseño de canales de flujo para BPs metálicos con recubrimiento. Además del diseño de los canales de flujo, la capa de recubrimiento para protección, como se mencionó anteriormente, se deposita siguiendo técnicas similares a las técnicas que se han usado para la deposición del catalizador, que se han descrito en la Sección 3.2 (pintado, bombardeo iónico, deposición de vapor, etc.). Para los BPs de metal poroso/espumado, los métodos utilizados son los mismos que los utilizados para los BPs metálicos, tales como el moldeo por inversión, la electrodeposición o la deposición de vapor metálico [119]. Es posible inyectar agentes de expansión, liberadores de gas o gases para producir soluciones de gases súper saturadas para formar poros. Un método muy utilizado consta en obtener metales espumados de metales fundidos haciendo burbujas de gas en el líquido para formar los espacios porosos [114].

Las placas bipolares basadas en composite de carbono polimérico, se combinan con algunas técnicas anteriores. El estampado se utiliza para el diseño de los canales de flujo sobre el acero inoxidable, mientras que el polvo de grafito y la resina (en caso de carbono y plástico de policarbonato, en caso de metal) se moldean utilizando técnicas previamente mencionadas como la compresión o la inyección. A continuación, se presenta una revisión cronológica de las técnicas más comunes utilizadas en el proceso de fabricación de los BPs. Es necesario señalar que los datos relativos a la cronología para ubicar cada técnica, corresponden con la fecha en que la técnica se analiza formalmente en la bibliografía científica en aplicaciones relacionadas con la fabricación de los BPs, para su posterior aplicación en pilas de tipo PEFC.

### 3.3.1. Los años setenta. Uso de molde y aplicación de presión para obtener la pieza moldeada

Como se comentó en la Sección 3.2, la tecnología de las pilas de combustible comenzó a desarrollarse a lo largo de la segunda mitad del siglo XX. En particular, esta tecnología fue impulsada en los años setenta, cuando los investigadores comenzaron a enfocar sus trabajos en obtener celdas de combustible con una menor carga de catalizador sobre la membrana. Al mismo tiempo, para los BPs se comenzaron a utilizar procesos de fabricación como el estampado y el moldeo por compresión.

#### 3.3.1.1. Estampado de moldes

El proceso de estampado es uno de los procesos de producción más comunes para fabricar BPs metálicos [121], ya que su ciclo de procesado es corto [122] y además, tiene un coste bajo [57]. En este caso, se necesitan dos moldes (un macho y una hembra), que se rellenan con el material que se ha elegido y después, se aplica presión al molde inferior para deformar el material plásticamente hasta conseguir la forma deseada [123] (Figura 3.13).

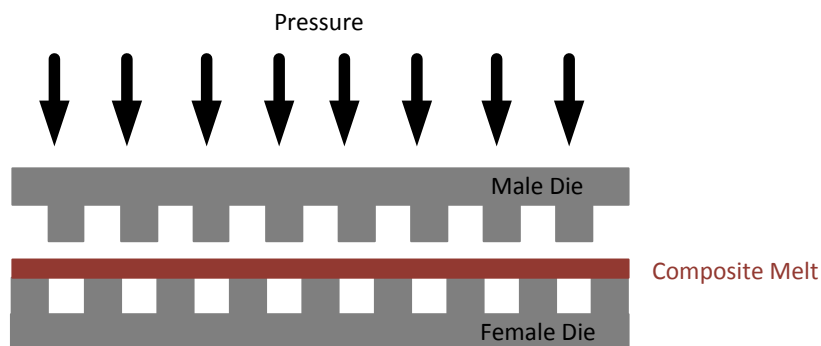


Figura 3. 13. Diagrama de estampado para el proceso de fabricación de BPs.

Heo et al. [124] muestran una descripción detallada del método de estampado que consiste en insertar la preforma fabricada en un molde de acero precalentado a 150 °C durante 30 s. En este proceso, la resina de fenol fundida se infiltra en los huecos del molde. En este trabajo, se estudian la presión de estampado óptima (20 MPa) y el tiempo de curado óptimo (3 min). Además, de requerir moldes macho y hembra para formar los canales de flujo.

#### 3.3.1.2. Moldeo por compresión

El moldeo por compresión [125] junto con el proceso de estampado son adecuados para la producción a gran escala [126]–[128]. La diferencia entre este proceso y el anterior, es que en este sólo se necesita un molde hembra, que se presuriza con un fluido caliente (Figura 3.14). Con respecto a las condiciones del proceso, es importante señalar que la profundidad de los

microcanales aumenta, al aumentar la presión de compresión. Las principales ventajas de este proceso para la fabricación de BPs son una buena topología de la superficie, un espesor con una distribución uniforme y una tolerancia dimensional ajustada [57].

Jung-Chung et al. [129] presentan un estudio en el que se forman canales de micro flujo con una alta relación de aspecto, aumentando la presión de formación durante el proceso. Sin embargo, este trabajo mejora la presión de formación de los microcanales con un novedoso equipo patentado que es capaz de aumentar la presión en el proceso en dos etapas; y así, la presión de trabajo puede alcanzar hasta 1000 MPa.

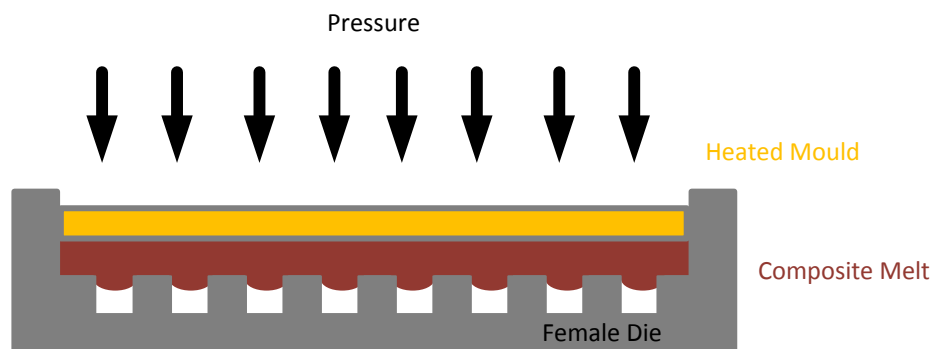


Figura 3. 14. Moldeo por compresión para la fabricación de BPs.

Finalmente, aunque estos dos procesos (estampado y moldeo por compresión) se caracterizan por su simplicidad y su corto tiempo de procesado, presentan dos inconvenientes principales en la producción de los BPs, que son los siguientes: (1) pueden aparecer la formación de defectos, como por ejemplo arrugas, e incluso el BP se puede romper durante el proceso, y (2) no se garantiza una distribución de flujo uniforme a lo largo de los canales durante la operación de la pila de combustible.

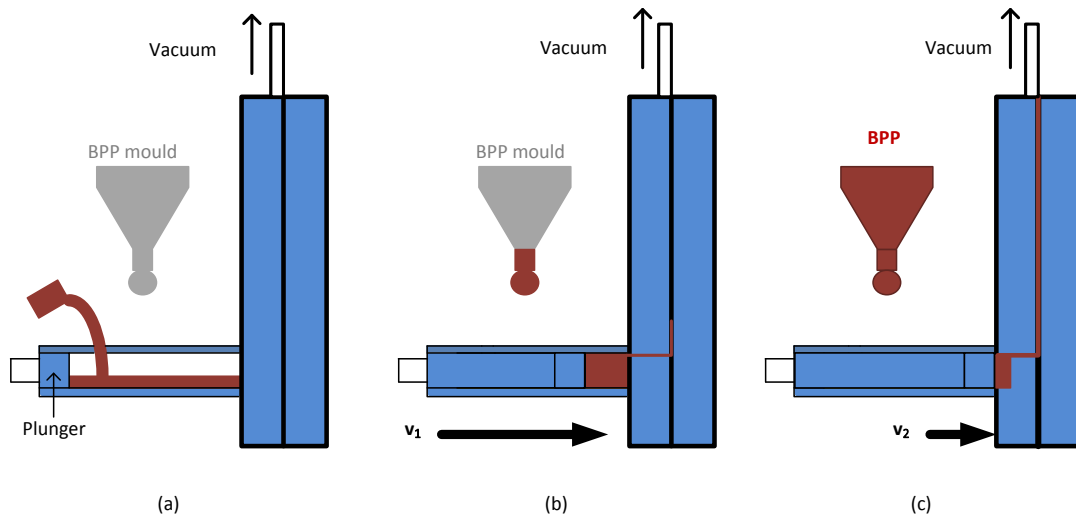
### 3.3.2. Entre los años ochenta y noventa. Métodos de fundición para rellenar el molde

Cuando se empezaron a utilizar materiales nuevos (con recubrimientos metálicos), para el proceso de fabricación de los BPs [130], se incorporaron técnicas basadas en la fundición, como el moldeo por inyección y la fundición por inversión.

#### 3.3.2.1. Moldeo por inyección

Este proceso tiene tres pasos básicos (Figura 3.15): (1) el metal fundido se introduce en el espacio del manguito; (2) el émbolo se mueve hacia el molde a la velocidad establecida ( $v_1$ ) y la bomba de vacío comienza a funcionar, y (3) el émbolo se mueve lentamente ( $v_2 < v_1$ ) hacia extremo de la manga, aplicando una presión de alrededor de 50 MPa. Este proceso es adecuado para fabricar BPs con formas arbitrariamente complicadas, además de para la producción a gran

escala porque el bajo tiempo de procesado (alrededor de 30-60 s) y los costes de fabricación son potencialmente bajos [131].

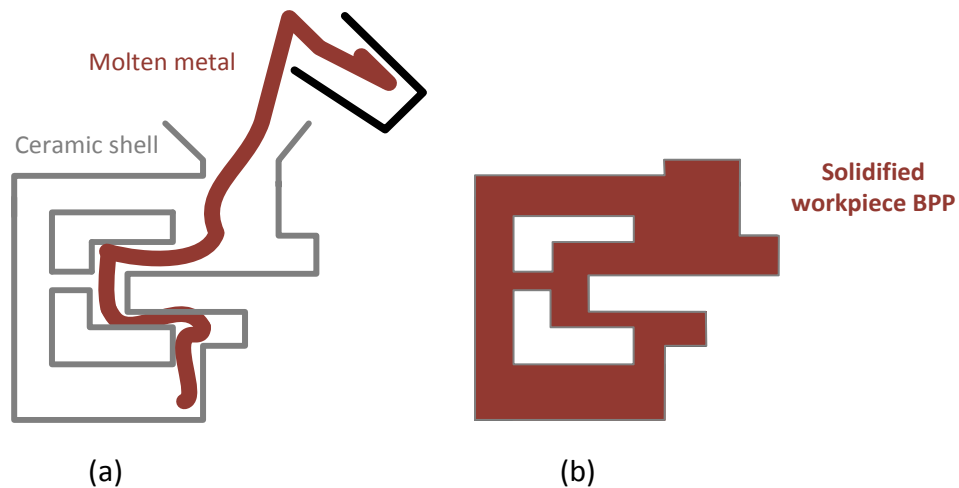


**Figura 3. 15.** Diagrama de moldeo por inyección para el proceso de fabricación de BPs: (a) émbolo moviéndose a baja velocidad; (b) llenado del molde con el material fundido; y (c) pieza de moldeo final.

### 3.3.2.2. Fundición por inversión

El proceso de fundición por inversión [46] comienza con la fabricación de un molde de sacrificio, normalmente construido en una base cerámica con la misma forma geométrica básica que la pieza que queremos obtener. Una vez que el molde está terminado, se calienta y se llena de metal fundido (Figura 3.16). Cuando el metal fundido se ha enfriado lo suficiente, la carcasa del molde se astilla, para que se separe de la pieza que se ha formado que ya está solidificada [132], [133].

Este proceso es capaz de producir piezas con formas complejas [134], pero debido a la rotura del molde de sacrificio, sería necesario un nuevo molde para cada ciclo de fabricación de cada BP. Para transformar metales fundidos en metales porosos/espumados, un método convencional es insertar burbujas de gas en el líquido para formar poros en el metal. Una forma fácil de realizar esto es inyectando gas o agregando agentes espumosos en los metales fundidos para que se formen los poros deseados [114],[119].



**Figura 3. 16.** Diagrama de fundición por inversión para BPs: (a) molde precalentado y relleno del metal fundido; y (b) pieza final solidificada después de quitar el molde.

### 3.3.3. Principios del siglo XXI. Utilización de métodos con alta precisión para la fabricación de BPs de pequeño tamaño

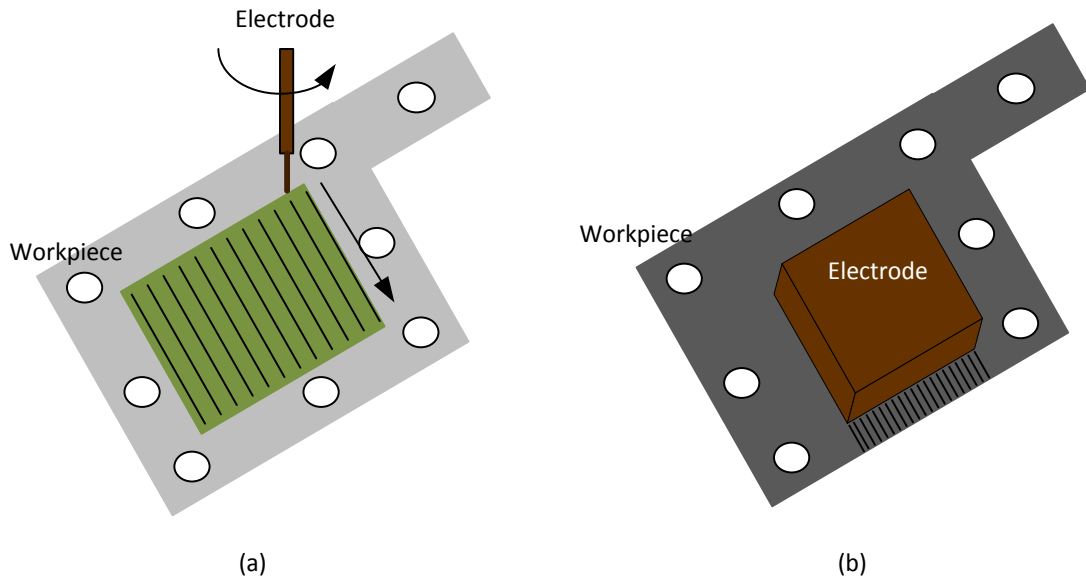
Es bien sabido que la tecnología de pilas de combustible es especialmente adecuada para aplicaciones estacionarias y móviles, pero durante la primera mitad de este siglo uno de los retos, ha sido adaptar esta tecnología para que se pueda utilizar en aplicaciones portátiles como los productos de la denominada industria 3C. Para este reto, es esencial desarrollar pilas de combustible en miniatura que incluyan un stack caracterizado por su resistencia mecánica y que además, disponga de un volumen bastante reducido. Teniendo en cuenta las propiedades necesarias para estas aplicaciones, los BPs metálicos con recubrimiento satisfacen estos requisitos y pueden diseñarse para obtener láminas con un grosor de 100  $\mu\text{m}$  [104].

#### 3.3.3.1. Mecanizado por descargas micro-eléctricas (Micro-EDM)

Con la técnica de micro-EDM, los canales de flujo se forman a través de una erosión eléctrica del material conductor [135]. Aplicando impulsos eléctricos, los electrodos (la pieza de moldeo y la herramienta) toman la forma deseada y suministrando un líquido dieléctrico, ambos electrodos se aíslan y el material no deseado se elimina (Figura 3.17a). Además, al no estar en contacto ni la herramienta ni la pieza de trabajo, se reducen al mínimo los efectos adversos derivados de la fuerza mecánica y las vibraciones.

La técnica de micro-EDM consiste en un método de procesamiento de puntos; por lo tanto, entre sus desventajas está que se requiere de mucho tiempo para la realización del BP y una mano de obra intensiva para confeccionar la pieza final. Para ahorrar tiempo y poder superar estos inconvenientes, se debería de utilizar una técnica de procesamiento de área, en la que el electrodo cambia de una forma de varilla a un paralelepípedo que abarca más área (Figura 3.17b). Esta

simple innovación recibe el nombre de electroerosión por penetración de gran superficie o *die-sinking* micro-EDM [104] y, en este caso, la ruta de procesado tiene una sola dirección y los canales de flujo se forman en un solo paso, convirtiendo la técnica lenta de micro-EDM en un proceso bastante más rápido.

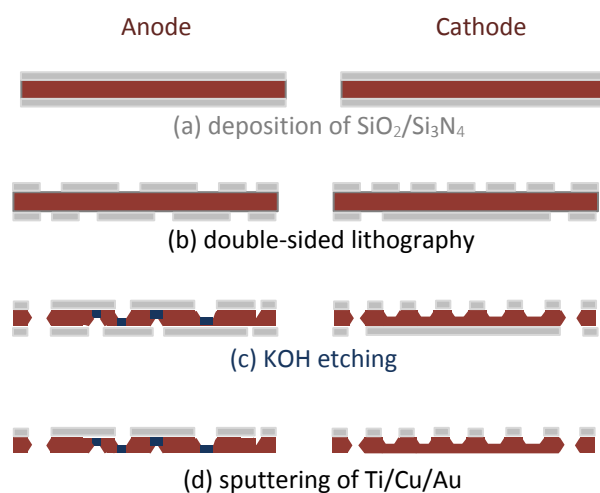


**Figura 3. 17.** (a) Diagrama de micro-EDM lineal y (b) micro-EDM para gran superficie.

### 3.3.3.2. Litografía UV

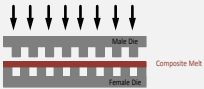
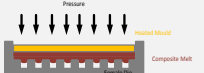
Siguiendo con el objetivo de desarrollar pilas de combustible en miniatura, otra tecnología alternativa es la litografía UV [136]. Esta tecnología es adecuada para BPs con recubrimiento metálico que, debido a su resistencia, se combinan tres funciones diferentes, como son: distribuir los gases reactivos como lo hacen los canales de flujo; atrapar la corriente eléctrica como lo hacen los colectores actuales; y comprimir/sujetar el conjunto de la celda como lo hacen las placas terminales. Esto las hace adecuadas para su uso en pilas de combustible pequeñas.

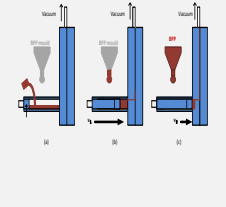

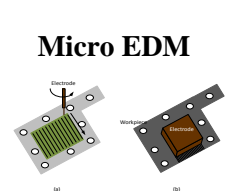
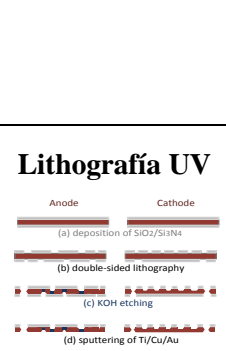
La litografía UV es una tecnología basada en un proceso de deposición metálica a nano-escala, que puede crear formas precisas y más detalladas. Sobre un material, que normalmente es acero inoxidable, se deposita una fotorresistencia. La capa fotorresistente se ha diseñado con la forma del canal de flujo que se desee, y después de la exposición a UV durante 50 s, el área no expuesta se ataca dejándola con fotorresistencia con un patrón de canales de flujo (Figura 3.18).



**Figura 3. 18.** Diagrama de Litografía UV.

Para concluir esta sección, de forma similar a como se hizo con las técnicas de deposición del catalizador, la Tabla 3.2 resume y clasifica cronológicamente las técnicas de fabricación de BPs estudiadas, destacando las principales características y propiedades de cada una.

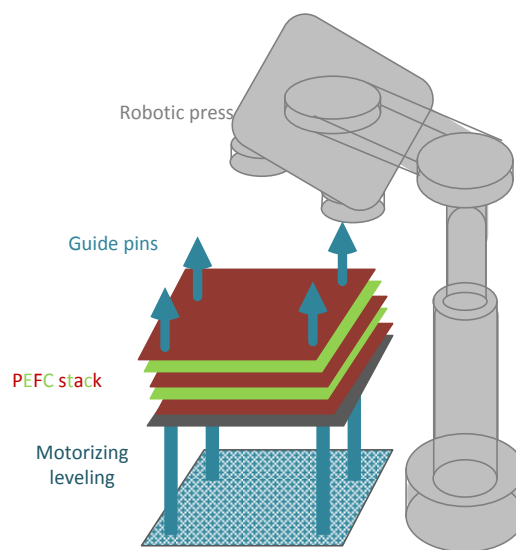
Periodo	Proceso	Refs.	Etapas del proceso	Dimensiones del BP	Dimensiones del canal	Temperatura de operación	Propiedades
Década de los 70s	<b>Estampado</b> 	[57], [122]–[124]	Tres	70x70 mm 100x100 mm	1.5 mm (anchura) 0.5 mm (profundidad)	150 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso común</li> <li>• Requiere dos moldes (macho y hembra)</li> <li>• Procesos físicos complejos</li> <li>• Rápido</li> <li>• Barato</li> <li>• Producción en escala</li> <li>• Difícil precisión</li> <li>• Aparecen defectos</li> <li>• Presión óptima de estampado: 20 MPa</li> <li>• Tiempo de secado: 3 min</li> </ul>
	<b>Moldeo por compresión</b> 	[50], [57], [126]–[129]	Dos	70x70 mm 40x40 mm	0.75 mm (anchura, profundidad)	80 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Buena topología de la superficie</li> <li>• Distribución del espesor de manera uniforme</li> <li>• Buena tolerancia dimensional</li> <li>• Producción en escala</li> <li>• Presión de trabajo: 55.2 MPa, 82.7 MPa, 843 MPa</li> </ul>
Décadas de los 80s-90s	<b>Moldeo por inyección</b>	[49], [105], [124], [131]	Tres	25x25 cm	1.2 mm (anchura) 1.5 mm (profundidad)	250 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo coste</li> <li>• Producción en escala</li> <li>• Baja productividad</li> <li>• Conductividad eléctrica insuficiente</li> </ul>

							<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistencia a la tracción: 15.85 MPa</li> </ul>
	<p><b>Fundición por inversión</b></p> 	[132]–[134][114][119]	Cuatro	25x25 cm	1.5 mm (anchura) 0.75 mm (profundidad)	250 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>BPs con formas complejas</li> <li>Coste reducido</li> <li>No recomendable para pequeños tamaños</li> <li>Presión de trabajo: 1 atm</li> </ul>
<b>Actualidad</b>	<p><b>Micro EDM</b></p> 	[104], [135], [137]–[140]	Uno	4x4 cm 6 mm (espesor)	300 μm (anchura) 300 μm (profundidad) 200 mm (largo)	Temperatura ambiente	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto coeficiente de aspecto</li> <li>Alto grado de precisión</li> <li>Precisión hasta las sub-micras</li> <li>Adecuado para canales de flujo a microescala</li> <li>Eficiente</li> <li>No para producción en escala</li> <li>Presión de trabajo: 1 atm</li> </ul>
	<p><b>Lithografía UV</b></p> 	[136], [141]	Ocho	4x4 cm 2.6 mm (espesor)	100 μm (anchura) 200 μm (profundidad)	120 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>BPs metálicos con micro-características</li> <li>Riesgo de pérdida de precisión, por el número de etapas del proceso</li> <li>Falta de las propiedades del sustrato por un espesor no uniforme</li> <li>Presión de trabajo: 1 atm</li> </ul>

**Tabla 3. 2.** Resumen de los procesos de fabricación de BPs ordenados cronológicamente.

### 3.4. Técnicas de ensamblado de un stack. Estructura tipo sándwich

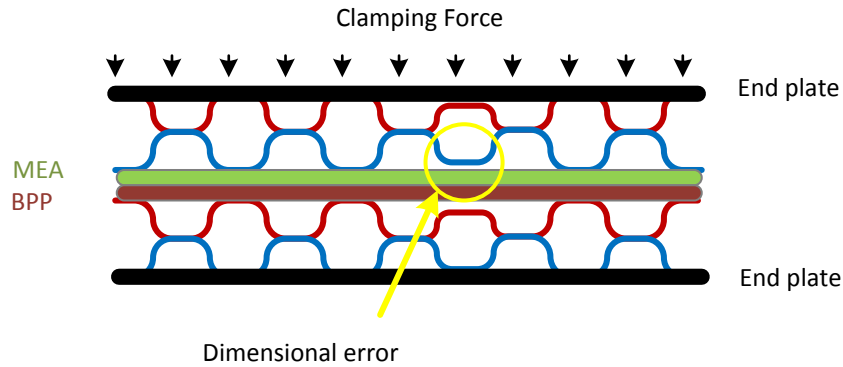
Volviendo a la Figura 3.1, que aparece al comienzo del capítulo, se ha presentado la conocida estructura en forma de sándwich de una celda de combustible tipo PE formada por una MEA y dos BPs, aparte de los demás elementos auxiliares, como las placas terminales, las juntas y los colectores de corriente. A continuación, se ensamblan varias celdas (lo que da como resultado el stack) para lograr la tensión y la potencia requerida para la aplicación en la que se desea utilizar. En este proceso de ensamblaje, el stack, las placas terminales y los tornillos se montan en una estación de ensamblaje del stack (Figura 3.19) para conseguir un stack con una apariencia similar a la mostrada en la Figura 3.12.



**Figura 3. 19.** Diagrama conceptual de una estación de ensamblado de un stack.

En este método de conexión (con guía, pines y tornillos), la carga de sujeción juega un papel importante porque un apriete excesivo que puede causar una deformación plástica o una variación en la porosidad, y así, transformarse en un daño sobre la GDL. Por el contrario, si el ensamblaje es deficiente puede dar como resultado una resistencia eléctrica de contacto bastante elevada en la interfaz entre la GDL y el BP, y también, puede dar lugar a fugas de agua o de combustible en las interfaces que están selladas [142].

Aparte de esto, incluso considerando que se aplica una sujeción adecuada en toda la placa terminal, alguna variación en la altura del canal derivada del proceso de fabricación del BP (Figura 3.20), podría dar lugar a inducir una presión de contacto muy desigual en las diferentes regiones del stack. Como resultado, y a consecuencia de este error dimensional, el rendimiento de la pila de combustible se reduciría considerablemente [143].

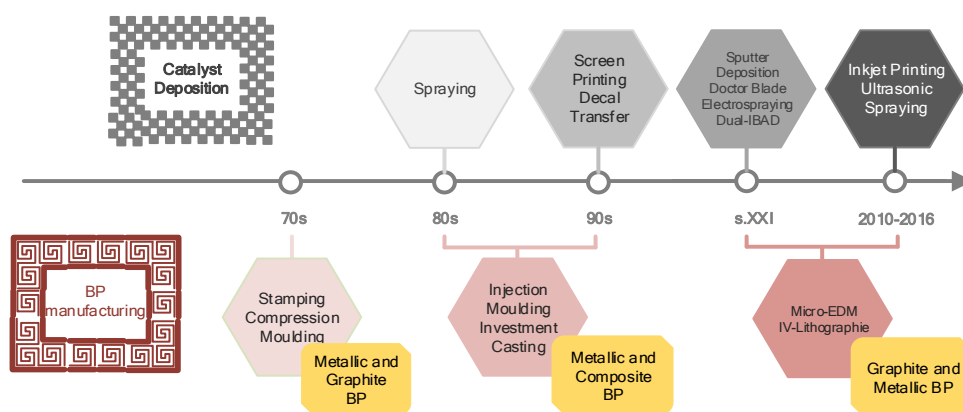


**Figura 3. 20.** Diagrama del error dimensional asociado con la altura de los canales.

En relación a la bibliografía científica, la mayoría de los trabajos se centran en estudiar los efectos de las diversas configuraciones de los tornillos y de estimar el par de apriete para la sujeción, ya que esto, influye en el rendimiento de la pila de combustible, como se puede apreciar en los artículos [52], [144], [145] y también aparecen muchos artículos teóricos como [146], [147]. Sin embargo, hay muy pocos artículos que propongan los diferentes métodos de ensamblaje en una pila de tipo PEFC. Lin et al. [142] presentan una metodología completa para obtener una carga de sujeción óptima para un determinado stack de tipo PEFC. Además, Qiu et al. [143] proponen una metodología factible y efectiva para el estudio del diseño del ensamblaje, calculando el desplazamiento y la presión de sujeción óptima.

### 3.5. Discusión

Como se ha comentado al comienzo del capítulo, en el proceso de fabricación de una pila de combustible, desde el punto de vista del coste, del peso y del volumen, hay dos partes principales que engloban el mayor porcentaje. Estas partes son la MEA, a causa de la deposición del catalizador y la fabricación de los BPs. Este capítulo presenta una revisión de las técnicas más relevantes para la deposición del catalizador en una MEA, y una descripción de los principales métodos utilizados en la fabricación de BPs. Esta revisión se ha presentado cronológicamente para ayudar a comprender las distintas soluciones que se han ido dando a los distintos retos/problemas con los que se ha ido enfrentando la ciencia en este campo (Figura 3.21).



**Figura 3. 21.** Clasificación en el tiempo de técnicas de deposición del catalizador y de fabricación de BPs.

Entre las técnicas de deposición del catalizador, el proceso más convencional, que se remonta a la década de los 80 es la pulverización, que se caracteriza por su simplicidad y eficacia. Sin embargo, en esta técnica es difícil controlar la uniformidad de la deposición del catalizador porque depende de la persona que realiza la deposición del catalizador, y no de un equipo, que tendría más capacidad de replicabilidad. Por lo tanto, esta técnica no es adecuada para una carga de catalizador ultra baja y la precisión no es demasiado buena. Además, aparte del coste que supone el depositar más tinta de catalizador en una membrana, también supone más tiempo, ya que la membrana tarda más tiempo en secarse.

En la década siguiente, los científicos comenzaron a usar los métodos de impresión de pantalla y los métodos de transferencia de patrones. Estas son técnicas simples en las que se deposita el Pt sobre la CL, mediante un método de impresión por transferencia. Sin embargo, la uniformidad de la CL no se controla fácilmente y, especialmente en la técnica de transferencia de patrones, el tratamiento térmico puede, incluso, causar cambios estructurales.

A comienzos del siglo XXI, comenzaron a aparecer procesos más complejos. Estos procesos se basan en técnicas de deposición del catalizador más laboriosas, como la deposición por pulverización, el uso de una espátula dosificadora, la deposición electropulverizada y la dual IBAD. Estos métodos requieren un equipo más complejo como un sistema de pulverización de magnetrón o un evaporador de haces de electrones. Los costes de los procesos aumentan significativamente debido al equipo utilizado en cada método. Por otro lado, estos procesos presentan varias ventajas como mejor eficiencia, reproducibilidad y alta precisión (debido a que la deposición del catalizador en la membrana se controla por el equipo, en vez de por el usuario). Es importante destacar, que estos equipos consiguen que el rendimiento del sistema sea el mismo, aun manteniendo la carga de catalizador muy baja.

Las técnicas más recientes de deposición del catalizador están orientadas a tecnologías bajo demanda, como la impresión por chorro de tinta y la pulverización ultrasónica. Éstas son

ventajosas debido a sus altos valores de precisión y, en consecuencia, a la baja carga de Pt utilizada. Estas técnicas permiten una GDE personalizada, donde la única variable importante a controlar es la viscosidad de la tinta.

En cuanto al coste del proceso del catalizador, las técnicas de pulverización son las más económicas porque la única herramienta que se utiliza es una pistola de pulverización, que se puede usar para fabricar varias celdas. La impresión en pantalla, la transferencia de los patrones y la denominada *doctor blade* son las técnicas más costosas, ya que requieren el uso de una matriz de impresión y un pincel, sustratos con una película delgada y una micro-pipeta y espátula, respectivamente. Especialmente para la transferencia de patrones, cada vez que se fabrica una celda, es necesario usar un nuevo sustrato con una película delgada. En el resto de las técnicas, el coste aumenta porque se necesitan equipos complejos para la fabricación. El coste del equipo va aumentando desde los equipos de bajo coste como la impresión por chorro de tinta (que usa una impresora modificada) y la deposición electropulverizada (que usa un electropulverizador), hasta equipos más sofisticados y también más costosos, como la técnica de *Sputtering* (que usa el equipo de la Figura 3.7). Por otro lado, la técnica Dual IBAD usa un evaporador de haz de electrones, y la pulverización ultrasónica (usa un baño y un aerosol ultrasónico). Sin embargo, cuanto más caro es el equipo, menos catalizador se usa. Un resumen de las técnicas de deposición del catalizador se muestra en la Tabla 3.3, incluyéndose las ventajas e inconvenientes más importantes de cada proceso, y su coste.

Métodos de deposición del catalizador	Ventajas	Inconvenientes	Coste
<b>Pulverización</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pequeños tamaños de MEAs</li> <li>• Simple</li> <li>• Efectivo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No para cargas de catalizador ultra bajas (<math>&lt;0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}</math>)</li> <li>• Cuanto más tinta se utilice, más tiempo de secado</li> <li>• No es fácil controlar la uniformidad</li> <li>• Precisión media</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducido</li> </ul>
<b>Impresión de pantalla</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple</li> <li>• Efectivo</li> <li>• Pequeños tamaños de MEAs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No es fácil controlar la uniformidad (depende del usuario)</li> <li>• Requiere mucho tiempo</li> <li>• No para cargas de catalizador ultra bajas (<math>&lt;0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Medio</li> </ul>
<b>Transferencia de patrones</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción en escala</li> <li>• Baja resistencia interfacial</li> <li>• Efectivo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los tratamientos de calor pueden provocar cambios estructurales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Medio</li> </ul>

<b>Sputter Deposition</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga ultra-baja de catalizador de Pt</li> <li>• Reducción de Coste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estricto control de la atmósfera</li> <li>• Se requieren condiciones de vacío</li> <li>• No es fácil su adaptación para su producción en escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>
<b>Doctor Blade</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta precisión</li> <li>• Reproducibilidad</li> <li>• Rápido</li> <li>• Eficiente</li> <li>• Control de espesor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No producción en escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>
<b>Deposición por electropulverización</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga ultra-baja de catalizador de Pt</li> <li>• Alta dispersión del catalizador</li> <li>• Producción en escala</li> <li>• No requiere condiciones de vacío</li> <li>• Fácilmente escalable a cualquier tamaño</li> <li>• Configuración experimental simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necesario mejorar su reproducibilidad y evaluar sus capacidades</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>
<b>Dual Ion Beam Assisted Deposition</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Buena eficiencia del metal.</li> <li>• Carga de catalizador muy baja</li> <li>• Baja temperatura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No para producción en escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>
<b>Impresión de inyección de tinta</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No convencional</li> <li>• Alta precisión</li> <li>• Rápido</li> <li>• Producción en escala</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>
<b>Pulverización ultrasónica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga de catalizador de Pt ultra-baja</li> <li>• Preciso</li> <li>• Controlable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No para altas viscosidades de tinta de catalizador</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>

**Tabla 3. 3.** Comparación de procesos de fabricación de la deposición del catalizador: ventajas, desventajas y coste.

Además del catalizador, hay otros elementos básicos que juegan un papel importante en una pila de combustible de tipo PEFC como son los BPs. El papel de los BPs es muy importante porque son los responsables de separar las celdas individualmente, entregar los reactivos en forma de gas, mantener una conexión eléctrica adecuada, eliminar el agua como subproducto, disipar el calor que se genera en la reacción y proporcionar una fuerza de sujeción adecuada para el stack.

Las técnicas manuales de deposición del catalizador son el prelude de los primeros procesos de fabricación de BPs, tales como el estampado y el moldeo por compresión en el que el molde se somete a presión para obtener la pieza deseada. Estas técnicas son simples y adecuadas

para la producción a gran escala, a pesar de que se utiliza una presión media-alta, ya que es necesaria para la mayoría de las técnicas manuales (más de 15 MPa).

Durante los años ochenta y los noventa, con la llegada de los nuevos materiales para los BPs como los recubrimientos metálicos, los métodos que se basan en alta presión son reemplazados por los métodos de fundido como el moldeo por inyección y la fundición por inversión. Estas técnicas facilitan la fabricación de BPs con formas arbitrariamente complicadas. Sin embargo, estas técnicas requieren una temperatura de trabajo relativamente alta (alrededor de 250 °C) y no son adecuadas para BPs de pequeños tamaños.

Hoy en día, con el objetivo de hacer que la tecnología de las pilas de combustible sea competitiva para la industria 3C, han comenzado a aparecer nuevos métodos de fabricación de BPs, como la micro-EDM y la litografía UV. Estas técnicas permiten el desarrollo de BPs en miniatura con alta precisión en los canales de flujo, y estas técnicas se desarrollan a la temperatura y a la presión del ambiente.

En el proceso de ensamblaje, el par de apriete juega un papel importante porque tanto el exceso como la falta de apriete pueden provocar variaciones en las propiedades químicas y electroquímicas de la estructura de MEA + GDL y en la superficie de los BPs, así como también puede dar lugar a fugas de agua o de combustible en el sellado de las interfaces. En este sentido, se hace referencia a varios estudios donde se propone una metodología de diseño, para obtener un par de apriete óptimo en una pila de combustible tipo PEFC determinada.

Con respecto al coste de fabricación de los BPs, las técnicas más simples y económicas son el estampado (que utiliza dos moldes: macho y hembra), el moldeo por compresión (que utiliza un molde hembra y un fluido caliente) y la fundición por inversión (que utiliza una base cerámica con la forma geométrica idónea para obtener la pieza deseada). Sin embargo, para cada BP que queremos confeccionar, se necesitarían nuevos moldes. Por otro lado, el moldeo por inyección utiliza el equipo de la Figura 3.15, que es más caro que los moldes utilizados en las técnicas mencionadas anteriormente, pero en este caso, el equipo sí se puede usar para fabricar diferentes BPs. En micro-EDM y litografía UV, el coste del equipo aumenta, ya que la micro-EDM utiliza equipos de erosión eléctrica y la litografía UV incluye equipos de fotorresistencia y UV. Por lo tanto, es importante considerar qué herramientas/piezas/equipos se necesitan para cada método, considerando el presupuesto inicial, y además, teniendo en cuenta también si se tienen que confeccionar nuevas piezas para cada pieza de BP que queramos fabricar, a fin de optimizar el coste y tener un presupuesto real de todo el proceso global. El resumen de las ventajas y las desventajas más importantes de los distintos procesos, e incluso el coste se incluye en la Tabla 3.4.

Proceso de Fabricación de BPs	Ventajas	Desventajas	Coste
<b>Estampado</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso común</li> <li>• Rápido</li> <li>• Barato</li> <li>• Producción en escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tres etapas</li> <li>• Alta temperatura de operación (150° C)</li> <li>• Alta presión de operación</li> <li>• Procesos físicos complejos</li> <li>• Baja precisión</li> <li>• Aparición de defectos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducido</li> </ul>
<b>Moldeo por compresión</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dos etapas</li> <li>• Buena topología de la superficie</li> <li>• Distribución uniforme del espesor</li> <li>• Producción en escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta presión de operación</li> <li>• No alta tolerancia dimensional</li> <li>• Alta temperatura de operación (80° C)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducido</li> </ul>
<b>Moldeo por inyección</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo coste</li> <li>• Producción en escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tres etapas</li> <li>• Alta temperatura (250° C)</li> <li>• Alta presión</li> <li>• Baja productividad</li> <li>• Conductividad eléctrica insuficiente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Medio</li> </ul>
<b>Fundición por inversión</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presión atmosférica</li> <li>• BPs con formas complejas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuatro etapas</li> <li>• Alta temperatura (250° C)</li> <li>• No pequeños tamaños</li> <li>• Proceso común</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>
<b>Micro EDM</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Una etapa</li> <li>• Temperatura ambiente</li> <li>• Presión atmosférica</li> <li>• Alto coeficiente de aspecto</li> <li>• Alto grado de precisión (precisión hasta sub-micras)</li> <li>• Micro-escala de canales de flujo</li> <li>• Eficiente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No viable para producción en escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>
<b>Lithografía UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presión atmosférica</li> <li>• BPs metálicos con micro-características</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BPs metálicos con micro-características</li> <li>• Riesgo de pérdida de precisión por el número de etapas</li> <li>• Falta de propiedades del sustrato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado</li> </ul>

**Tabla 3. 4.** Comparación de procesos de fabricación de BPs: ventajas, desventajas y coste.

Finalmente, la Figura 3.22 ordena las técnicas de deposición del catalizador y las técnicas de fabricación de BPs desde la técnica más económica hasta la técnica más costosa.

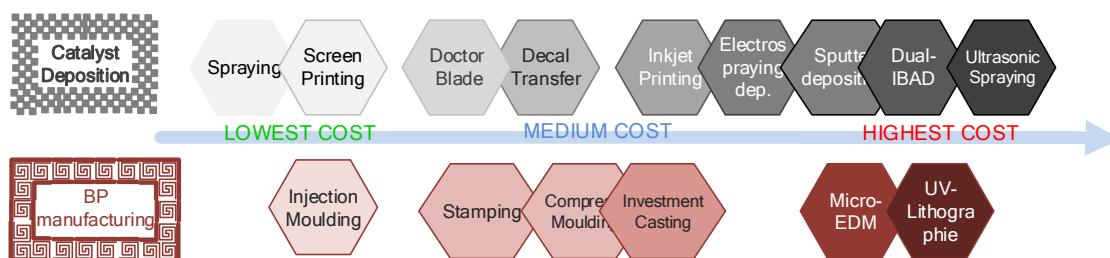


Figura 3. 22. Clasificación del coste de las técnicas de deposición del catalizador y fabricación de BPs.

### 3.6. Conclusiones y comentarios bibliográficos

El proceso de fabricación de una pila de combustible comienza con la deposición del catalizador en la MEA. Posteriormente, se fabrican los BPs y, finalmente, cada MEA se apila para crear el stack final. En una celda de tipo PE, la MEA y los BPs son los responsables de más del 80% del peso, volumen y coste total. Por lo tanto, teniendo en cuenta los retos/problemas más importantes involucrados en una PEFC, el capítulo presenta una revisión cronológica centrada en la revisión de los procesos de deposición del catalizador, los métodos de fabricación de BPs y las técnicas de ensamblaje propuestas. El objetivo de este capítulo es proporcionar una visión general sobre los diferentes tipos de técnicas disponibles para diseñar y fabricar un stack y, a partir del stack, fabricar un sistema de pila de combustible completo. Esta revisión muestra hasta qué punto las tecnologías de fabricación han avanzado en los últimos 50 años, desde la utilización de nuevos materiales hasta el uso de técnicas más sofisticadas. Sin embargo, esto desemboca en un coste mayor. Con el fin de reducir dichos costes, muchas de las técnicas de deposición del catalizador discutidas apuntan a reducir la cantidad de catalizador utilizada, sin sacrificar el rendimiento. Sin embargo, a menudo hay un problema: el intentar reducir el uso de materias primas, aumenta el coste del equipo necesario para que la fabricación sea efectiva.

Se han mencionado anteriormente cinco tipos principales diferentes de placas bipolares: las placas bipolares de grafito, las placas bipolares de composite de carbono polimérico, las placas bipolares metálicas, las placas bipolares de carbono-carbono y las placas bipolares de metal poroso/espumado. Teniendo en cuenta las propiedades requeridas para los BPs (alta conductividad eléctrica, alta conductividad térmica, buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, estabilidad química y bajo coste), los principales materiales utilizados para la fabricación de placas bipolares son el grafito, el metal y el composite. Esta revisión se realizó en base a una clasificación de las técnicas de fabricación según su naturaleza, empezando por el proceso más antiguo y más simple hasta la técnica más reciente y sofisticada. Se estudiaron sus ventajas e inconvenientes con respecto a los materiales y al proceso de fabricación utilizados, para discernir

cuál es el más adecuado con respecto a la aplicación final para la que se vaya a utilizar. Además, se hace una comparación de las ventajas, los inconvenientes y los costes involucrados en los diferentes métodos de los distintos procesos de fabricación.

Finalmente, esta revisión presenta un estado del arte de los procesos involucrados en la fabricación y el montaje de un stack tipo PEFC. Se ha diseñado por orden cronológico, para mostrar los avances que se han llevado a cabo a lo largo de la historia de las pilas de combustible, para tener una visión global de los retos a los que nos hemos ido enfrentando a lo largo del tiempo. Este capítulo también muestra que es relativamente fácil construir un stack tipo PEFC manualmente, sin la necesidad de hacer ningún desembolso excesivo para comprar ningún equipo.

# Capítulo 4

Diseño del BoP para stacks de tipo PE  
refrigerados por aire y  
baja presión de suministro.  
Subsistema de Hidrógeno

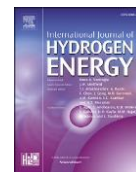


Universidad  
de Huelva





## Capítulo 4. Diseño del BoP para stacks de tipo PE refrigerados por aire y baja presión de suministro. Subsistema de Hidrógeno



Palabras clave	Abstract
Pilas de Combustible PE refrigeradas por aire Configuraciones de BoP Diseño del subsistema de combustible Estudio experimental	<p>Las pilas de combustible de electrolito de polímero refrigeradas por aire (AC-PEFC) reciben recientemente una atención especial porque ofrecen la posibilidad de integrar los subsistemas de oxigenación y refrigeración en solo uno. Esta característica reduce no solo el peso, el volumen y el coste de la pila de combustible, sino también la complejidad del control. En estas pilas de combustible, el subsistema de oxigenación/refrigeración junto con otros tres (combustible, eléctrico y control) componen el Balance de Planta (BoP), que junto con el stack, comprenden el sistema de la pila de combustible. Es común encontrar trabajos enfocados en analizar la influencia del subsistema Oxigenación/Refrigeración en una pila de combustible. Sin embargo, estudios del subsistema de combustible (que es el responsable de proporcionar el hidrógeno para su reacción de oxidación-reducción con el oxígeno para formar agua) son difíciles de encontrar en la literatura científica. Parece que la configuración del subsistema de combustible no tendría influencia sobre el rendimiento global del sistema. Contrariamente a esto, y en base a resultados obtenidos, este capítulo (y previamente en el artículo publicado que lo respalda) muestra cómo el rendimiento de la pila de combustible está condicionado por la configuración del subsistema de combustible. Después de obtener las nociones básicas para construir un stack que se recogen en el capítulo anterior, ahora se pasa a optimizar tres de sus subsistemas principales, este capítulo se centrará en optimizar el subsistema de combustible, que en este caso corresponde al hidrógeno, persiguiendo proponer la mejor configuración para optimizar el rendimiento del sistema completo. Por tanto, el objetivo de este capítulo es presentar un exhaustivo estudio de una pila de combustible de tipo AC-PEFC, que presta especial atención, al tan poco estudiado hasta ahora, el subsistema de suministro de combustible, dando las claves para la configuración de un BoP más adecuado, que garantice el mejor rendimiento, con el diseño de BoP más fácil y la mínima complejidad.</p>

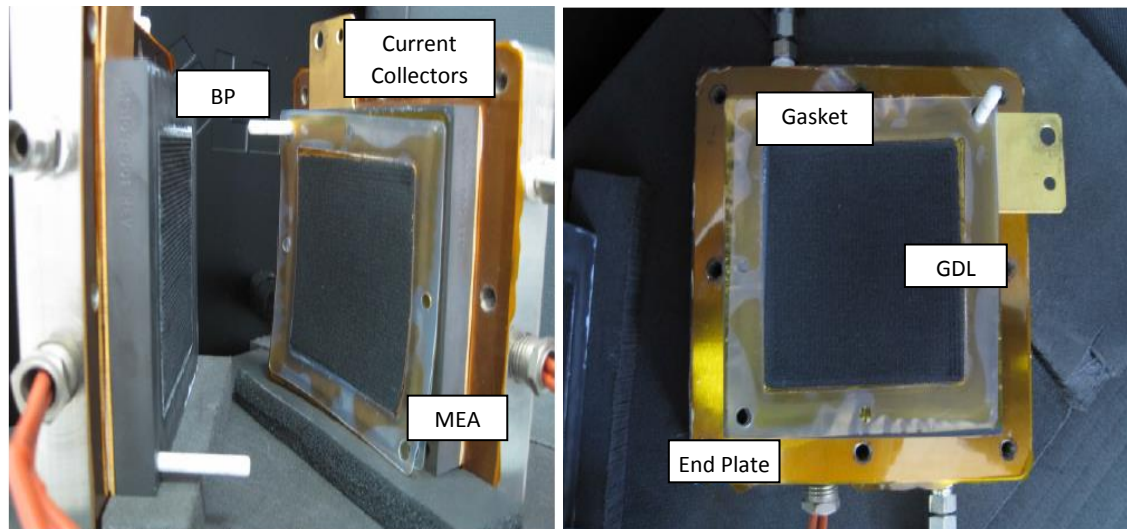
### 4.1. Introducción

Las pilas de combustible de tipo PEFC son una tecnología muy prometedora gracias a las buenas características que ofrece, que son una alta densidad de potencia, una baja temperatura de funcionamiento, un bajo nivel de contaminación, un funcionamiento silencioso, una corrosión baja, una buena simplificación del diseño de la pila de combustible, y un encendido y apagado del sistema relativamente rápido [148]–[150]. En las últimas décadas ha habido un enorme progreso en el campo de las PEFCs, de hecho, las investigaciones se han ido centrando en tres objetivos principales que son: (1) el estudio de nuevos diseños de pilas de combustible para un mejor rendimiento, (2) la reducción de costes y (3) la optimización de las características de

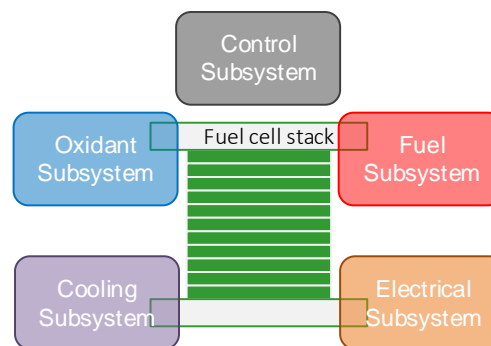
arranque en frío [53]. Una de las razones principales por las que se ha elaborado este trabajo de investigación ha sido por el amplio rango de aplicaciones en las que se pueden utilizar las PEFCs. Entre las cuales se pueden incluir tanto aplicaciones portátiles, como estacionarias y automovilísticas [151]–[156], además de estar teniendo cada vez más importancia en los sistemas para situaciones de emergencia como terremotos, tsunamis, atentados terroristas, etc.

La estructura de una celda de combustible consta de seis partes principales (Figura 4.1), que desde la parte más externa a la parte más interna se pueden apreciar los siguientes componentes: placas terminales, colectores de corriente, placas bipolares (BPs), juntas, capas de difusión de gases (GDLs) y membrana de intercambio protónico (MEA) [48]. Para el diseño de un sistema de pila de combustible, además del propio stack (constituido por el ensamblaje de varias celdas con una estructura similar a la que se muestra en la Figura 4.1), es necesario incorporar subsistemas adicionales. Generalmente estos subsistemas se pueden clasificar en cinco grupos: *oxigenación, suministro de combustible, refrigeración, eléctrico y de control*, Figura 4.2. Todos ellos forman el Balance de Planta (BoP) y ayudan a que el sistema completo trabaje de forma adecuada [157], [158]. El papel de los subsistemas de oxigenación y combustible es el de suministrar los reactivos (suministrar oxígeno e hidrógeno con un caudal y a una presión adecuada, para que pueda tener lugar la reacción electroquímica), el papel del subsistema de refrigeración es el de eliminar el calor generado en el stack. Mantener la temperatura que recomienda el fabricante y eliminar el agua que se ha producido durante la reacción. Por su parte, el papel del subsistema eléctrico es el de conectar la pila de combustible a la carga electrónica y por último, la función del subsistema de control es el de procesar la información de los sensores para poder controlar los elementos actuadores [159], [160].

En los trabajos realizados anteriormente enfocados al desarrollo de pilas de combustible se ha demostrado que un diseño fiable del BoP es esencial para el funcionamiento de éstas, ya que determina el rendimiento de la pila de combustible. Por tanto, para el diseño del BoP es importante optimizar los diferentes subsistemas, ya que por ejemplo un sobredimensionado del BoP puede dar lugar a pérdidas residuales, y un aumento del peso, del volumen y del nivel del ruido [161].



**Figura 4. 1.** Detalle de pila de combustible de una sola celda con área activa de 50 cm<sup>2</sup> de Teledyne™, con canales de flujo en triple serpentin en paralelo (con canales de 0.76 mm de anchura y profundidad). El diseño de la placa bipolar de grafito es de flujo cruzado, con canales horizontales en el ánodo y el cátodo.



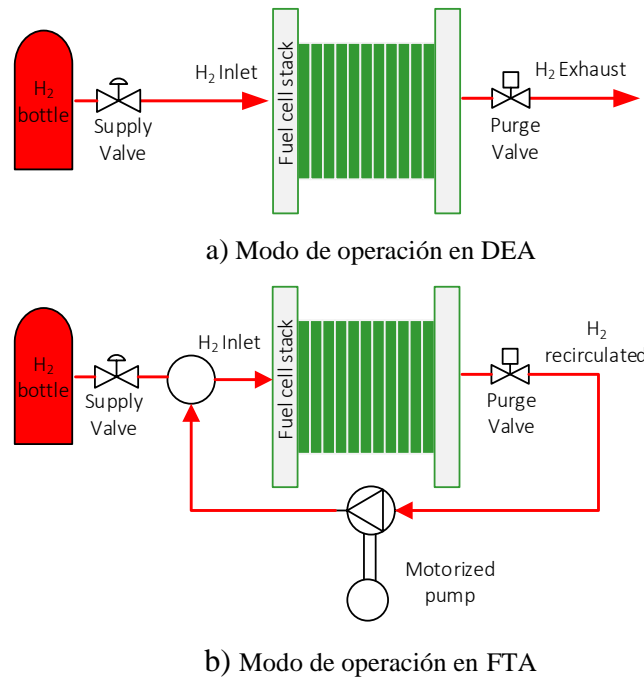
**Figura 4. 2.** Esquema de una PEFC integrada por el stack + el BoP (subsistemas de oxidante, de combustible, de refrigeración, eléctrico y de control).

En el estudio objeto de este capítulo, a partir del esquema de la Figura 4.2, se ha utilizado una pila de combustible refrigerada por aire (AC-PEFC), y se ha integrado el subsistema de oxigenación y refrigeración en uno sólo. Por tanto, el subsistema de refrigeración no funciona con líquido, de esta forma facilita y simplifica la integración del BoP, ya que se reduciría la necesidad de tuberías, válvulas, bombas e intercambiadores de calor, y esto contribuye a una reducción del peso, volumen y coste del sistema completo. Otra característica de la pila de combustible utilizada en este trabajo de experimentación es que no requiere una presión alta de hidrógeno; de hecho, puede operar a presiones cercanas a la presión atmosférica. Esta segunda característica proporciona seguridad, ya que al no ser necesario trabajar con una presión alta de suministro de

hidrógeno, el subsistema de combustible se hace más sencillo también en cuanto a conexiones, tuberías, etc.

En varios trabajos experimentales previos se han desarrollado diferentes configuraciones del BoP del sistema [160], [162]–[171] y en todos estos trabajos, se justifica la elección de esa configuración, en concreto porque es la que mejor se adapta a las condiciones que exigen los determinados sistemas.

Por tanto, en este sentido, no hay muchos trabajos en los que se analicen las ventajas e inconvenientes de las distintas configuraciones del sistema que se puedan tener en cuenta. Youngseung Na et al. [172] proponen una nueva técnica experimental para mejorar el rendimiento y la estabilidad de un sistema de pila de combustible de metanol directo con condiciones de aire forzado y Kim et al. [173] muestran dos tipos del subsistema de oxigenación (un subsistema de recirculación de gas con o sin ventilador). Por otra parte, Hinaje et al [174] asemejan el comportamiento de un sistema de una pila de combustible como una fuente de corriente, en el cual la corriente es controlada directamente por el caudal de hidrógeno. Rodatz et al [175] muestran una evaluación exhaustiva entre los cinco tipos más importantes de los subsistemas de combustible. Profundizando en este tema, Chen et al. [176] clasifican todas estas configuraciones del subsistema de combustible en dos grupos: un modo de operación en el que no hay recirculación del combustible; es decir, sin salida de hidrógeno en el ánodo (DEA) y un modo de operación en el que el combustible tiene recirculación; es decir el combustible excedente de la reacción vuelve de forma continuada al ánodo (FTA). En cualquier caso, independientemente de la cantidad de grupos que se hagan en la clasificación, todos los trabajos experimentales están de acuerdo con la idea de que una configuración del subsistema de combustible en DEA, requiere menos componentes auxiliares que el subsistema tradicional FTA, Figura 4.3.



**Figura 4. 3.** Esquema de comparación del subsistema de combustible del modo de operación DEA con el modo de operación FTA.

El modo de operación FTA con control de caudal de hidrógeno, depende de un bucle de recirculación para mantener un caudal de hidrógeno alto, y un sistema de transporte por convención mejorado. Por tanto, esta configuración requiere unos equipos adicionales que son un eyector/soplador, un separador de agua y un humidificador, pero estos componentes añaden peso, volumen y coste al sistema.

En el modo de operación DEA es posible ajustar la estequiometría de entrada del hidrógeno, regulando la presión de entrada del gas (por lo que no sería necesaria la recirculación de hidrógeno) y la presión del subsistema de combustible permanecería constante. Es decir, el modo de operación DEA depende de la regulación de la presión aguas arriba, en lugar del control del caudal de hidrógeno. Chen et al. [176] tratan de controlar la presión de entrada de hidrógeno programando intervalos de purga. El objetivo final de este trabajo experimental era optimizar la potencia eléctrica suministrada reduciendo las pérdidas de hidrógeno. Los resultados de los ensayos realizados muestran la mejora de la eficiencia de la pila de combustible.

En este trabajo, dando un paso más, se proponen seis configuraciones diferentes para el subsistema de combustible con el modo de operación DEA. Los dispositivos básicos que participan en la línea de hidrógeno son un medidor másico de caudal, un sensor de presión de hidrógeno y una válvula de purga. Alrededor de estos dispositivos, se va a poner una válvula de control proporcional y gracias a los resultados experimentales vamos a poder corroborar algunas de las premisas que se han presentado anteriormente. Por ejemplo, vemos como para el modo de

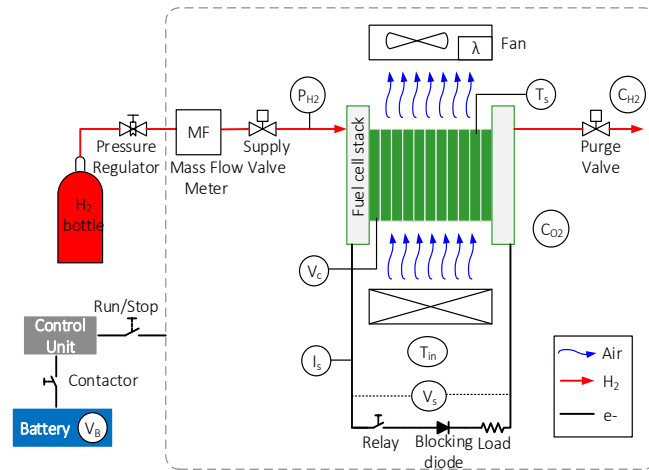
operación DEA, el control de caudal másico de hidrógeno no es apropiado. Otro punto importante es la forma de regular la presión de hidrógeno (y por lo tanto ajustar la estequiometría de entrada de hidrógeno), que generalmente se realiza gracias al intervalo de purga pero puede haber otras alternativas (sobre todo cuando se trata de una pila de combustible con baja presión de entrada de hidrógeno, como es éste el caso). De este modo, se pueden configurar varias propuestas y sacar algunas conclusiones, para así, seleccionar la configuración más adecuada de BoP con respecto al subsistema de hidrógeno, para poder optimizar el rendimiento de una pila de combustible tipo AC-PEFC.

El trabajo presenta la siguiente organización, en la Sección 4.2 se recoge la caracterización de la AC-PEFC, explicando sus principales características y se muestran la curva de polarización y la curva de potencia que se han obtenido experimentalmente. La Sección 4.3 describe las diferentes configuraciones de BoP que se han estudiado, mostrando un diagrama de cada configuración y señalando las particularidades de cada una de ellas. La Sección 4.4 presenta los resultados obtenidos experimentalmente de cada configuración y la Sección 4.5 ofrece algunas discusiones sobre los resultados obtenidos. Finalmente, la Sección 4.6 presenta las principales conclusiones derivadas de los estudios experimentales que se han realizado.

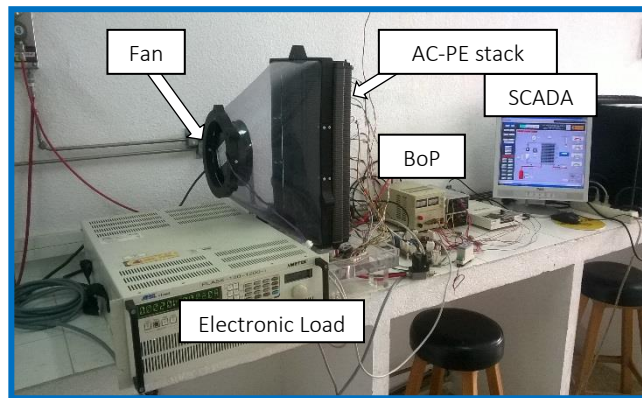
## **4.2. Materiales y métodos. Caracterización del sistema**

El stack utilizado en este estudio es el modelo FCgen 1200ACS de Ballard<sup>®</sup>. Este stack se caracteriza por tener un subsistema de refrigeración por aire y membranas autohumidificables, por tanto, no necesita humidificación externa del aire. El modo de operación es DEA y se utiliza hidrógeno seco sin humidificar. La presión de hidrógeno puede variar entre 1.16 a 1.56 bares. El stack está constituido por 80 celdas y, según los datos del fabricante, puede alcanzar hasta 3.4 kW de potencia [177].

Este stack se ha utilizado para la construcción de una AC-PEFC (Figura 4.4a) y aparte el BoP se ha desarrollado según el trabajo realizado en [162]. Este sistema de pila de combustible mostrado en la Figura 4.4b ha sido desarrollado en el seno del grupo de investigación TEP-192 y se puede utilizar como un banco de ensayos para poder ensayar diferentes stacks en un sistema real [162].



a) Diagrama de una AC-PEFC (el stack + BoP).



b) Implementación real de la AC-PEFC (stack + BoP)

**Figura 4. 4.** Diagrama e implementación real de la AC-PEFC que se está estudiando.

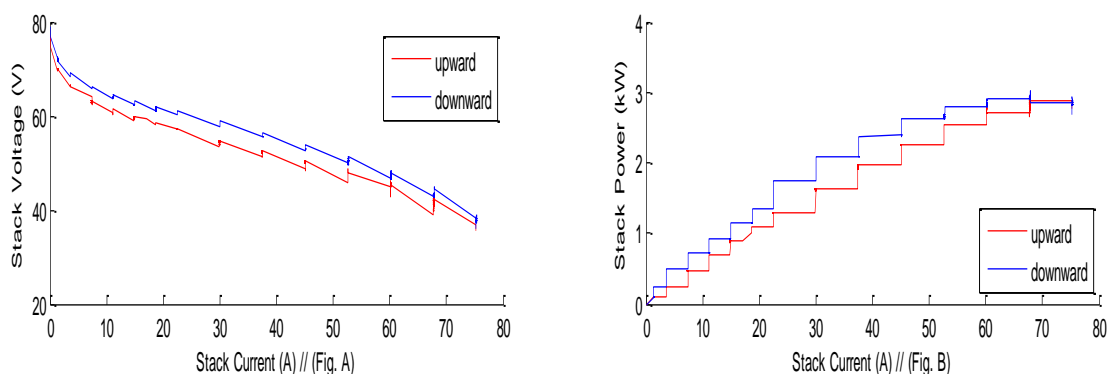
La configuración de nuestro subsistema de oxigenación/refrigeración es muy simple y efectivo, consiste en un ventilador con caudal regulable (modelo EbmPapst™ DV6224TDA) y un sensor de temperatura para el stack ( $T_s$ ) que se incluye dentro de ésta (Figuras. 4.4a y 4.4b). Atendiendo a la Figura 4.4a, en el subsistema de combustible, la entrada de combustible se compone por una botella comercial de almacenamiento de hidrógeno a 200 bar y un manorreductor de presión para conseguir reducir la presión a la que sale el hidrógeno de la botella, para que esté dentro del rango de presión de operación recomendado por el fabricante del stack. Además, un medidor másico de caudal para medir el consumo de hidrógeno, una válvula de alimentación para controlar la entrada de hidrógeno y un sensor de presión de hidrógeno ( $P_{H_2}$ ) para medir la presión de entrada del hidrógeno al ánodo. En la línea de salida del hidrógeno, hay una válvula de purga para la evacuación de los gases inertes.

A continuación, una vez explicado el sistema de la AC-PEFC (stack + BoP), el primer paso es caracterizarla. Para este primer punto, se sigue el procedimiento de “FCTESTNET/FCTESQA

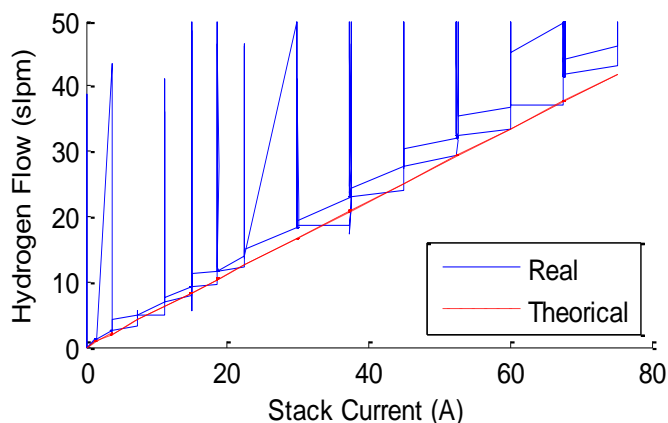
PEFC power stack performance testing” [178]. Podemos apreciar en la Figura 4.5 que la potencia máxima alcanzada por el stack es de 3 kW cuando la intensidad de corriente es 75 A, mientras que la tensión de la pila de combustible se reduce a 40 V (0,5 V para cada celda, para un total de 80 celdas, que es el límite que fija las recomendaciones del fabricante). Además, en la curva de polarización, se puede distinguir fácilmente el fenómeno de histéresis (cambios instantáneos hacia arriba y hacia abajo) [179]. En cuanto al consumo de hidrógeno, en la Figura 4.6 aparece una comparación del caudal de hidrógeno real que se ha consumido, con el caudal de hidrógeno que es necesario para un funcionamiento correcto del stack, según los datos del fabricante. También habría que destacar que en base a las medidas reales tomadas con el medidor másico de caudal (Figura 4.4a), el caudal de hidrógeno real sigue una curva polinómica dependiendo de la intensidad de corriente actual (4.1):

$$Flow_{Hydrogen} (slpm) = 0.645 \cdot I_s - 0.00038 \cdot I_s^2 \quad \text{Ecuación 4. 1.}$$

donde  $I_s$  es la intensidad de corriente real del stack (A).



**Figura 4. 5.** Curvas de polarización y potencia. (A) Tensión del stack (V) vs intensidad de corriente (A). (B) Potencia del stack (kW) vs intensidad de corriente (A).



**Figura 4. 6.** Consumo de caudal de hidrógeno: valor medido vs valor suministrado por el fabricante.

### 4.3. Propuestas para la configuración del Subsistema de Hidrógeno en el BoP

A continuación, después de haber realizado la caracterización de la AC-PEFC, se va a proceder a estudiar y analizar las distintas configuraciones del subsistema de hidrógeno en el BoP. Este estudio experimental consiste en actuar sobre los distintos dispositivos que integran la línea de hidrógeno (el medidor másico de caudal y el sensor de presión de hidrógeno en la línea de entrada de combustible y en la válvula de purga en la línea de salida de combustible). La forma de actuar sobre la AC-PEFC es colocando una válvula de control proporcional alrededor de los dispositivos mencionados anteriormente.

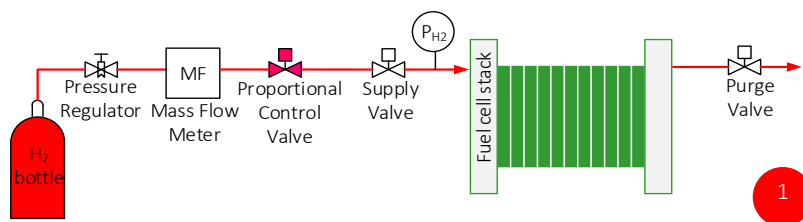
Las dos primeras propuestas para la configuración del subsistema de hidrógeno en el BoP, se basan en la localización de la válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del medidor másico de caudal (Figura 4.7). Esta válvula de control proporcional permite controlar el caudal de hidrógeno según la ecuación (4.1).

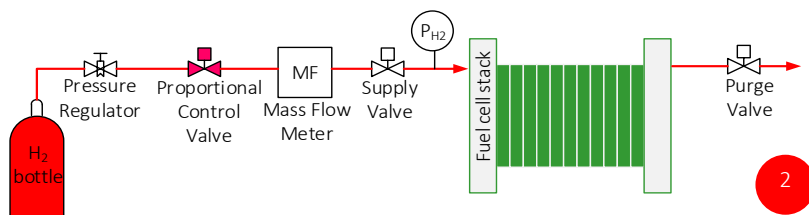
La primera prueba experimental consistirá en el ajuste de la válvula de control proporcional según la ecuación (4.2), que es una ecuación empírica que contempla una proporción de combustible ligeramente por debajo respecto del coeficiente de caudal de hidrogeno real (4.1). El objetivo es saber si una AC-PEFC con modo de operación DEA puede trabajar cuando se limita la entrada de caudal de hidrógeno, aunque la restricción de caudal de hidrógeno sea mínima en comparación con el caudal real que debería de ser suministrado.

$$Valve_{controlbelow} (slpm) = 0.63 \cdot I_s - 0.00033 \cdot I_s^2 \quad \text{Ecuación 4. 2.}$$

De la misma forma, la segunda prueba consiste en el ajuste de la válvula de control proporcional según la ecuación (4.3), una nueva ecuación empírica con un coeficiente de suministro ligeramente superior respecto del caudal de hidrógeno real (4.1). En este caso, podremos comprobar el rendimiento del sistema cuando no hay ninguna restricción en el caudal de hidrógeno de entrada.

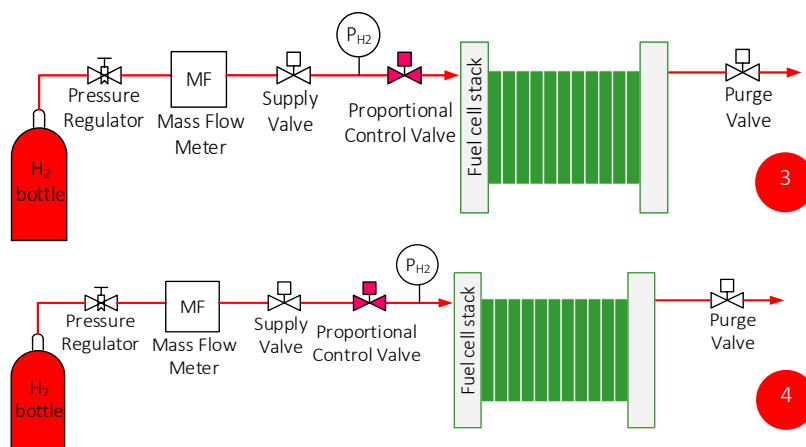
$$Valve_{controlabove} (slpm) = 0.65 \cdot I_s - 0.00038 \cdot I_s^2 \quad \text{Ecuación 4. 3.}$$





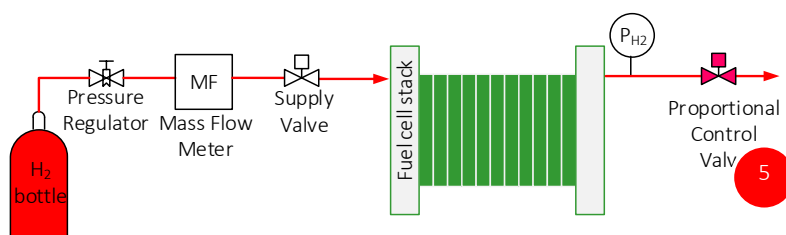
**Figura 4. 7.** Configuraciones 1 y 2: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del medidor másico de caudal.

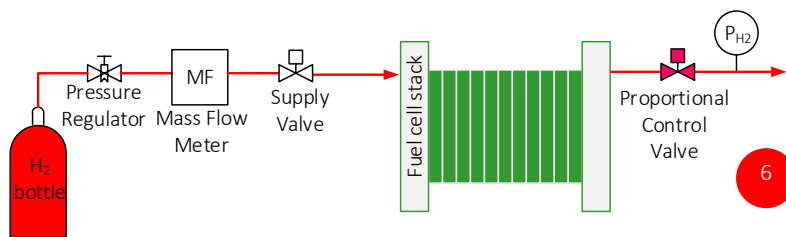
En las dos configuraciones siguientes, la válvula de control proporcional está situada aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión de hidrógeno ( $P_{H_2}$ ) en la línea de entrada de combustible (Figura 4.8). En este caso, el objetivo no será controlar el caudal de hidrógeno, sino la presión de hidrógeno. Por tanto, se pueden sacar algunas conclusiones comparando su influencia sobre el rendimiento de la AC-PEFC.



**Figura 4. 8.** Configuraciones 3 y 4: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión de hidrógeno en la línea de entrada de combustible.

Las dos últimas configuraciones presentan la válvula de control proporcional situada aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión de hidrógeno ( $P_{H_2}$ ), pero en este caso en la línea de salida del combustible, en vez de en la línea de entrada (Figura 4.9).





**Figura 4.9.** Configuraciones 5 y 6: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión de hidrógeno en la línea de salida de combustible.

Finalmente, con las seis configuraciones propuestas para el subsistema de combustible de la AC-PEFC, es posible identificar qué configuración es la que favorece el mejor rendimiento del sistema y cómo afectan a este rendimiento algunas variables como el caudal de hidrógeno, la presión de hidrógeno o la presión de salida de hidrógeno en el modo de operación DEA.

#### 4.4. Resultados experimentales

Una vez que se han presentado las diferentes configuraciones del subsistema de hidrógeno en el BoP que se han ensayado en el banco de ensayos de la Figura 4.4, se van a presentar los resultados experimentales que se han obtenido con cada configuración.

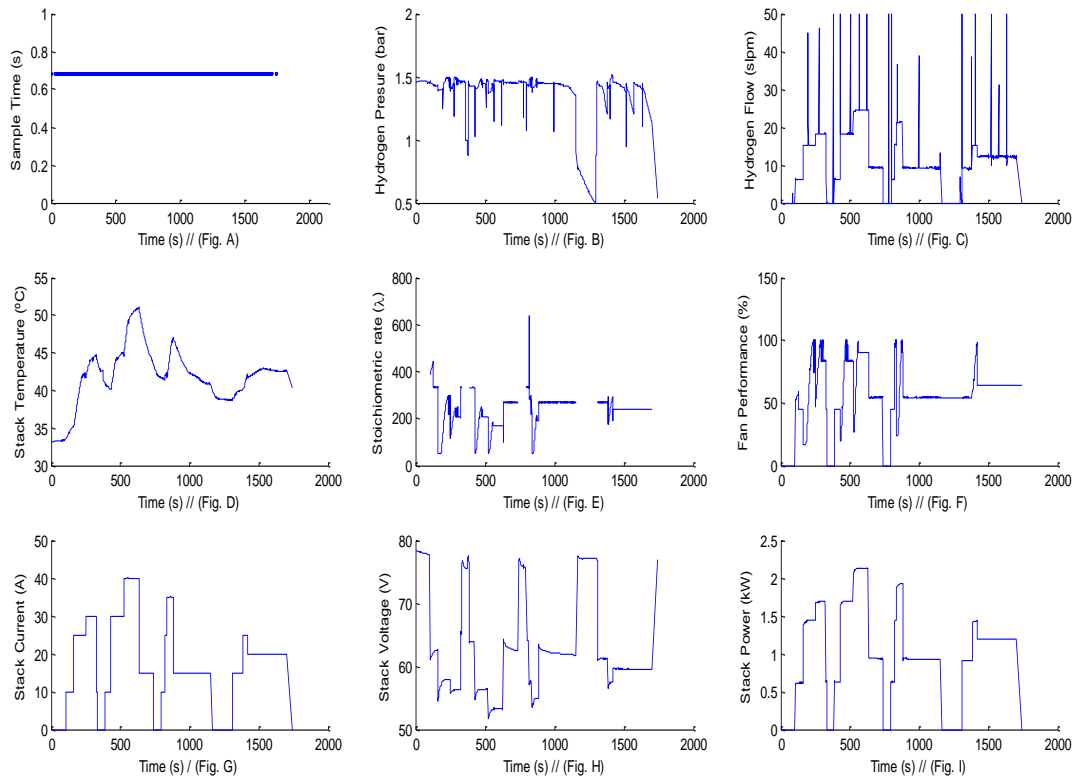
A) *Configuraciones 1 y 2: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del medidor másico de caudal en la línea de entrada de combustible.*

En este caso, el papel de la válvula de control proporcional es establecer el coeficiente de caudal de hidrógeno de entrada. Como se ha comentado anteriormente, en primer lugar la válvula de control proporcional se situará aguas abajo del medidor másico de caudal y se ajustará manteniendo el caudal de hidrógeno ligeramente por debajo, ecuación (4.2), del caudal real, ecuación (4.1). En este caso, los resultados experimentales de la Figura 4.10 muestran que una restricción en el caudal de entrada de hidrógeno provoca que el stack no puede proporcionar la potencia demandada y caiga hasta cero. Se puede observar cómo la restricción en el caudal de entrada de hidrógeno da lugar al fenómeno llamado *fuel starvation*, generando bolsas de aire continuas dentro de la línea de hidrógeno y consecuentemente, pérdidas en la presión de hidrógeno. En este caso, en ambos lados de la MEA (ánodo y cátodo), el aire actuaría como agente oxidante y reductor, por las bolsas de aire en la línea de entrada de hidrógeno y por tanto, la reacción electroquímica no se daría.

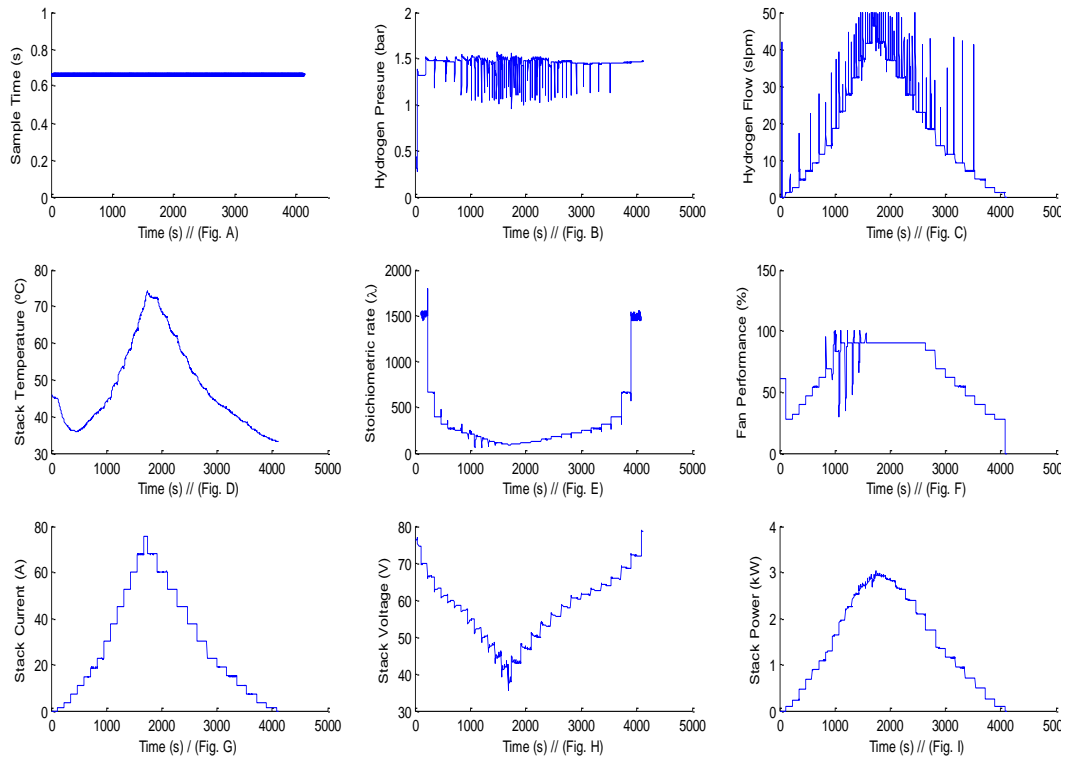
En cambio, manteniendo la válvula de control proporcional aguas abajo del medidor másico de caudal pero ajustada para permitir pasar más caudal de hidrógeno que el caudal real, ecuación (4.3), los resultados experimentales (Figura 4.11) muestran que la válvula de control proporcional es como si no existiera en esta configuración. Es decir, el caudal de hidrógeno sigue el perfil de carga y la presión de hidrógeno se mantiene en el valor establecido. Además, los picos

de caudal y de presión de hidrógeno que aparecen coinciden con las purgas de hidrógeno y es necesario suministrar el aire subiendo el caudal de aire gradualmente, al mismo tiempo que aumenta la intensidad de corriente. Cuando se está aumentado la intensidad de corriente, la función del aire es oxigenar y refrescar el stack. Por tanto, podemos concluir que en esta configuración, la válvula de control proporcional se puede suprimir del diseño del BoP porque en esta posición no tiene ninguna influencia sobre el rendimiento del sistema, con respecto a la configuración original mostrada en la Figura 4.4a.

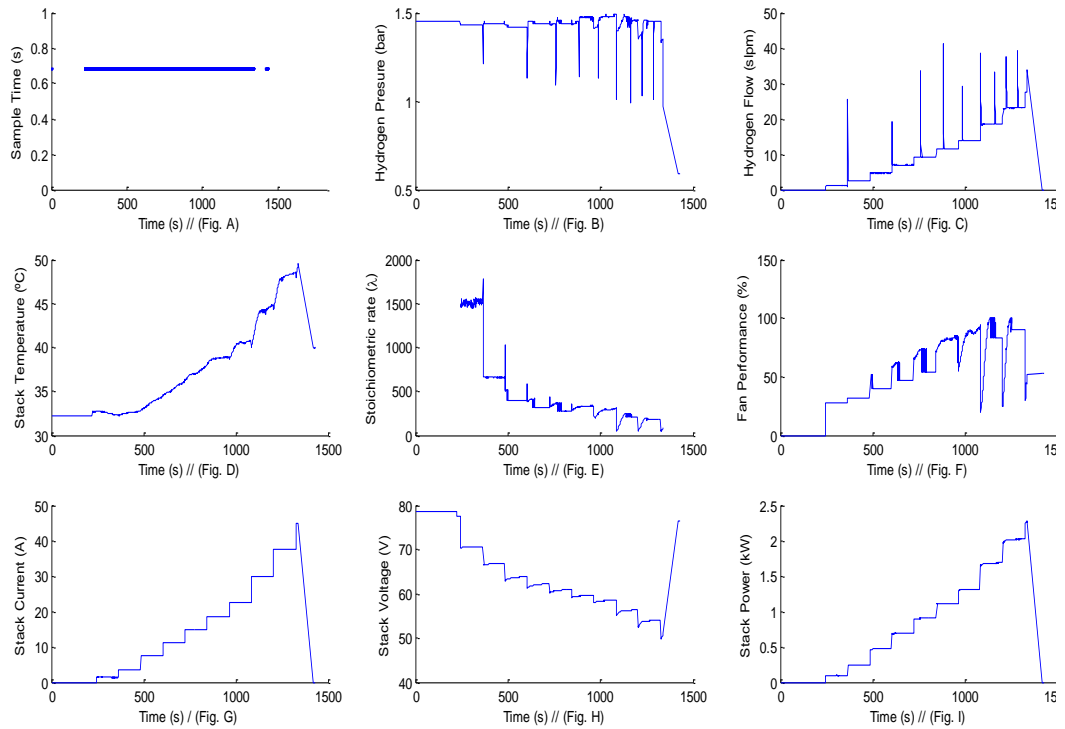
A continuación, la válvula de control proporcional se coloca aguas arriba del medidor másico de caudal y otra vez se ajusta ligeramente por debajo (Figura 4.12) y por arriba (Figura 4.13) del coeficiente de hidrógeno real. Cuando se ajusta la válvula de control proporcional para controlar el caudal de hidrógeno de entrada ligeramente por debajo del coeficiente de hidrógeno real, otra vez el sistema deja de trabajar debido a la falta de hidrógeno en la línea de entrada (Figura 4.12), el caudal de hidrógeno cae a cero y por lo tanto, caen también a cero la presión de hidrógeno, la intensidad y la potencia del stack. Si la válvula de control proporcional está ajustada por arriba del coeficiente de hidrógeno real según (4.3), los resultados experimentales son similares a los obtenidos en la Figura 4.11, cuando la válvula de control proporcional se coloca aguas abajo el medidor másico de caudal.



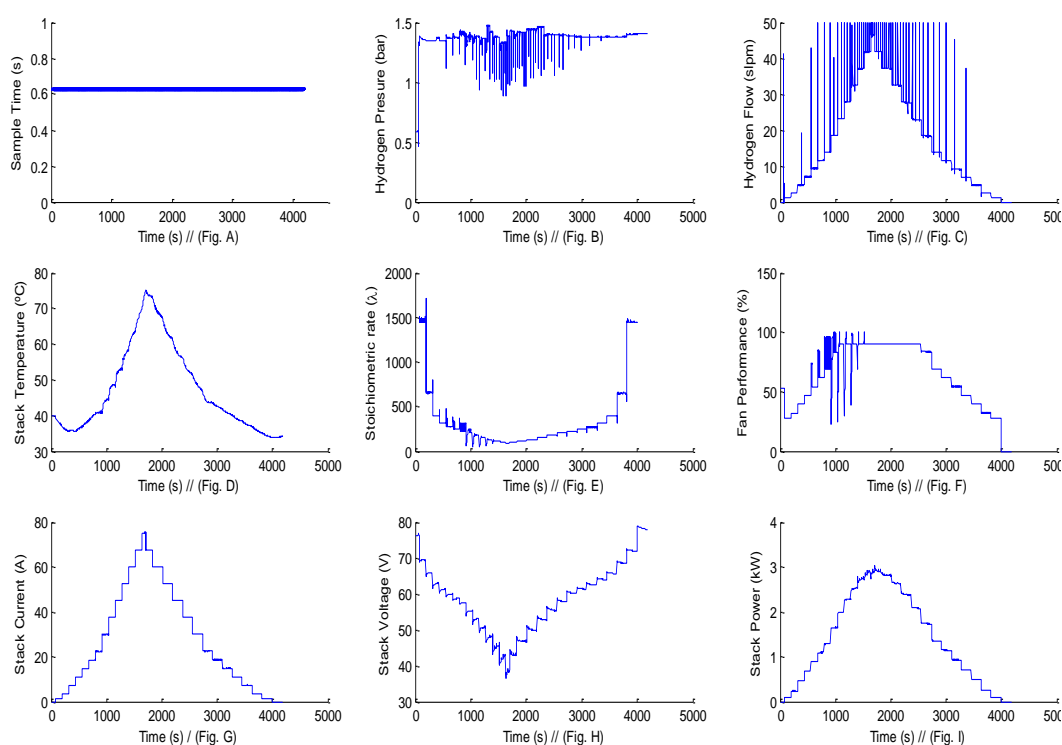
**Figura 4. 10.** Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por debajo. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) – Potencia del stack (kW).



**Figura 4. 11.** Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por encima. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) – Potencia del stack (kW).



**Figura 4. 12.** Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por debajo. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) – Potencia del stack (kW).



**Figura 4. 13.** Comportamiento de la AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del medidor másico de caudal y ajustada ligeramente por encima. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad del stack (A), (H) – Voltaje del stack (V) e (I) – Potencia del stack (kW).

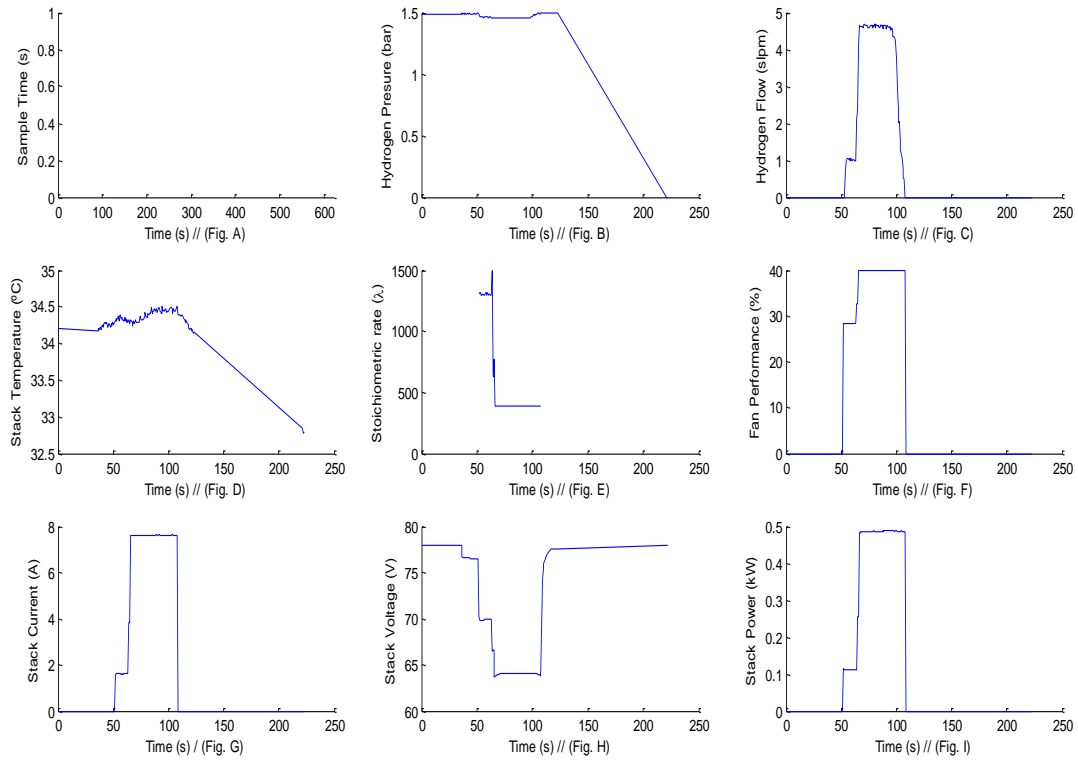
B) *Configuraciones 3 y 4: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión en la línea de entrada de combustible.*

En estas configuraciones, la válvula de control proporcional se coloca alrededor del sensor de presión en la línea de entrada de combustible, con el objetivo de controlar la presión de entrada de hidrógeno. Cuando la válvula de control proporcional está localizada aguas abajo del sensor de presión, el esquema (Figura 4.8-Configuración 3) se parece a una estructura de post-alimentación (feed-forward). Entonces, la válvula de control proporcional intenta anticiparse a las perturbaciones en la medida. Esto es precisamente lo que sucede durante el primer intervalo de intensidad de corriente (Figura 4.14); durante la subida de la curva de polarización, el caudal de hidrógeno debe aumentar, como consecuencia del primer cambio de intensidad de corriente. El stack consume más hidrógeno, por lo que la presión de hidrógeno cae ligeramente (en  $t = 50$  s), y la válvula de control proporcional tiende a cerrarse totalmente para suavizar la caída de presión de hidrógeno. Después durante el siguiente intervalo de subida de intensidad de corriente, como la intensidad de corriente aumenta otra vez, la válvula de control proporcional continúa cerrada con el objeto de acumular hidrógeno en la línea de entrada y así lograr el valor de presión de

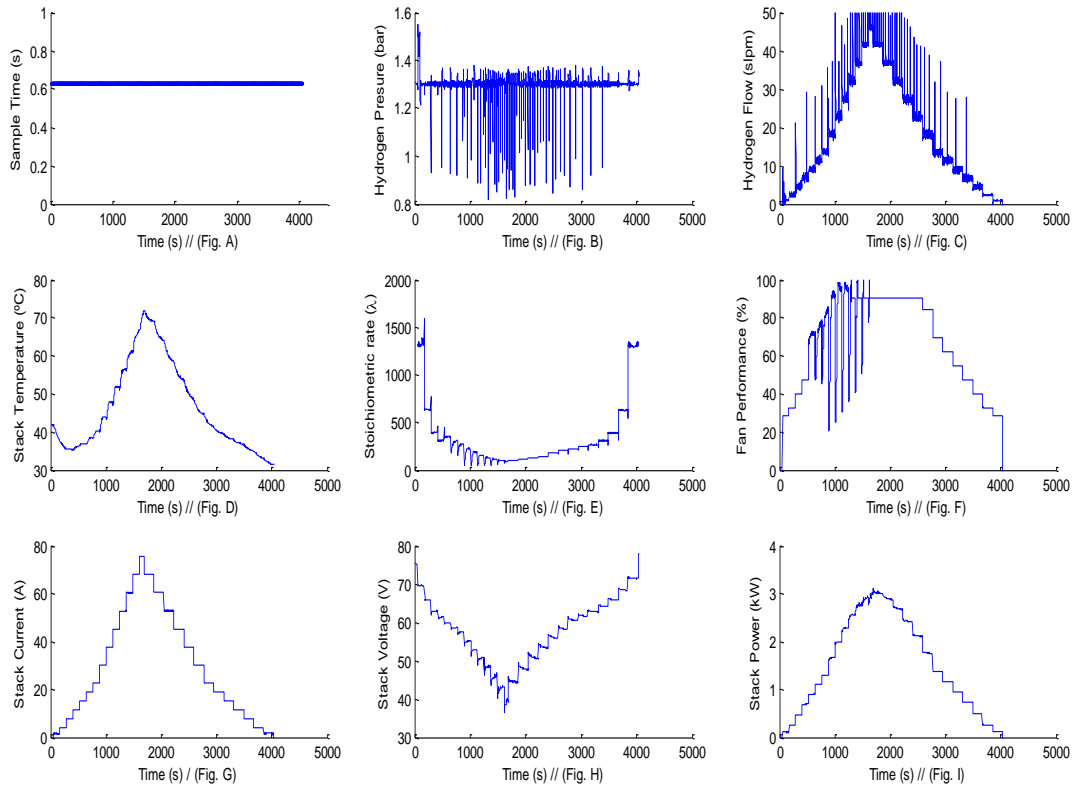
---

hidrógeno prefijado. Esta situación da lugar a que la AC-PEFC se apague; cuando la válvula de control proporcional está cerrada, el hidrógeno no entra en el ánodo y la reacción electroquímica no puede darse.

En el segundo caso, cuando la válvula de control proporcional se coloca aguas arriba del sensor de presión, estructura retro-alimentación (back-forward), en base a los resultados experimentales, el valor medio de la presión de hidrógeno aparece fijo a lo largo del ensayo (Figura 4.15). Además, puede observarse que la presión de hidrógeno es muy estable a lo largo de la línea, e incluso, en la línea de la presión de hidrógeno, aparecen continuos picos más profundos y más frecuentes que en las configuraciones anteriores. Esto es debido a la relación entre la purga de hidrógeno, el sensor de presión y el control de la válvula de control proporcional. El coeficiente de la purga de hidrógeno está fijado en 2300 A·s (recomendado por el fabricante) y el hidrógeno se escapa libremente durante la purga, por tanto la presión de hidrógeno en toda la línea disminuye. Entonces, el sensor de presión ubicado justo delante (pero en la línea de entrada) detecta la caída de presión de hidrógeno y, en consecuencia, la válvula de control proporcional debe actuar para corregir la desviación. La acción de la válvula de control proporcional afecta a la presión de hidrógeno, que responde añadiendo hidrógeno, y más adelante, otra purga de hidrógeno causa otra caída de la presión de hidrógeno. Estos excesos y defectos de hidrógeno se pueden observar en la Figura 4.15b. Lo que es común en las configuraciones estudiadas hasta ahora (Figs. 4.11, 4.13 y 4.15) es que los picos de presión de hidrógeno son más frecuentes en el medio de la prueba (alrededor de  $t = 2000$  s). Obviamente, según el coeficiente de la purga, cuando los valores de intensidad de corriente son mayores corresponden con purgas más frecuentes.



**Figura 4. 14.** Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo el sensor de presión en la línea de entrada de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) – Potencia del stack (kW).



**Figura 4. 15.** Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del sensor de presión en la línea de entrada de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) – Potencia del stack (kW).

C) *Configuraciones 5 y 6: válvula de control proporcional aguas abajo y aguas arriba del sensor de presión en la línea de salida de combustible.*

En estas dos configuraciones, la válvula de control proporcional se coloca alrededor del sensor de presión en la línea de salida de combustible con el objetivo de controlar la presión de hidrógeno a lo largo de toda la línea de combustible (desde la entrada a la salida de hidrógeno). En la primera de estas configuraciones, se localiza la válvula de control proporcional aguas abajo del sensor de presión de hidrógeno en la línea de salida de combustible. Esta configuración muestra que el rendimiento del sistema de la AC-PEFC (Figura 4.16), es similar al obtenido en la Configuración 3 (Figura 4.12). Una vez más, la válvula de control proporcional se intenta anticipar a las perturbaciones en la medida. Se debe aumentar el caudal de hidrógeno como consecuencia del aumento de la demanda de intensidad de corriente. El stack consume más hidrógeno, la presión de hidrógeno cae y la válvula de control proporcional tiende a cerrarse totalmente para suavizar la caída de presión de hidrógeno.

Sin embargo, cuando la válvula de control proporcional se coloca aguas arriba del sensor de presión de hidrógeno en la línea de salida de combustible, los estudios experimentales (Figura

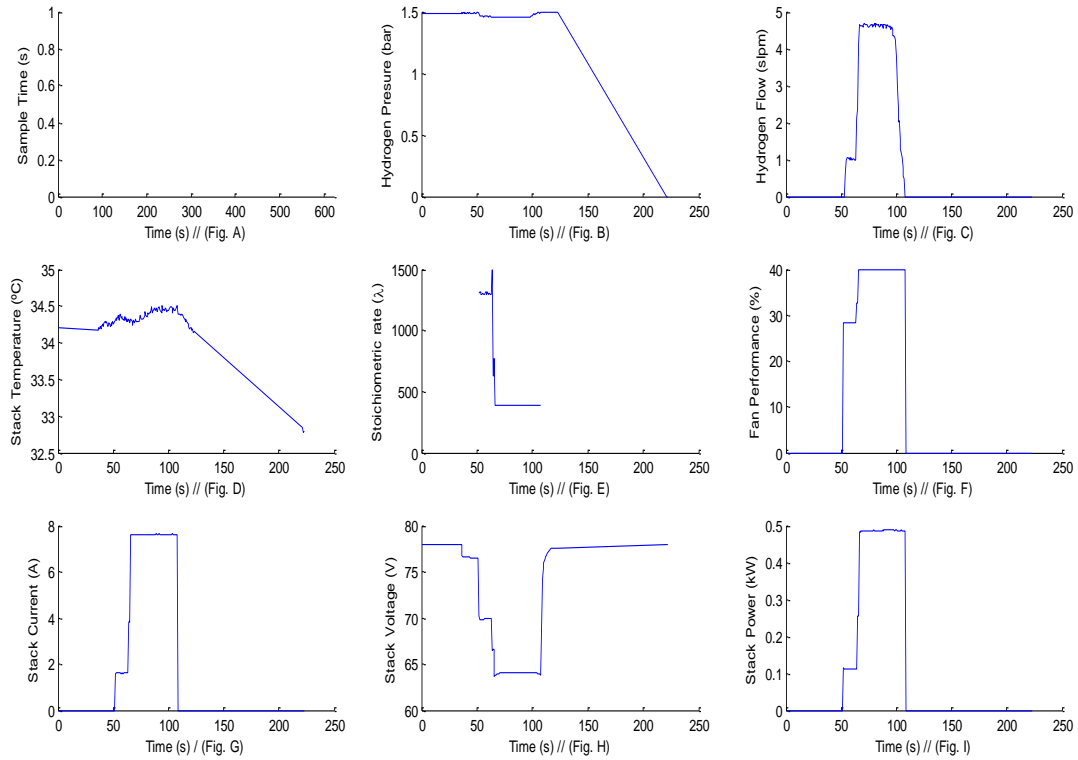
4.17) muestran que se logra el objetivo de mantener la presión de hidrógeno fija a lo largo de toda la línea de combustible. Además, en este caso, el stack no sufre excesos ni reducciones de la presión de hidrógeno como ocurre en las configuraciones anteriores. Esto es gracias a que ahora la válvula de control proporcional actúa como una válvula de purga, es decir, lo que hace es purgar el hidrógeno cuando la presión de hidrógeno comienza a subir respecto del valor establecido. El problema de esta configuración, es que el coeficiente de la purga es independiente de la relación entre el tiempo de operación y la intensidad de corriente. Por tanto, esto da lugar a que los gases inertes no sean eliminados correctamente en la parte del ánodo y por tanto, a la larga se dañarían las membranas que componen las celdas del stack.

El caudal de hidrógeno es un parámetro importante a tener en cuenta, como puede observarse en la Figura 4.17. En este caso, el caudal no sigue el perfil de carga sino directamente se eleva hasta casi al caudal máximo de 40 slpm (Figura 4.6). Como puede observarse en la Figura 4.17, el valor de la presión inicial de hidrógeno está por encima del valor de referencia (1.48 bar vs 1.36 bar), por tanto, se abre la válvula de control proporcional hasta reducir el valor real. Esto significa que hay un consumo de hidrógeno y se aumenta el caudal de entrada de hidrógeno. Después de eso, el caudal de hidrógeno aumenta un poco hasta el valor más alto para que el stack suministre la potencia nominal.

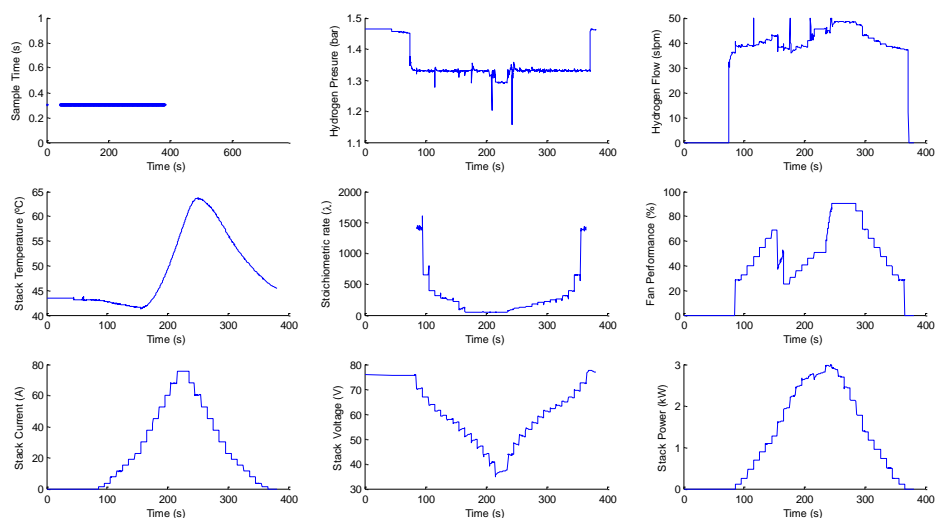
Por último, antes de pasar a la Sección 4.5, se deberían comentar algunos aspectos sobre el comportamiento del subsistema de oxigenación/refrigeración. Como se ha comentado en la Sección 4.2, el dispositivo principal de este subsistema es un ventilador de velocidad regulable que es el responsable de proporcionar suficiente caudal de aire para oxigenar y refrigerar la pila de combustible. De los resultados experimentales (Figuras 4.11, 4.13, 4.15 y 4.17), podemos observar que en las configuraciones que son viables (Configuración 1, 2, 4 y 6), el rendimiento del ventilador (porcentaje de la velocidad) aumenta al mismo tiempo que la intensidad de corriente aumenta, para suministrar el aire requerido para la reacción electroquímica y mantener el aumento de la temperatura del stack dentro del rango recomendado por el fabricante ( $\lambda > 50$ ). En los valores más altos de intensidad de corriente, la temperatura de la pila de combustible alcanzada es alta, y el ventilador funciona al máximo incluso cuando la intensidad de corriente comienza a caer; esto se hace para bajar la temperatura del stack lo más rápido posible, para que la temperatura de la pila esté dentro del rango recomendado por el fabricante.

La velocidad del ventilador se reducirá gradualmente cuando la temperatura del stack descienda lo suficiente. En la última configuración (Figura 4.17), el rendimiento del ventilador es ligeramente diferente al resto; ya que no sigue el perfil de carga. Esto es debido precisamente al perfil de carga, ya que en este último caso el valor máximo de la intensidad de corriente se alcanza después de  $t = 200$  s, más tarde que en las pruebas anteriores. Entonces, antes de  $t = 200$  s, si la intensidad de corriente no es demasiado alta y la temperatura del stack está dentro del rango de

operación, no es necesario aumentar la velocidad del ventilador para evitar el efecto de inundación por acumulación de agua de las celdas.



**Figura 4. 16.** Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas abajo del sensor de presión en la línea de salida de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack (V) e (I) – Potencia del stack (kW).



**Figura 4. 17.** Comportamiento del sistema AC-PEFC cuando la válvula de control proporcional está situada aguas arriba del sensor de presión en la línea de salida de combustible. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (A) – Tiempo del ensayo (s), (B) – Presión de hidrógeno (bar), (C) – Caudal de hidrógeno (slpm), (D) – Temperatura del stack (°C), (E) – Coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), (F) – Rendimiento del ventilador (%), (G) – Intensidad de corriente del stack (A), (H) – Tensión del stack(V) e (I) – Potencia del stack (kW).

#### 4.5. Análisis y discusiones

En este trabajo, se proponen seis configuraciones posibles para el subsistema de combustible en una pila de combustible tipo AC-PEFC. El subsistema de combustible incluye tres elementos básicos: un medidor másico de caudal, un sensor de presión y una válvula de purga. Las diferentes configuraciones se obtienen añadiendo una válvula de control proporcional localizándola aguas abajo y aguas arriba de estos elementos básicos. Todas las configuraciones se han implementado en el banco de ensayos mostrado en la Figura 4.4. Los resultados experimentales muestran que no todas las configuraciones son posibles y no todas las configuraciones que sí son posibles muestran el mismo rendimiento del stack.

Entre las configuraciones que no son posibles, podemos incluir aquellas en las que la válvula de control proporcional se encuentra aguas arriba y aguas abajo del medidor másico de caudal y se ajusta con un coeficiente de caudal másico ligeramente por debajo del valor real medido (Figura 4.10 y 4.12). Esta conclusión corrobora una de las hipótesis que se propuso al principio del trabajo experimental (Sección 4.1), que era que el control másico de caudal no es apropiado para el modo de operación DEA.

Por otra parte, las configuraciones en las que la válvula de control proporcional se coloca aguas abajo del sensor de hidrógeno, tanto en la línea de entrada como en la línea de salida de combustible, tampoco son posibles (Configuraciones de 3 y 5). Esto nos permite aclarar que las

configuraciones en las que el sensor y el actuador consiguen mantener la estructura de post-alimentación no garantizan un control de la presión de hidrógeno, ni un comportamiento apropiado del stack.

Por el contrario, dentro del grupo de las configuraciones que sí son posibles, se pueden incluir todas aquellas que no implican restricciones en el caudal másico de hidrógeno y todas éstas donde se controla la presión de hidrógeno con el conjunto actuador + sensor (similar a una estructura de retro-alimentación) que son las Configuraciones 1, 2, 4 y 6. Entre estas últimas configuraciones, el caudal de hidrógeno es diferente. Ya que esto depende de la forma de realizar el control de la presión y de la purga de hidrógeno. Cuando la presión de hidrógeno es controlada en la línea de entrada de combustible y el coeficiente de la purga se ajusta siguiendo las recomendaciones del fabricante, se optimiza el consumo de hidrógeno y podemos observar cómo el perfil del caudal de hidrógeno se parece al perfil de intensidad de corriente (Figuras 4.11, 4.13 y 4.15). Por el contrario, cuando la presión de hidrógeno se controla en la línea de salida de combustible y la purga de hidrógeno depende de las desviaciones de la presión de hidrógeno respecto a la referencia establecida, el caudal de hidrógeno aumenta (Figura 4.17), reduciendo la eficiencia de la pila de combustible (considerando la eficiencia como la relación entre la energía eléctrica proporcionada por el stack y la energía asociada al hidrógeno suministrado al stack).

Por último, estas últimas configuraciones también se diferencian en la forma en que la presión de hidrógeno responde a lo largo del tiempo. En el caso en el que la presión de hidrógeno es controlada en la entrada de la línea de combustible, la purga de hidrógeno sigue el coeficiente establecido; pero en la presión de hidrógeno aparecen continuos picos que corresponden con los instantes de purga y la acción de la válvula de control proporcional. Pero en este caso, la presión de hidrógeno se controla en la línea de salida del combustible, la evolución de la presión de hidrógeno es una línea recta, exceptuando algunos picos que son ocasionados por las caídas de presión de hidrógeno, originadas en la línea de suministro debido a la alta demanda de corriente necesaria para abastecer la alta potencia que demanda la carga.

La Tabla 4.1 resume las principales características de las configuraciones analizadas en este estudio teniendo en cuenta aspectos como la capacidad de mantener estable la presión de hidrógeno, el consumo de hidrógeno, la posibilidad de eliminar gases inertes tan frecuentemente como recomienda el fabricante, la eficiencia de la pila de combustible (refiriéndose a la potencia eléctrica proporcionada respecto a la potencia asociada al consumo de hidrógeno) y también si la configuración propuesta es idónea o no.

**Tabla 4. 1.** Resumen del análisis de las configuraciones.

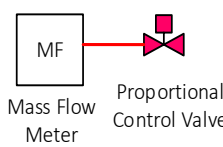
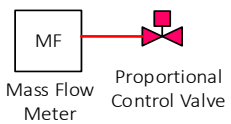
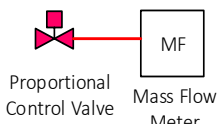
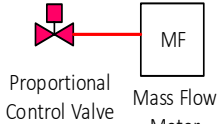
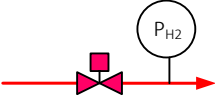
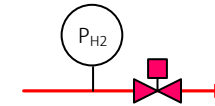
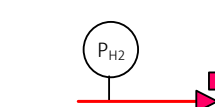
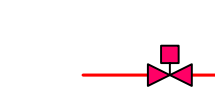
# Configuración	Estructura	Variable controlada	Viabilidad	Estabilidad de la Presión Hidrógeno	Consumo Reducido de Hidrógeno	Gases Inertes Eliminados	Eficiencia
1a	Válvula de control proporcional aguas abajo del medidor másico de caudal, con ajuste inferior 	$\dot{M}_{H_2}$	X				
1b	Válvula de control proporcional aguas abajo del medidor másico de caudal, con ajuste superior 	$\dot{M}_{H_2}$	✓	X	✓	✓	✓
2a	Válvula de control proporcional aguas arriba del medidor másico de caudal, con ajuste inferior 	$\dot{M}_{H_2}$	X				
2b	Válvula de control proporcional aguas arriba del medidor másico de caudal, con ajuste superior 	$\dot{M}_{H_2}$	✓	X	✓	✓	✓

Tabla 4. 1. Resumen del análisis de las configuraciones.

3	<p>Válvula de control proporcional aguas abajo del sensor de presión en la línea de entrada del combustible</p>  <p>Proportional Control Valve</p>	P <sub>H2</sub>	X				
4	<p>Válvula de control proporcional aguas arriba del sensor de presión en la línea de entrada del combustible.</p>  <p>Proportional Control Valve</p>	P <sub>H2</sub>	✓	X	✓	✓	✓
5	<p>Válvula de control proporcional aguas abajo del sensor de presión en la línea de salida del combustible</p>  <p>Proportional Control Valve</p>	P <sub>H2</sub>	X				
6	<p>Válvula de control proporcional aguas arriba del sensor de presión en la línea de salida del combustible</p>  <p>Proportional Control Valve</p>	P <sub>H2</sub>	✓	✓	X	X	X

## 4.6. Conclusiones y comentarios bibliográficos

Este trabajo hace un análisis experimental exhaustivo de seis posibles configuraciones del subsistema de combustible de una pila de combustible de tipo AC-PEFC, ya que es difícil encontrar en la bibliografía científica trabajos en los que se investigue este subsistema. Por tanto, se podría entender que la configuración del subsistema de combustible no debería de tener demasiada influencia sobre el rendimiento del sistema, pero esto no es así. En base a los resultados experimentales obtenidos, este trabajo ha demostrado como la configuración del subsistema de combustible condiciona el funcionamiento de la pila de combustible.

Para llevar a cabo los estudios experimentales, la pila de combustible refrigerada por aire se ha caracterizado previamente en un banco de ensayos que se ha desarrollado anteriormente, obteniendo para ello la curva de polarización y de potencia.

Después de esto, se han analizado diferentes configuraciones del subsistema de combustible en base a la respuesta proporcionada por la pila de combustible.

Con respecto a los resultados experimentales, podemos afirmar que no son viables las configuraciones del subsistema de combustible en las que se restringe el caudal másico de hidrógeno, aunque el coeficiente del caudal másico esté levemente restringido por debajo del caudal real de hidrógeno.

Dentro del grupo de configuraciones viables están aquellas que no implican la restricción del caudal másico de hidrógeno y todas ellas en las que la presión de hidrógeno se controla con el actuador + el sensor en modo de una estructura de retro-alimentación.

Por otra parte, dentro de estas últimas configuraciones, la respuesta del caudal de hidrógeno depende de la forma de realizar el control de la presión y de la purga de hidrógeno. Cuando la presión de hidrógeno se controla en la línea de entrada de combustible, el coeficiente de la purga sigue las recomendaciones del fabricante y se optimiza el consumo de hidrógeno siguiendo el mismo perfil de intensidad de corriente. En el caso en el que la presión de hidrógeno se controla en la línea de salida de hidrógeno, la purga de hidrógeno solo se realiza cuando hay desviaciones en la medida de la presión de hidrógeno. Esto hace que el caudal de consumo de hidrógeno aumente y no se evacuen correctamente los gases inertes, como sugiere el fabricante del stack.

Como conclusión, podemos decir que en una pila de combustible tipo AC-PEFC en modo de operación DEA, no tiene una configuración específica que sea *la mejor configuración* para el subsistema de suministro de combustible. Como se ha demostrado, cada configuración tiene sus propias ventajas e inconvenientes. Por ejemplo, si lo que queremos conseguir es tener un control más preciso de la presión en la línea de hidrógeno, la mejor opción es controlar la presión de hidrógeno en la línea de salida y el hidrógeno se purga solamente cuando la presión de hidrógeno

mide desviaciones con respecto al valor de referencia. Sin embargo, si lo que se quiere es cumplir estrictamente con las recomendaciones del fabricante en relación con la razón de purga (garantizando la eliminación de los gases inertes correctamente), y optimizar el caudal de consumo de hidrógeno, la presión de hidrógeno sufrirá continuos picos ocasionados por las purgas periódicas.

Por último, las principales características de las configuraciones analizadas se resumen en la Tabla 4.1, permitiendo una fácil comparación entre ellas, antes de decantarnos por la implementación de un BoP u otro en una pila de combustible de tipo AC-PEFC.



# Capítulo 5

Diseño del BoP para stacks de tipo PE  
refrigerados por aire y  
baja presión de suministro.  
Subsistema de Oxigenación/Refrigeración

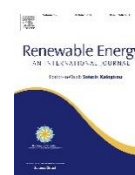


Universidad  
de Huelva





## Capítulo 5. Diseño del BoP para stacks de tipo PE refrigerados por aire y baja presión de suministro. Subsistema de Oxigenación/Refrigeración



### Palabras clave

### Abstract

Pila de combustible de hidrógeno refrigerada por aire

Configuraciones del BoP

Diseño del subsistema de oxigenación/refrigeración

Estudio experimental

Mejora del rendimiento

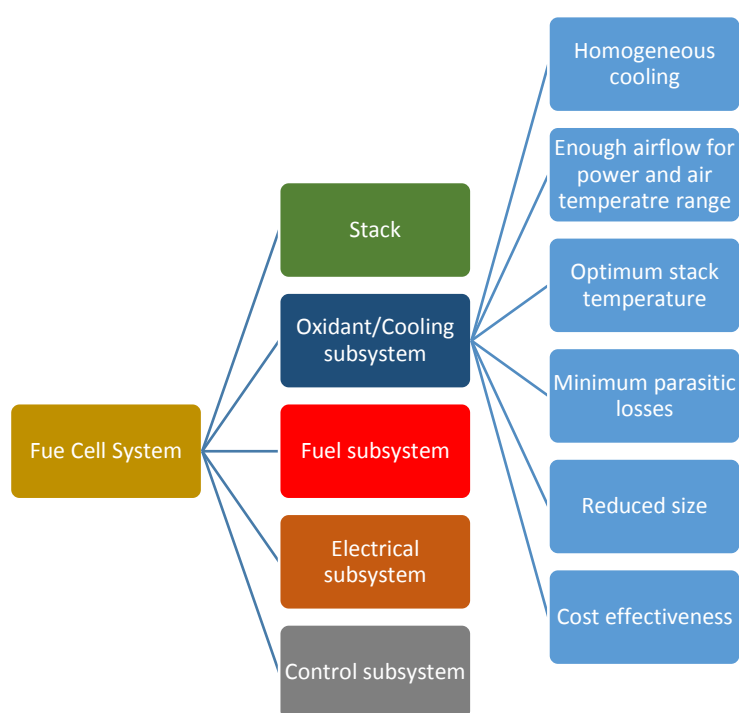
En el campo de la energía, el hidrógeno como vector energético es cada vez más importante. En concreto, las pilas de combustible de hidrógeno se están convirtiendo en un uso alternativo para automóviles y también en otros campos, por su capacidad de producir electricidad sin ningún tipo de contaminación, convirtiéndolo en un campo de investigación muy activo. Una pila de combustible puede compararse con una planta a escala industrial, que consta de diferentes subsistemas cuya finalidad es hacer que la pila de combustible funcione correctamente. Las AC-PEFCs están recibiendo una especial atención por su capacidad para integrar el subsistema de oxigenación y refrigeración en uno solo, ya que esto hace que las pilas de combustible puedan reducir peso, volumen, control, e incluso la complejidad del sistema. En estas pilas de combustible, el subsistema de oxigenación/refrigeración tiene una importancia crucial, y junto con los otros tres subsistemas restantes (subsistemas de: combustible, eléctrico y de control) forman el Balance de Planta (BoP), que junto con el stack complementan el sistema completo de la pila de combustible. El objetivo de este capítulo es presentar un estudio experimental de la configuración del subsistema de oxigenación/refrigeración de una AC-PEFC. Según la bibliografía científica, los estudios realizados han estado siempre más enfocados al estudio del resto de los subsistemas, en vez de enfocarse en el subsistema de oxigenación/refrigeración, aunque un diseño y tamaño adecuados del subsistema son fundamentales para el buen funcionamiento del stack. Después de obtener las nociones básicas para construir un stack que aparecen en el capítulo 3 y presentar la optimización del subsistema de combustible del capítulo 4, este capítulo se centrará en optimizar el subsistema de oxigenación/refrigeración, persiguiendo proponer la mejor configuración para optimizar el rendimiento del sistema completo. El análisis que se ha realizado intenta resolver algunos problemas que pueden aparecer, si no se ha optimizado el diseño del subsistema de oxigenación/refrigeración adecuadamente. Estos problemas están relacionados con aspectos importantes, ya que influirían en el rendimiento, en la eficiencia del sistema completo y en la distribución de la temperatura sobre el stack.

### 5.1. Introducción

Las pilas de combustible de tipo PEFCs se han convertido en una tecnología prometedora para producir electricidad a partir de hidrógeno y así, generar energía de forma estacionaria. Esta tecnología presenta una serie de ventajas que son bastante atractivas, como una alta densidad de potencia, una baja temperatura de operación, una baja corrosión, un modo de operación silencioso, un diseño simplificado de la pila de combustible, un encendido y apagado relativamente rápido y especialmente, la capacidad de emitir cero emisiones a la atmósfera [1], [180]–[182]. En las últimas décadas, se han hecho grandes avances en el campo de las PEFCs, pero los investigadores

aún están centrados en el estudio de nuevos diseños de celdas, en la reducción de los costes y en la mejora del rendimiento. La tecnología PEFC está teniendo cada vez más importancia porque se puede utilizar en un amplio rango de aplicaciones, incluyendo aplicaciones portátiles, estacionarias y automovilísticas [152], [153], [183], [184] y últimamente se está demandando más su uso para sistemas de generación electricidad empleados en situaciones de emergencia (terremotos, tsunamis, atentados terroristas, etc). Además, aportan la ventaja de poder mostrar un amplio abanico de configuraciones o hibridaciones de sistemas de generación de energía alrededor de una PEFC que pueden ser de varios tipos como se muestra en [152], [153], [185] y aparte, también existen diferentes formas de configuración del sistema de control [186].

Para configurar un sistema de pila de combustible de tipo PEFC aparte del stack, es necesario incluir varios subsistemas adicionales para que el sistema global funcione de una forma correcta. Generalmente estos subsistemas se pueden dividir en cinco grupos principales que forman el BoP: 1- Subsistema de oxigenación que es el encargado de proporcionar el aire/oxígeno con las condiciones idóneas para que se dé adecuadamente la reacción de oxidación, 2- Subsistema de combustible que es el encargado de suministrar hidrógeno con las condiciones idóneas para que se dé adecuadamente la reacción de reducción, 3- Subsistema de refrigeración que es el encargado de eliminar el calor producido en el stack, mantener la temperatura recomendada por el fabricante y eliminar el agua que se ha producido en la reacción electroquímica, 4- Subsistema eléctrico que sirve para conectar el stack con la carga electrónica, y 5- Subsistema de control que es necesario para procesar la información de los sensores y controlar los actuadores, Figura 5.1 [157], [160], [187].



---

**Figura 5. 1.** Esquema conceptual de un sistema de una pila de combustible de tipo AC-PEFC y premisas a conseguir en el diseño y la fabricación del subsistema de oxigenación/refrigeración.

Cuando se trata de desarrollar un sistema de pila de combustible tipo PEFC, los investigadores coinciden en que un diseño apropiado del BoP es esencial para el buen funcionamiento de la PEFC y además, influye en el rendimiento global del sistema. Por lo tanto, según el diseño del BoP, es importante optimizar los subsistemas principales, evitando un sobredimensionamiento de éste, ya que esto, generalmente da lugar a un aumento de las pérdidas residuales, y además, un aumento del volumen del sistema, del peso y del nivel de ruido [161].

Mientras que una PEFC está en funcionamiento, la temperatura del stack varía con la demanda de la intensidad de corriente. La temperatura del stack influye directamente en la conversión de la reacción electroquímica, en el agua y en el transporte del reactante y del producto. Las bajas temperaturas pueden hacer que se inunde la membrana y esto, podría dar lugar a problemas de funcionamiento debido a la variación de la resistividad de la membrana. Por el contrario, las altas temperaturas pueden producir un estrés térmico de la membrana y una inactividad del catalizador del cátodo, dando lugar a la degradación de la membrana. En base a esto, podemos deducir que el subsistema de refrigeración juega un papel importante para que el stack funcione de una forma más fiable y eficiente. Y por otro lado, en la bibliografía científica consultada hay muy pocos trabajos que estén enfocados al estudio de este tema en concreto [160].

En este trabajo, se desarrolla un estudio experimental utilizando una pila de combustible de tipo AC-PEFC. En este tipo de pilas de combustible, el subsistema de oxigenación y refrigeración están integrados en un solo subsistema, evitando así, que haya partes líquidas en el subsistema de refrigeración. Esto es importante para facilitar y simplificar la integración del BoP, porque no se necesitan tuberías, válvulas, bombas ni intercambiadores de calor, y esto contribuye a reducir el peso, el volumen y el coste del sistema. Aparte de esto, el stack que se utiliza en este trabajo no requiere una presión alta de hidrógeno (puede funcionar a presión atmosférica) y esto proporciona seguridad, ya que no es necesario operar con altas presiones de suministro de hidrógeno y así, se necesitan menos elementos en la línea de hidrógeno, en cuanto a conexiones, tuberías, etc.

La implementación del subsistema de oxigenación/refrigeración se basa comúnmente en el fenómeno de convección forzada por aire con uno o varios ventiladores. Para la confección de este diseño, es necesario tener en cuenta las características de la curva de polarización del stack y el rango de funcionamiento de los ventiladores. Idealmente, la intersección del punto de operación del stack y el rango de operación del ventilador deben de localizarse en la región óptima de operación del ventilador y ésta debe de estar lo suficientemente lejos de las regiones inestables [188].

Hay varios trabajos en los que se han desarrollado distintas configuraciones del BoP [160], [162]–[166], [169]–[171], [189], [190], en estos trabajos, se eligen las configuraciones en función

de las condiciones necesarias que requieren los distintos sistemas. Sin embargo, no hay muchos trabajos en los que se analicen distintas configuraciones y se discutan sus ventajas e inconvenientes. Por ejemplo, Kim et al. [173] muestran dos tipos de subsistemas de oxigenación/refrigeración (un subsistema de recirculación de gas con y sin soplador). Sasmito et al. [188] presentan un modelo en el que los resultados indican que tanto el punto de funcionamiento como el rendimiento del stack, se ven afectados significativamente por algunos factores como la potencia y el tipo de ventilador, el uso de un ventilador o de varios ventiladores colocados en serie, la longitud del stack, y la separación que tienen los canales de aire para la refrigeración del cátodo. Meyer et al. [191] señalan que en el cátodo de una pila de combustible de tipo AC-PEFC, los ventiladores son los que presentan mayores pérdidas residuales, y también, influyen directamente en el rendimiento y en la temperatura del stack

En base a la bibliografía consultada, para poder obtener el estado del arte de este trabajo, y contando con una experiencia de más de 10 años tratando con pilas de combustible de tipo PEFC, se pueden establecer seis premisas para el diseño y la fabricación del subsistema de oxigenación/refrigeración (Figura 5.1): 1) ser capaz de enfriar el stack de una forma homogénea, 2) proporcionar el coeficiente de caudal de aire suficiente para controlar la temperatura del stack, en un rango de potencia y de temperatura ambiente determinados, 3) mantener la temperatura óptima del stack, 4) reducir el consumo de energía auxiliar, 5) conseguir todo lo enumerado anteriormente, sin sobrepasar un cierto tamaño y por último, 6) que todo esto sea viable de una forma rentable.

Con este trabajo se pretende complementar los actuales estudios experimentales que hay ya publicados en la bibliografía científica, presentando un análisis experimental detallado de tres configuraciones diferentes para el subsistema de oxigenación/refrigeración de una pila de combustible AC-PEFC.

Nuestro estudio parte de la configuración propuesta por el propio fabricante del stack. Y a partir de aquí, se amplían las propuestas con dos nuevas configuraciones más, intentando mejorar la configuración inicial, incluyendo diferentes formas de controlar el/los ventilador/es en las nuevas configuraciones. Como se puede apreciar en los trabajos anteriores [191], el rendimiento de esta clase de pilas de combustible depende del coeficiente de caudal de aire refrigerante, ya que el caudal de aire y la temperatura del aire ambiente determinan la temperatura de funcionamiento de una pila AC-PEFC, a una cierta potencia de salida. Por tanto, el estudio desarrollado en este trabajo, permite hacer el análisis de las distintas configuraciones para saber cuál de ellas garantiza un mejor rendimiento del sistema, atendiendo a las seis premisas presentadas en la Figura 5.1, al mismo tiempo que la pila de combustible alcanza la potencia más alta trabajando dentro de su rango de temperaturas y dentro de su coeficiente de estequiometría de aire. Además, este estudio experimental nos hará discernir entre qué configuración requiere un

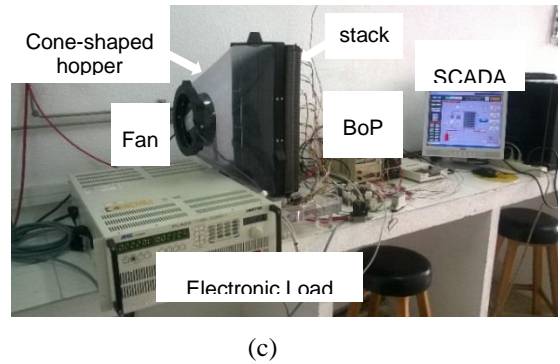
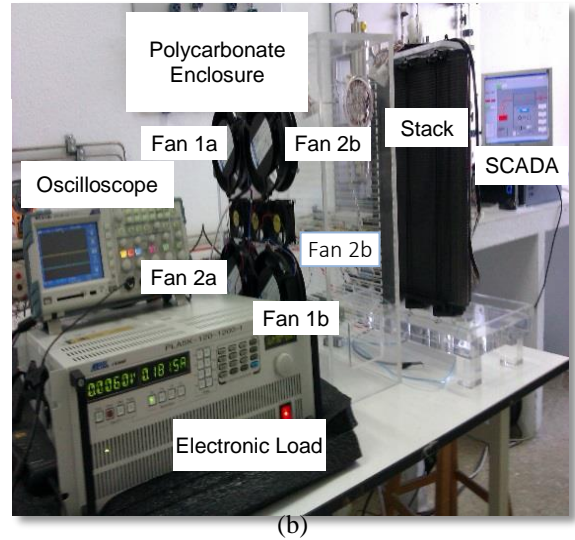
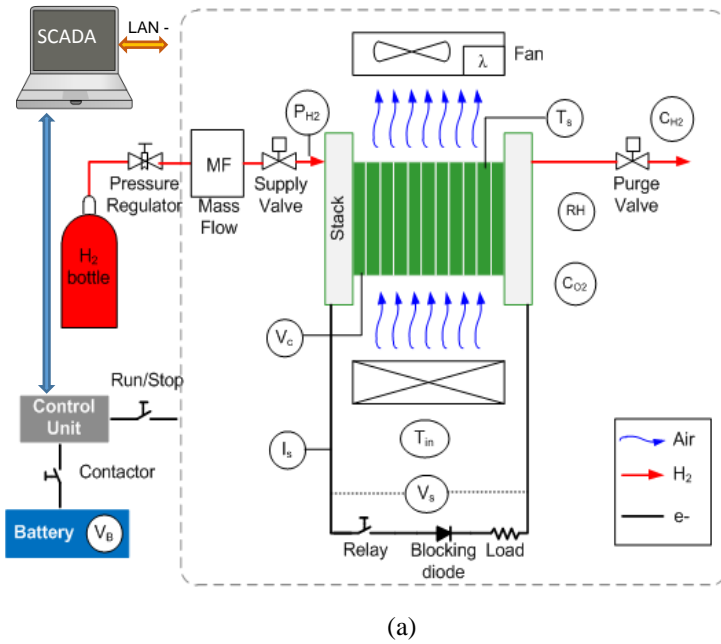
menor número de elementos y cuál de ellas requiere un sistema de control más complejo. Una vez identificada la mejor configuración, se harán ensayos con diferentes temperaturas ambientales para comprobar si ante cambios en la temperatura ambiente, se siguen cumpliendo los distintos requerimientos que se han propuesto anteriormente para el subsistema de oxigenación/refrigeración de la pila AC-PEFC.

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera: en la Sección 5.2, se exponen las características principales del banco de ensayos que se ha desarrollado. En la Sección 5.3, se presentan los distintos diseños del subsistema de oxigenación/refrigeración, resaltando las distintas particularidades de cada uno. Los resultados experimentales obtenidos de cada configuración y las discusiones sobre cada una de ellas se resumen en la Sección 5.4 y 5.5, respectivamente. Y finalmente, las conclusiones de los estudios experimentales los podemos encontrar en la Sección 5.6.

## **5.2. Materiales y métodos. Caracterización del sistema**

El banco de ensayos utilizado en este estudio (un sistema de pila de combustible de tipo AC-PEFC) se ha diseñado y construido, en torno a un stack modelo FCgen 1200ACS de Ballard®, Figura 5.2. Además, en la Tabla 5.1 se resumen las principales características técnicas del stack utilizado.

Para este modelo de stack, el aire externo que se utiliza no tiene que estar humidificado y además, el modo de operación utilizado es el modo dead-end (DEA), en el que se utiliza hidrógeno seco sin humidificar, ya que las membranas son auto-humidificables. La presión de entrada de hidrógeno puede variar entre 1.16 bar y 1.56 bar. El stack tiene 80 celdas y puede alcanzar hasta 3.4 kW, de acuerdo con el manual del fabricante [192],[193]. El desarrollo de la configuración del BoP se detalla en [162]; además, las especificaciones del sistema de instrumentación que conforma el BoP se pueden encontrar en la Tabla 5.2. En la Figura 5.2 podemos apreciar el banco de ensayos y podemos añadir, que se puede utilizar el banco de ensayos para llevar a cabo todo tipo de ensayos de distintas pilas de tipo AC-PEFCs de potencia media [162].



a) Diagrama del banco de ensayos.

Configuraciones del subsistema de oxigenación/refrigeración: urna metacrilato (b) y tolva tronco-cónica (c).

**Figura 5. 2.** Diagrama e implementación real del banco de ensayos desarrollado para una AC-PEFC.

Centrándonos en el subsistema de oxigenación/refrigeración (la línea azul de la Figura 5.2a), éste incluye un ventilador de flujo regulable, un sensor de temperatura de aire de entrada ( $T_{in}$ ) y un sensor de temperatura ( $T_s$ ) integrado en el propio stack. El fabricante incluye un sensor de temperatura en el propio stack, pero en cambio, en los manuales del stack no aparecen termografías del stack, que serían muy útiles para ver las distintas temperaturas que alcanza ésta a distintas intensidades de corriente. Para optimizar el rendimiento del sistema, la unidad de control debe ajustar el coeficiente de estequiometría de aire ( $\lambda$ ), definiendo éste como el cociente entre el flujo de aire necesario para la refrigeración del stack y el flujo de aire necesario para que se pueda dar la reacción de oxidación. Además, se incluye un sensor de medida de la concentración de oxígeno ( $C_{O_2}$ ) para evitar que alrededor del sistema, haya concentraciones bajas de oxígeno en la atmósfera, y un sensor de humedad relativa (RH) para evitar que el stack trabaje en condiciones ambientales excesivamente secas.

En la Figura 5.2a, en la línea de entrada de hidrógeno del subsistema de combustible (línea roja), hay una botella de almacenamiento de hidrógeno y un regulador manual de presión para poder reducir la alta presión con la que el hidrógeno sale de la botella, hasta que la presión de hidrógeno se encuentre dentro del rango de presiones recomendado por el fabricante. Además, hay un medidor másico de caudal para medir el consumo de hidrógeno, una válvula de alimentación para controlar la entrada de hidrógeno y un sensor de presión de hidrógeno ( $P_{H_2}$ ) para medir la presión de entrada de hidrógeno al ánodo. El modo de operación del stack es el modo DEA, que supone que todo el hidrógeno que entra en el ánodo es consumido (estequiometría de combustible: 1), pero en la práctica, lo que ocurre es que en el ánodo puede haber una acumulación de vapor de agua, nitrógeno y otros gases inertes, por lo que es necesario añadir una purga periódica para eliminar los gases inertes y que el stack funcione correctamente. Por este motivo, es necesario añadir en el sistema, concretamente en la línea de salida de hidrógeno, una válvula de purga para evacuar los gases inertes que se han acumulado en el ánodo, y de este modo, también se evita que se den condiciones inseguras en el lugar en el que está localizado el stack. Por último, también se incluye un sensor de concentración de hidrógeno ( $C_{H_2}$ ).

El subsistema eléctrico (la línea negra de la Figura 5.2a) consta de un sensor de intensidad de corriente del stack ( $I_s$ ), un sensor de tensión del stack ( $V_s$ ) y un sistema para medir la tensión de las celdas ( $V_c$ ). Además, tiene un relé para aislar la pila de combustible de la carga electrónica y un diodo de bloqueo para evitar corrientes invertidas.

Para controlar los elementos anteriores, se ha desarrollado una unidad de control para que todos los subsistemas del banco de ensayos trabajen correctamente, y así, poder obtener el mejor rendimiento del stack. Esta unidad de control se encarga de recibir toda la información de los sensores y decide qué hacer en cada momento: abrir la válvula de suministro de hidrógeno, abrir la válvula de purga, poner en marcha el ventilador, conectar o desconectar la carga electrónica, etc.

Por otra parte, es necesario tener en cuenta que el sistema no produce electricidad instantáneamente, por lo que el stack no puede proporcionar energía eléctrica durante su puesta en marcha, pero el BoP necesita alimentación. Por lo tanto, es necesario tener una fuente de energía auxiliar para garantizar el suministro eléctrico del BoP durante su puesta en marcha y para esta función, se utilizaría la batería que se muestra en la Figura 5.2a, donde se puede apreciar el sensor de tensión de la batería  $V_B$ .

**Tabla 5. 1.** Parámetros experimentales del stack.

<b>Variable</b>	<b>Definición</b>	<b>Rango</b>
$V_{cell}$ (V)	Tensión de celda	0.647 - 1.005
$I_S$ (A)	Intensidad de corriente del stack	0 - 75
$T_{opt}$ (°C)	Temperatura de operación óptima	26.01 - 65.76
$T_S$ (°C)	Temperatura del stack	6 - 75
$T_{in}$ (°C)	Temperatura de entrada de aire	10 - 40
$Q_{stack}$ (slpm)	Caudal de aire requerido por el stack	0 - 18656.63
$Q_{cell}$ (slpm)	Caudal de aire requerido por celda	0 - 237.20
$q_{cell}$ (W)	Calor producido por celda	0 - 45.56
$E$ (V)	Tensión máxima de celda en el punto de producción de vapor de agua	1.2545
$\lambda$	Caudal de aire de entrada/Caudal de aire	20 - 200
$C$ (slpm)	Consumo de aire por celda	0.0167
$n_{cell}$	Número de celdas	80
RH (%)	Humedad relativa	5 - 100
$P_{H_2}$ (kPa)	Presión de entrada de hidrógeno	116 - 156

**Tabla 5. 2.** Especificaciones de instrumentación.

<b>Componente</b>	<b>Fabricante-Modelo Model</b>	<b>Cantidad</b>
Stack	Ballard-FCS1020ACS	1
<b>Sub. Oxigenación/Refrigeración</b>		
Ventilador	Embpast-6224TD (Configuration 1 and 2)	4
	Embpast-6224TDA (Configuration 3)	1
Sensor temperatura aire (entrada)	Burkert-8400 Accuracy $\pm$ 1.5%	1
Sensor temperatura stack	Maruta P/N NCP15WF104F03RC Accuracy $\pm$ 1%	Incluido en el stack
Sensor de oxígeno	Figaro-KE50, Accuracy $\pm$ 1%	1
<b>Subsistema de Hidrógeno</b>		
Válvula de suministro	Burkert-6013	1
Válvula de purga	Burkert-6606	1
Sensor de presión	Burkert-8314, Accuracy $\pm$ 0.3%	1
Sensor de hidrógeno	Figaro-FCM6812, Accuracy $\pm$ 0.2%	1
<b>Subsistema Eléctrico</b>		
Sensor intensidad corriente	LEM LA 55-P, Accuracy $\pm$ 0.9%	1
Sensor de voltaje del stack	LEM-LV 25-P, Accuracy $\pm$ 0.8%	1
Diodo de bloqueo	Vishay-T85HFL	1
Relé	Panasonic-AEV18012	1
<b>Subsistema de Control</b>		
Microprocesador	Arduino ATmega256	1
Batería	Exide-GF 12 094 Y	1

Es muy importante mencionar que es necesario tener un sistema de control complejo para poder gestionar el banco de ensayos. Para ello, se ha desarrollado un programa (SCADA) para

controlar y adquirir los datos del sistema en tiempo real. La función principal del sistema es supervisar de forma exhaustiva el banco de ensayos. Este sistema está integrado en un PC y cuenta con una conexión de la red de datos para su administración de forma remota, así como interfaces gráficas de usuario. Además, con la unidad de control también se pueden gestionar otros dispositivos periféricos (PIDs, sensores, actuadores y así sucesivamente, ver Figura 5.2a). Esto significa que, a través del SCADA, podemos tener un control absoluto del banco de ensayos, así como procesar toda su información.

En la Figura 5.2b y Figura 5.2c se representan las configuraciones reales del banco de ensayos en el que se realiza este estudio experimental. Estas configuraciones son el resultado de un análisis de diseño que se va a discutir a continuación.

Finalmente, para concluir esta sección, debemos mencionar que las termografías que se muestran en este trabajo se han realizado con una cámara TESTO® 875-1i, con una matriz de sensores de 120 x 160, una resolución térmica (NETD) < 50 mK, y con rango de temperatura de operación entre -30 °C y + 100 °C.

### **5.3. Propuestas para la configuración del Subsistema de Oxigenación/Refrigeración en el BoP**

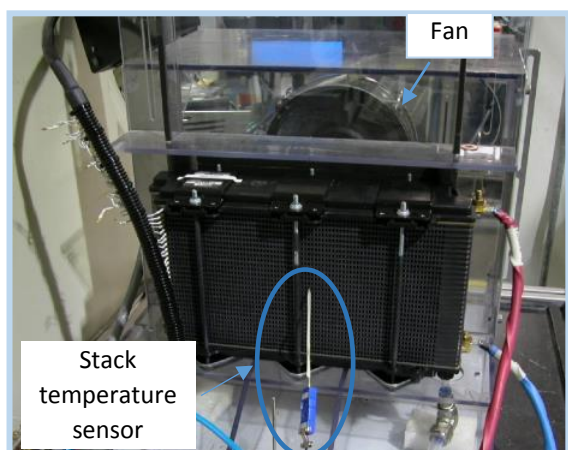
Una vez que en la Sección 5.2 se hayan explicado las múltiples características del banco de ensayos (sistema de pila de combustible tipo AC-PEFC), a continuación se van a diseñar e implementar diferentes configuraciones del subsistema de oxigenación/refrigeración. Atendiendo a las recomendaciones del fabricante del stack, colocando los ventiladores en la parte trasera del stack (entendiendo como parte trasera la zona del stack por donde sale el aire que resulta para la oxigenación/refrigeración), se consigue un caudal de aire uniforme, de tal forma que los ventiladores extraen el aire a través del stack, en vez de ubicar los ventiladores a la parte de entrada de aire hacia el stack e impulsar el aire a través de él. Esto permite que la zona de presión negativa que se crea en la zona de salida del aire favorezca la distribución de éste a través del stack. De esta forma se minimiza el riesgo de inundación en celdas sobre-refrigeradas o de aumento de resistividad en la membrana en celdas poco refrigeradas [193]. Con los ventiladores trabajando de esta forma, se prevé que aparezcan estos fenómenos, ya que el stack tendrá el aporte de aire. Las distintas configuraciones que se van a estudiar son las siguientes:

- Configuración 1: cuatro ventiladores trabajando de dos en dos sin control de caudal de aire, que cubren el área del cátodo del stack.
- Configuración 2: cuatro ventiladores trabajando de dos en dos con control de caudal de aire, que cubre el área del cátodo del stack.

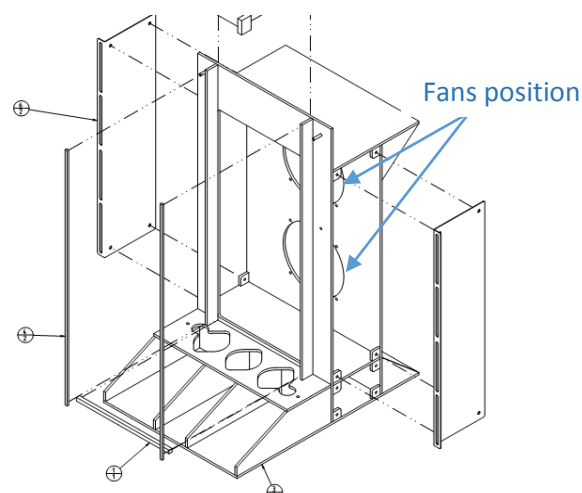
- Configuración 3: un ventilador de velocidad controlable acoplado a una tolva que encierra el área del cátodo del stack.

Para las dos primeras Configuraciones, 1 y 2, que tienen 4 ventiladores (Figura 5.2b), se ha propuesto el diseño en función de las recomendaciones del fabricante del stack [192], [193]. El fabricante explica que cuando haya 45 o menos celdas apiladas se puede usar un solo ventilador (Figura 5.3a), y en el caso de que haya más de 45 celdas apiladas se usarían dos ventiladores (en nuestro caso la pila de combustible que estudiamos tiene 80 celdas). Para stacks con un número de celdas mayor de 45, la configuración estándar de los ventiladores propuestos por el fabricante se muestra en la Figura 5.3b [193]. Por lo tanto, se parte de la configuración estándar recomendada por el fabricante, y se modifica el diseño para mejorar el subsistema de oxigenación/refrigeración, que en este caso tiene la función de refrigerar y proporcionar aire al stack.

Al colocar los cuatro ventiladores en vez de dos, se garantiza que se cubra una mayor superficie del cátodo del stack, así el aire que se suministra puede llegar también a las celdas que están situadas en la parte superior e inferior, y también a los extremos de la derecha y de la izquierda de cada celda que componen el stack. Esto puede verse en la Figura 5.2b, en el que se ha construido un soporte con forma rectangular de policarbonato. La selección de los ventiladores se ha hecho en base a las necesidades estequiométricas de aire del stack [162], [188] y el ventilador elegido es un modelo EbmPapst® DV6224TD. Este soporte se ha utilizado para los cuatro ventiladores que integran el subsistema de oxigenación/refrigeración.



**Figura 5.3a.** Soporte del ventilador propuesto por el fabricante para stacks de 45 o menos celdas (configuración estándar).



**Figura 5.3b.** Diseño del soporte del ventilador propuesto para stacks de 45 o más celdas (configuración estándar).

**Figura 5. 3.** Diseño propuesto por el fabricante

La Configuración 3, que tiene un sólo ventilador, tiene como objetivo mejorar la refrigeración del stack y la distribución de la temperatura en el cátodo. Esta tercera configuración

intenta solventar el problema que se observa en las Configuraciones 1 y 2, de que el aire sigue caminos preferenciales que rodean el stack, en vez de atravesarlo para su refrigeración.

Para implementar la Configuración 3, se diseña y construye una tolva con forma tronco-cónica. La tolva permite suministrar el caudal de aire de la forma más homogénea posible (Figura 5.2c), forzando el aire a cruzar a través del stack, en vez de rodearlo. Además, la tolva está colocada correctamente alrededor del stack, pero sin dejar ningún espacio entre el stack y la tolva, para que el caudal de aire no siga caminos preferenciales.

Un caudal de aire homogéneo se consigue minimizando las turbulencias que se producen a la salida de la tolva, que hace de adaptador para el caudal. Para seleccionar la anchura de la tolva (distancia entre el stack y el ventilador), se han comparado tres posibles distancias: 20 cm, 25 cm y 30 cm, y en los tres casos, los resultados experimentales obtenidos son prácticamente los mismos.

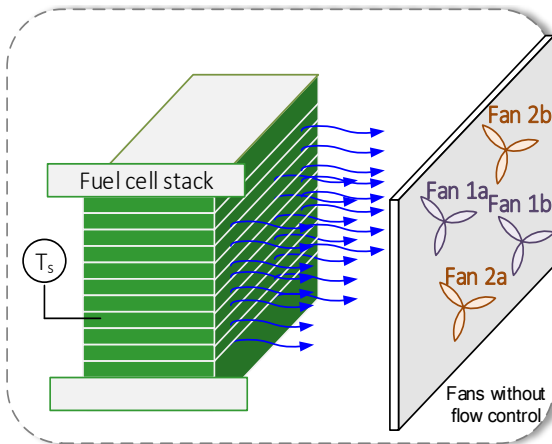
La selección del ventilador se hace en base a las necesidades estequiométricas de aire del stack [162], [188] y el ventilador consiste en el modelo EbmPapst<sup>®</sup> DV6224TDA que cuenta con la posibilidad de la regulación del caudal. El ventilador elegido es capaz de soportar la máxima caída de presión y el máximo caudal de aire requerido por el sistema [194].

En resumen, comparando las dos primeras configuraciones con la tercera, esta última incluye dos diferencias para intentar mejorar el subsistema de oxigenación/refrigeración. El primer cambio es sustituir los cuatro ventiladores por uno sólo. De esta forma se simplifica el diseño, y se reduce el coste del BoP al mínimo, además del peso del sistema, y así, se reduce también el consumo de potencia auxiliar y la complejidad del sistema. El segundo cambio es sustituir el soporte rectangular por un adaptador de caudal (una tolva con forma tronco-cónica) para evitar caminos preferenciales del caudal de aire.

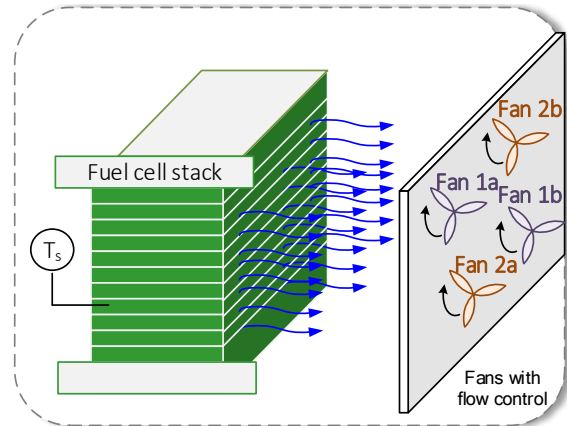
Las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 representan de forma esquematizada el modo de operación de cada configuración. En la Figura 5.4 (Configuración 1), los cuatro ventiladores se dividen en dos grupos: GRUPO 1-ventiladores de color azul y GRUPO 2-ventiladores de color naranja. El primer grupo de ventiladores siempre trabaja cuando está funcionando el sistema y el segundo grupo de ventiladores comienza a trabajar en el caso de que la temperatura del stack supere el valor óptimo. El valor óptimo de la temperatura depende del punto de operación en que esté operando el stack, teniendo en cuenta los datos suministrados por el fabricante [192], [193].

La Figura 5.5 representa la segunda configuración, que es similar a la primera (la configuración actual se representa en la Figura 5.2b) pero en este caso, ambos grupos de ventiladores (tanto los azules como los naranjas) se controlarán en base a la diferencia entre el valor de la temperatura real del stack y valor óptimo de temperatura recomendado por el fabricante.

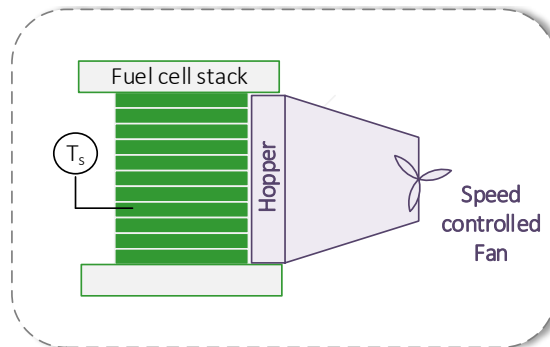
Finalmente, la Figura 5.6 representa la última configuración. En este caso, hay un adaptador de caudal de aire (una tolva de forma tronco-cónica) y un ventilador de velocidad controlable.



**Figura 5. 4.** Configuración 1: Cuatro ventiladores trabajando de dos en dos sin control de caudal de aire.



**Figura 5. 5.** Configuración 2: Cuatro ventiladores trabajando de dos en dos con control de caudal de aire.



**Figura 5. 6.** Configuración 3: Un solo ventilador de velocidad controlable dentro de una tolva tronco-cónica.

#### 5.4. Resultados experimentales

Los diseños de las distintas configuraciones se implementan en el banco de ensayos, como se muestra en la Figura 5.2. Una vez que se desarrolla cada configuración en el banco de ensayos, toda la operación del subsistema de oxigenación/refrigeración, y en general, todo el subsistema de combustible y sus operaciones, se controlan con el SCADA a través de la unidad de control. A través de él, se pueden establecer valores de referencia, capturar, procesar y mostrar todos los datos, de diferentes maneras y formatos. Los resultados que se han obtenido para cada configuración del subsistema de oxigenación/refrigeración se discuten a continuación.

a) *Configuración 1: cuatro ventiladores con control de dos a dos sin control de caudal de aire y que cubren el área del cátodo del stack.*

En este caso el banco de ensayos tiene la configuración que se muestra en la Figura 5.2b. En la Figura 5.8 se puede ver el diagrama de flujo de operación. El análisis experimental comienza comparando la temperatura real del stack con la temperatura óptima y robusta del stack recomendadas por el fabricante, expresión (5.1) y (5.2) respectivamente, [193].

$$T_{opt} = 0.46 I_{stack} + 33.63 \quad (5.1)$$

$$T_{rob} = 0.53 I_{stack} + 26.01 \quad (5.2)$$

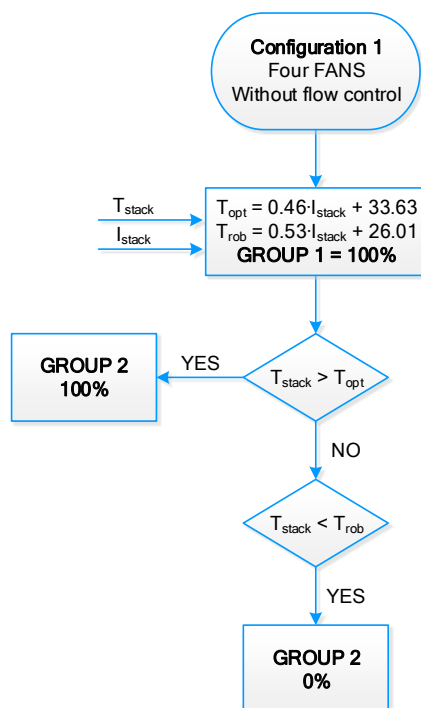
Donde,

$T_{opt}$  : Temperatura óptima del stack (°C) recomendada por el fabricante para las condiciones de operación estándares (para una entrada de temperatura de aire de 10 °C a 40 °C).

$T_{rob}$ : Temperatura óptima del stack (°C) recomendada por el fabricante para un funcionamiento robusto en un rango de temperatura de entrada de aire más amplio (-20 °C a 52 °C). Si se logra mantener el stack cerca de esta temperatura, se conseguirá que el rendimiento del stack tenga un valor más estable y que las celdas tengan una temperatura más homogénea.

El objetivo de esta lógica de control es comparar la temperatura real del stack con la temperatura óptima y robusta que proporciona el fabricante, se demuestra que las configuraciones del subsistema de oxigenación que se proponen en este trabajo cumplen  $T_{rob} < T_{real} < T_{opt}$  incluso cuando la temperatura ambiente inicial del lugar en el que está situado el stack, está por debajo de la temperatura del stack (a esta situación se le llama arranque en frío).

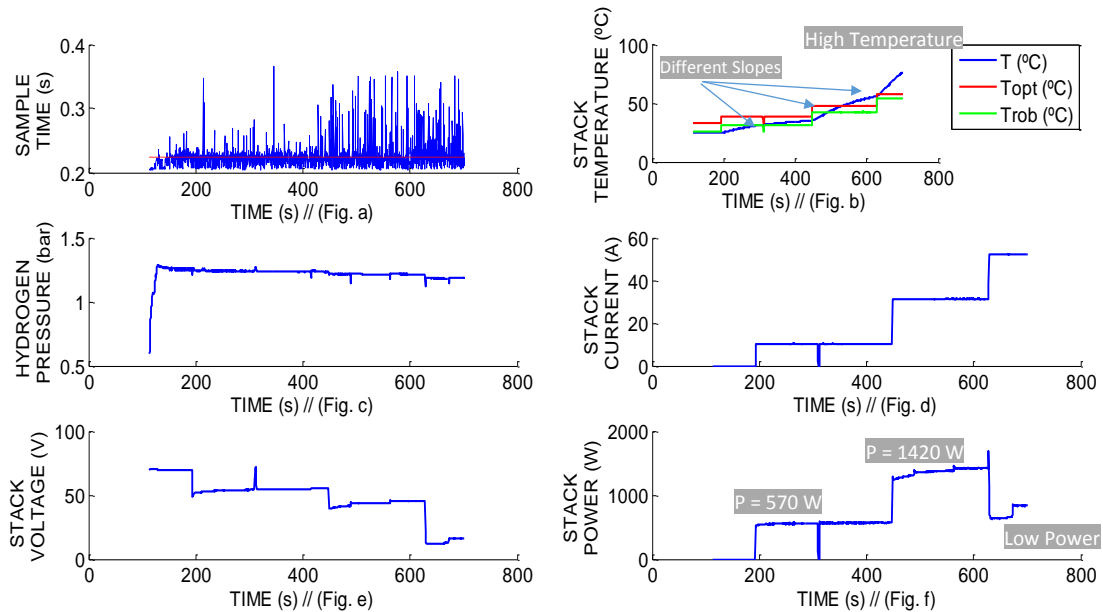
Entonces, según la lógica de control que se muestra en la Figura 5.7, el primer grupo de ventiladores siempre está trabajando, y si la temperatura real del stack es mayor que la temperatura óptima del stack, se encendería el segundo grupo de ventiladores. Sin embargo, si la temperatura real del stack es inferior a la temperatura óptima del stack y además, la temperatura es más baja que la temperatura robusta, la unidad de control no pondría en funcionamiento el segundo grupo de ventiladores, solamente funcionaría el primer grupo de ventiladores. Esta situación corresponde al caso en el que la temperatura real del stack se acerca a los valores recomendados por el fabricante y las condiciones de funcionamiento del stack son aceptables. En este caso, el primer grupo de ventiladores se mantiene en funcionamiento, ya que son necesarios para suministrar el caudal de aire requerido para la reacción electroquímica del stack. En esta configuración, los ventiladores sólo actúan encendiéndose o apagándose, esto significa que todos los ventiladores cuando están encendidos trabajarían al máximo, sin ningún control sobre la velocidad de estos. La ventaja que tiene esta configuración es su sencillez, pero en cambio no puede ofrecer la posibilidad de ajustar la velocidad del ventilador, y por tanto, tampoco se puede ajustar la estequiometría de aire.



**Figura 5. 7.** Diagrama de flujo de la Configuración 1: cuatro ventiladores trabajando de dos en dos sin control de caudal.

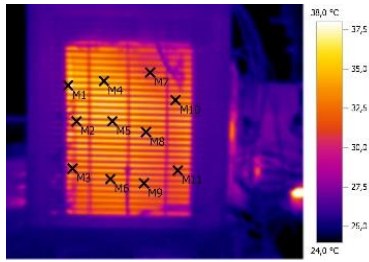
A continuación, se va a analizar la respuesta de la pila de combustible en función de la temperatura, la presión de hidrógeno, la tensión, la intensidad de corriente y la potencia suministrada por el stack. Para ello, se somete el sistema de pila de combustible a un perfil de carga con varios escalones (10 A – 30 A – 50 A).

Comparando la temperatura real del stack con la temperatura óptima y robusta recomendada por el fabricante (Figura 5.8b), se puede deducir que en los primeros escalones de intensidad, la temperatura real del stack se mantiene entre los márgenes establecidos de la temperatura óptima y robusta, recomendados por el fabricante. Sin embargo, el intervalo de tiempo en el que la temperatura real del stack está entre la temperatura óptima y robusta disminuye cuando aumenta la intensidad de corriente.

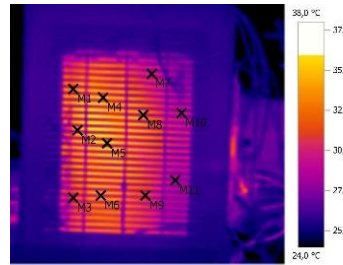


**Figura 5. 8.** Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 1. De izquierda a derecha desde arriba hasta abajo: (a) – Tiempo de ensayo (s), (b) – Temperatura del stack (°C), (c) – Presión de hidrógeno (bar), (d) – Intensidad de corriente del stack (A), (e) – Tensión del stack (V) y (f) – Potencia del stack (W).

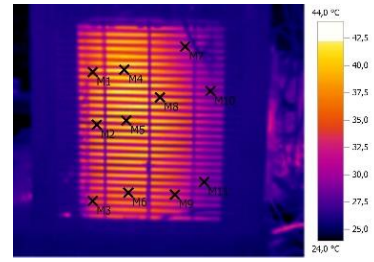
Seguidamente se realiza un análisis termográfico para evaluar las distintas temperaturas que alcanza el stack. Este análisis termográfico se realiza con una cámara termográfica, modelo Testo 875-1i, que tiene un rango de temperaturas de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una precisión de  $\pm 2\%$ . Este análisis permite poder evaluar si la configuración estudiada es apropiada o el subsistema de oxigenación/refrigeración no es realmente tan eficiente si no es capaz de mantener la temperatura del stack de una forma homogénea. Para ello, se ha tomado una termografía al principio de cada escalón de intensidad. La cámara termográfica es una alternativa a usar múltiples termopares colocados en los canales de refrigeración, y se ha utilizado esta opción para analizar las temperaturas de una forma más simple. En el caso de una pila de combustible tipo AC-PEFC como ésta, el cátodo está diseñado con múltiples canales de refrigeración, por lo que el uso de termopares para la medida de la temperatura daría lugar a una estructura de cableado excesivo, ya que sería necesario un termopar por cada canal de refrigeración. Además, los termopares necesitan estar en contacto con la superficie, pero esto no es tan fácil teniendo un stack de 80 celdas con 40 canales de refrigeración cada celda. En las Figuras 5.9a, 5.9b y 5.9c y las Tablas 5.3a, 5.3b y 5.3c, se puede ver cómo la distribución de la temperatura no es uniforme.



**Figura 5.9a.** Configuración 1: Termografía a 10 A.



**Figura 5.9b.** Configuración 1: Termografía a 30 A.



**Figura 5.9c.** Configuración 1: Termografía a 50 A.

**Figura 5.9.** Configuración 1. Termografías.

**Tabla 5.3.** Puntos de la temperatura del stack (Configuración 1).

**Tabla 5.3a.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 1 – 10 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis.	Temp. Ref. (°C)
M1	36.2±2	0.94	25.0
M2	34.5±2	0.94	25.0
M3	31.8±2	0.94	25.0
M4	35.7±2	0.94	25.0
M5	34.5±2	0.94	25.0
M6	30.9±2	0.94	25.0
M7	29.6±2	0.94	25.0
M8	30.4±2	0.94	25.0
M9	34.0±2	0.94	25.0
M10	33.9±2	0.94	25.0
M11	31.6±2	0.94	25.0

**Tabla 5.3b.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 1 – 30 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis.	Temp. Ref. (°C)
M1	33.0±2	0.94	25.0
M2	31.5±2	0.94	25.0
M3	31.7±2	0.94	25.0
M4	35.2±2	0.94	25.0
M5	34.8±2	0.94	25.0
M6	29.1±2	0.94	25.0
M7	30.3±2	0.94	25.0
M8	27.8±2	0.94	25.0
M9	30.7±2	0.94	25.0
M10	29.6±2	0.94	25.0
M11	27.8±2	0.94	25.0

**Tabla 5.3c.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 1 – 50 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis.	Temp. Ref. (°C)
M1	35.2±2	0.94	25.0
M2	35.0±2	0.94	25.0
M3	34.0±2	0.94	25.0
M4	41.5±2	0.94	25.0
M5	40.9±2	0.94	25.0
M6	29.9±2	0.94	25.0
M7	28.6±2	0.94	25.0
M8	31.6±2	0.94	25.0
M9	30.4±2	0.94	25.0
M10	27.7±2	0.94	25.0
M11	28.1±2	0.94	25.0

Al principio de este intervalo de tiempo de operación (Figura 5.9a), la distribución de la temperatura del stack se puede considerar que es no homogénea porque hay una diferencia de 6.6 °C entre el punto más caliente y el punto más frío (en la Tabla 5.3a: comparando el punto M1 con el punto M7). Sin embargo, cuando la intensidad de corriente aumenta, hay una mayor diferencia de temperatura entre el punto más caliente y el punto más frío, llegando a alcanzar hasta 13.8 °C (la Tabla 5.3c: comparando el punto M4 con el punto M10).

Cuando la intensidad es de 10 A (Tabla 5.3a), los valores más altos de temperatura se encuentran en el orden siguiente M1, M2, M4 y M5. En el caso de 30 A (Tabla 5.3b), el orden sería M4, M5 y M1. Y por último, para el caso de 50 A, el orden sería M4, M5, M1 y M2 (Tabla 5.3c). En la Configuración 1, se puede observar como la ubicación de los puntos más calientes se encuentra siempre en la esquina superior izquierda del stack.

b) *Configuración 2: cuatro ventiladores trabajando de dos en dos con control del caudal de aire y cubriendo el área del cátodo del stack.*

Esta segunda configuración pretende mejorar el rendimiento de la pila de combustible AC-PEFC, mediante el control de caudal de aire inyectado por los cuatro ventiladores. Se trata de hacer variar la velocidad de los ventiladores teniendo en cuenta la diferencia entre la temperatura real del stack y la temperatura óptima y robusta, recomendadas por el fabricante. Para esta configuración, el banco de ensayos sigue la configuración que aparece en la Figura 5.2b.

La Figura 5.10 muestra el diagrama de flujo del control de operación para la Configuración 2. El diagrama se divide en tres etapas. El análisis experimental empieza calculando la diferencia entre el valor de temperatura real del stack y la temperatura óptima para ese punto de operación. Además, la variable denominada *LIMIT* presenta el valor máximo permitido para la diferencia entre la temperatura real del stack y la temperatura óptima. En este caso, se establece que el valor *LIMIT* toma el valor de 3 ( $LIMIT = 3$ ). Este valor corresponde aproximadamente a la diferencia entre la  $(T_{opt} - T_{rob})/2$ , cuando  $I_{stack} = 0$ . Entonces, en base a la comparación entre la diferencia de estas temperaturas y el límite permitido, el control del sistema decide activar uno o dos grupos de ventiladores y tendrán una velocidad variable. En cada estado se llevan a cabo distintas acciones que se van a describir a continuación:

- Estado 0: en este estado, el valor de la temperatura real del stack está muy por debajo de la temperatura óptima, teniendo en cuenta el límite establecido. Por lo tanto, en esta etapa el stack debe iniciar un proceso de calentamiento, para ello, los ventiladores se apagarán para evitar que el stack se siga enfriando. El stack utiliza el aire de su alrededor para alimentarse.
- Estado 1: en este estado, la diferencia de temperaturas está dentro del rango del  $\pm LIMIT$ . Esto significa que la temperatura real del stack está dentro del rango aceptado por el fabricante y es necesario que la temperatura real del stack se mantenga dentro de este rango. Por lo tanto, el GRUPO 1 se pone en funcionamiento para seguir manteniendo la temperatura del stack dentro de este rango de temperaturas. La velocidad del ventilador se ajustará de acuerdo con las expresiones (5.3) y (5.4).

$$DIF = (DIF - 2 \cdot LIMIT) \cdot K_1 \quad (5.3)$$

$$Fan_{speed}(\%) = 100 \cdot \frac{DIF}{2 \cdot LIMIT} + 50 \quad (5.4)$$

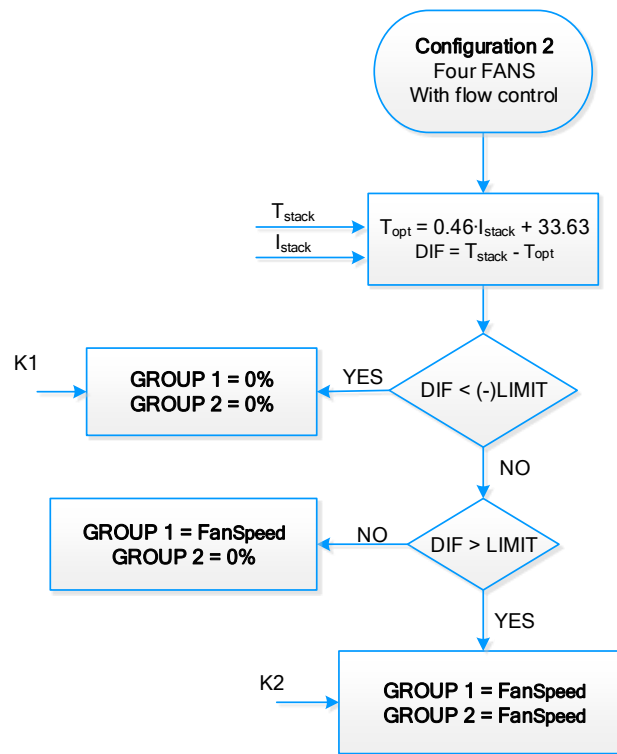
- Estado 2: en este estado, la diferencia de temperaturas está muy por encima del valor de *LIMIT* definido. Esto significa que la temperatura real del stack es mayor que la temperatura óptima si tenemos en cuenta el valor *LIMIT*. Por lo tanto, ambos grupos

de ventiladores (GRUPO 1 y GRUPO 2) se deben activar. En este estado, la velocidad del ventilador se ajusta en función de las expresiones (5.5) y (5.6).

$$DIF = DIF \cdot K_2 \quad (5.5)$$

$$Fan_{speed}(\%) = 100 \cdot \frac{DIF}{2 \cdot LIMIT} + 50 \quad (5.6)$$

Donde  $K_1 = 1$  y  $K_2 = 2$ , son variables relacionadas con cuánto se debe de incrementar el error y por lo tanto, la rapidez con la que esperamos que el control actúe. Los valores de estas constantes se eligen en función de la respuesta del sistema.



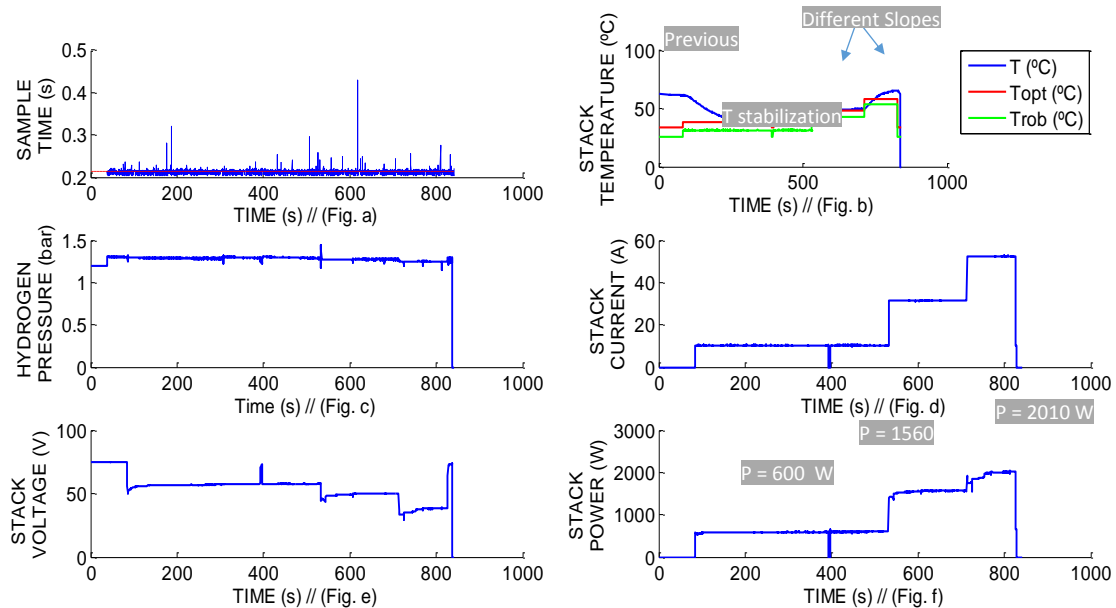
**Figura 5. 10.** Diagrama de flujo de la Configuración 2: Cuatro ventiladores trabajando de dos en dos con control de caudal de aire.

Como se ha realizado para la Configuración 1, para esta configuración también se va a realizar un estudio del comportamiento dinámico del stack, y para ello se van a utilizar un perfil de carga con tres pasos distintos de intensidad de corriente (10 A – 30 A – 50 A).

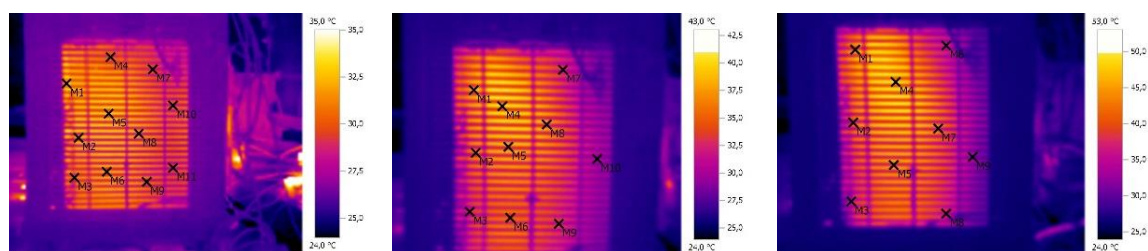
La respuesta que se obtiene de la pila de combustible se analiza observando distintas variables como la temperatura, la tensión, la intensidad de corriente, la potencia, la presión de hidrógeno y se estudia su comportamiento aplicando un perfil de intensidad con distintos pasos (10 A – 30 A – 50 A). En la Figura 5.11b, cuando la carga electrónica no demanda corriente, podemos ver cómo cambia la temperatura inicial del stack, si la comparamos con la Configuración

1. Esto se debe a que el ensayo anterior se realizó antes que éste y por tanto, al principio de este ensayo la temperatura del stack tiene una temperatura más elevada. Se puede apreciar cómo esta configuración es capaz de disminuir la temperatura inicial del stack de 60 °C (por el ensayo anterior) hasta 30 °C, que es la temperatura óptima que debería de tener en este primer paso de intensidad de corriente. Los cambios en los distintos pasos de intensidad se pueden adivinar fácilmente observando la respuesta de la temperatura del stack. Por otra parte, como también se observa en la configuración anterior, la pendiente de la temperatura del stack no depende de la diferencia entre la amplitud del escalón sino del valor de la intensidad de corriente actual que hay en ese momento. Para el escalón entre 10 A – 30, la amplitud del escalón (20 A) es igual a la amplitud del escalón de 30 A – 50 A. Sin embargo, la pendiente y la curvatura de la temperatura son diferentes. Los picos de la curvatura son 0.05 y 0.1 para 30 y 50 A, respectivamente.

Otra observación que se puede hacer de la Figura 5.11 es acerca del rendimiento eléctrico del stack, atendiendo a la respuesta de la tensión del stack, cuando la demanda de la intensidad de corriente aumenta hasta 50 A, la tensión del stack no cae y la potencia suministrada alcanza sobre 2000 W, evitando el fenómeno de *air-starvation*. Por lo tanto, en esta configuración no hay problemas en el suministro de aire.



**Figura 5. 11.** Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 2. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (a) – Tiempo de ensayo (s), (a) – Temperatura del stack (°C), (c) – Presión de hidrógeno (bar), (d) – Intensidad de corriente del stack (A), (e) –Tensión del stack (V) y (f) – Potencia del stack (W).



**Figura 5.12a.** Configuración 2: Termografía a 10 A.

**Figura 5.12b.** Configuración 2: Termografía a 30 A.

**Figura 5.12c.** Configuración 2: Termografía a 50 A.

**Figura 5. 12.** Configuración 2: Termografías.

**Tabla 5. 4.** Puntos de la temperatura del stack (Configuración 2).

**Tabla 5.4a.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 2 – 10 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis	Temp. Ref. (°C)
M1	33.6±2	0.94	26.5
M2	32.3±2	0.94	26.5
M3	30.3±2	0.94	26.5
M4	29.4±2	0.94	26.5
M5	33.2±2	0.94	26.5
M6	32.3±2	0.94	26.5
M7	28.3±2	0.94	26.5
M8	28.3±2	0.94	26.5
M9	29.7±2	0.94	26.5
M10	28.3±2	0.94	26.5
M11	28.0±2	0.94	26.5

**Tabla 5.4b.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 2 – 30 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis	Temp. Ref. (°C)
M1	38.3±2	0.94	26.5
M2	34.7±2	0.94	26.5
M3	33.0±2	0.94	26.5
M4	40.2±2	0.94	26.5
M5	33.7±2	0.94	26.5
M6	34.8±2	0.94	26.5
M7	32.0±2	0.94	26.5
M8	33.2±2	0.94	26.5
M9	30.9±2	0.94	26.5
M10	29.9±2	0.94	26.5

**Tabla 5.4c.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 2 – 50 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis	Temp. Ref. (°C)
M1	39.8±2	0.94	26.5
M2	36.4±2	0.94	26.5
M3	34.1±2	0.94	26.5
M4	49.2±2	0.94	26.5
M5	37.5±2	0.94	26.5
M6	36.6±2	0.94	26.5
M7	36.2±2	0.94	26.5
M8	34.4±2	0.94	26.5
M9	31.1±2	0.94	26.5

Además, comparando la temperatura real del stack con la temperatura óptima y robusta recomendadas por el fabricante (Figura 5.11b), se puede deducir que la temperatura del stack, se mantiene entre la temperatura óptima y robusta durante casi todos los pasos de intensidad de corriente demandada. Sólo en el último paso de intensidad de corriente, la temperatura del stack está ligeramente por encima del rango recomendado por el fabricante.

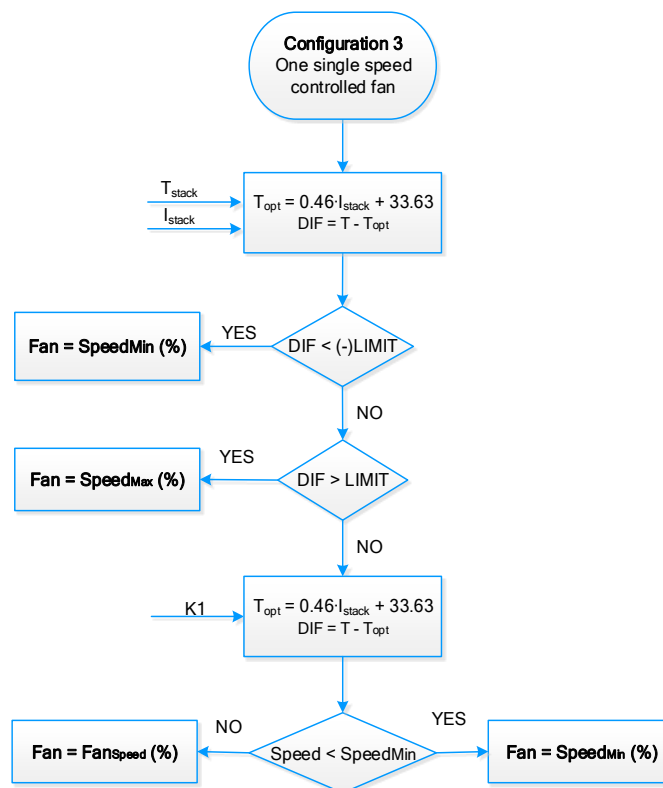
De forma similar a la Configuración 1, se ha realizado un análisis termográfico de la Configuración 2, para poder evaluar si la Configuración 2 que se propone es apropiada o no, y si el subsistema de oxigenación/refrigeración es óptimo. Para ello, se toma una termografía al principio de cada escalón de corriente. Las Figuras. 5.12a, 5.12b y 5.12c; y las Tablas 5.4a, 5.4b y 5.4c muestran una distribución de la temperatura más uniforme que en la Configuración 1.

En el primer intervalo de tiempo de operación (Figura 5.12a), la distribución de la temperatura del stack es significativamente no homogénea con una diferencia de 5.6 °C entre el punto más caliente y el punto más frío (en la Tabla 5.4a: comparación entre el punto M1 y el punto M11). Sin embargo, en cuanto la intensidad de corriente aumenta, la diferencia de temperaturas entre el punto más caliente y el punto más frío aumenta también, alcanzando 10.3 °C (en la Tabla 5.4b: comparación entre el punto M4 y el punto M10) y 18.1 °C (en la Tabla 5.4c: comparación entre el punto M4 y el punto M9).

Cuando la corriente es de 10 A (Tabla 5.4a), los valores más altos de temperatura se ordenan de la siguiente manera: M1, M2, M5 y M6. En el caso de 30 A (Tabla 5.4b), los valores se ordenan de la siguiente forma: M4, M6, M1 y M2. Por último, para 50 A, los valores se ordenan de la forma siguiente: M1, M4 y M5 (Tabla 5.4c). Además, los puntos más calientes de la Configuración 2 siempre están en el lado izquierdo del stack.

c) *Configuración 3: un solo ventilador de velocidad controlable.*

En este caso, los resultados de la lógica de control dan lugar a la combinación de los dos diagramas de control anteriores. Asimismo, se calcula la diferencia entre la temperatura real del stack y la temperatura óptima en el punto de operación y establece el valor LIMIT (en esta tercera configuración se ha establecido el valor de límite en 3).



**Figura 5. 13.** Diagrama de flujo de la Configuración 3: Un solo ventilador con velocidad controlada.

En cada estado de la lógica de control, se lleva a cabo la acción que se va a describir a continuación (Figura 5.13):

- Estado 0: cuando la diferencia entre la temperatura real del stack y la temperatura óptima es menor que (-) LIMIT, significa que el stack necesita aumentar su temperatura (periodo de calentamiento). Un enfriamiento excesivo podría hacer que la membrana se inunde, afectando al rendimiento del stack. En la Configuración 2, todos los ventiladores se apagan, pero en este caso, el ventilador se mantiene encendido a su velocidad mínima ( $700 \text{ min}^{-1}$ ), que es el 15% de la velocidad máxima según las especificaciones del ventilador [195]. El ventilador se mantiene encendido a su velocidad mínima para evitar que se produzca el fenómeno de *air starvation* en el stack, y de esta forma suministra la cantidad de aire mínima que se necesita para que el stack funcione correctamente.
- Estado 1: cuando la diferencia entre la temperatura real del stack y la temperatura óptima del stack está dentro del rango de  $\pm$  LIMIT, la temperatura del stack ya ha alcanzado una temperatura dentro del rango de operación recomendado por el fabricante, para que funcione correctamente. Después, con el objetivo de mantener la temperatura del stack dentro de este rango de temperaturas, la velocidad del ventilador se ajusta en función de la expresión (5.7).

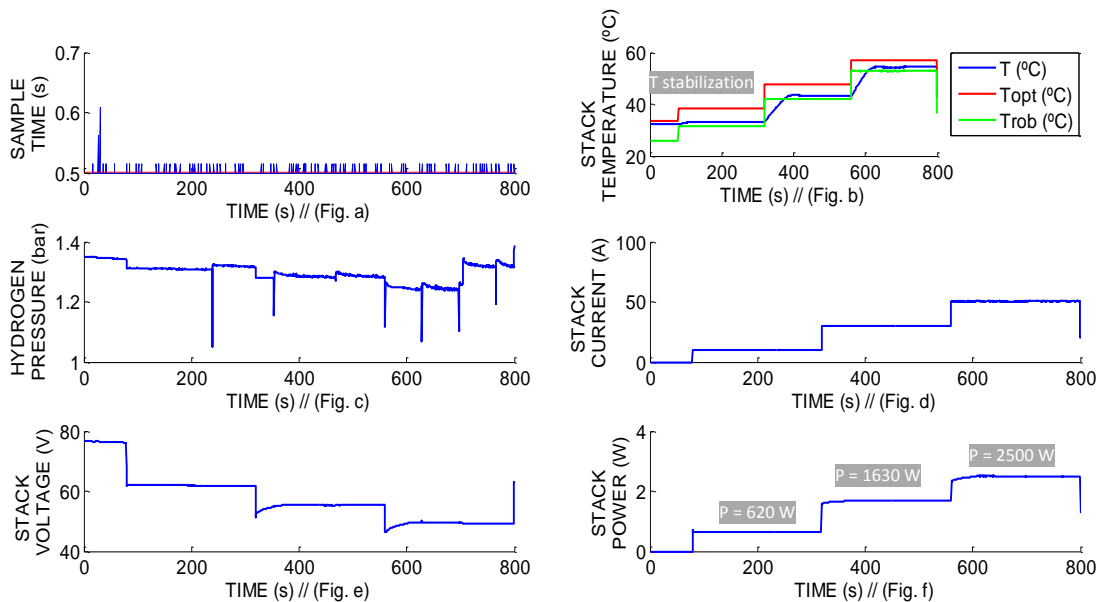
$$Fan_{speed}(\%) = 100 \cdot \frac{DIF}{2 \cdot LIMIT} + 50 \quad (5.7)$$

- Estado 2: cuando la diferencia de temperatura entre la real y la recomendada está muy por encima del límite definido, el ventilador debería funcionar a su velocidad máxima ( $5500 \text{ min}^{-1}$ ), para de esta forma, poder garantizar tanto una correcta alimentación de aire para el stack como una buena refrigeración mediante el control de su temperatura de operación.

Además, es necesario añadir que la estrategia tiene que estar definida en función de las premisas siguientes: en el caso del stack, hay que tener en cuenta el tipo de pila de combustible utilizado en los ensayos, el coeficiente de estequiometría de aire recomendado por el fabricante, que en este caso varía entre 50-200. Dado que el rango recomendado por el fabricante es demasiado amplio, puede ocurrir que el rendimiento del stack no sea el óptimo dentro de todo el rango. En base a esto, se propone el diagrama de control para la Configuración 3, con el objetivo de cumplir con el rango del coeficiente de estequiometría de aire, recomendado por el fabricante, además de perseguir que se mantenga la temperatura del stack dentro de los valores recomendados ( $T_{opt} < T_{stack} < T_{rob}$ ). La condición de intentar mantener la temperatura del stack dentro de este rango es más restrictiva que intentar mantener sólo la estequiometría del aire dentro del rango de

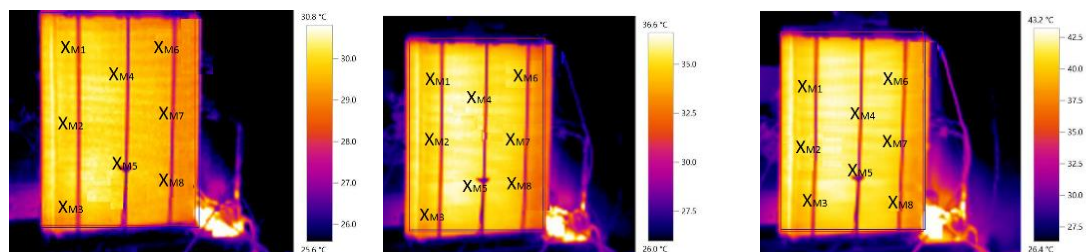
valores de  $50 < \lambda < 200$ . En este caso estudiado, la diferencia entre la temperatura óptima y robusta no es superior a  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por lo que podemos concluir con que es necesario que se controle el subsistema de oxigenación y refrigeración con el objetivo de garantizar que el ajuste de temperatura se cumpla aunque este sea estrecho.

Los resultados experimentales obtenidos para esta configuración se muestran en la Figura 5.14. Como en las configuraciones anteriores, se hace un estudio del comportamiento dinámico del stack con varios pasos de intensidad de corriente (10 A – 30 A – 50 A). De la Figura 5.14, podemos destacar que la temperatura del stack sigue estable cuando no hay demanda de intensidad de corriente. Esto se debe a que el stack está frío. Observando el eje de abscisas que corresponde con el tiempo, se pueden adivinar perfectamente los cambios en la demanda de la corriente, teniendo en cuenta simplemente la respuesta del stack. Por otra parte, para todos los valores de corriente, se puede decir, que la temperatura del stack está dentro del rango recomendado (dentro de los valores de temperatura óptima y robusta) y se mantiene estable de la misma forma que se mantiene estable durante el tiempo en que la pila de combustible no está proporcionando corriente. A diferencia de las configuraciones anteriores, en las que la pendiente de la temperatura del stack no depende de la diferencia de amplitud del escalón sino del valor real actual, en este caso, la pendiente y la curvatura de la temperatura son idénticos en el escalón entre 10 A – 30A y en el escalón de 30 A – 50 A (escalones con amplitud de 20 A).



**Figura 5. 14.** Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 3. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: (a) –Tiempo de ensayo (s), (b) – Temperatura del stack ( $^{\circ}\text{C}$ ), (c) – Presión de hidrógeno (bar), (d) – Intensidad de corriente del stack (A), (e) – Tensión del stack (V) and (f) – Potencia del stack (W).

Otra observación que se aprecia en la Figura 5.14 es el rendimiento eléctrico del stack, atendiendo a la respuesta de la curva de potencia del stack. Cuando la demanda de corriente aumenta hasta 50 A, la potencia del stack no baja bruscamente como sucedió en la Configuración 1 (recuerda la Figura 5.8), y alcanza más de 2500 W.



**Figura 5.15a.** Configuración 3: Termografía a 10 A.

**Figura 5.15b.** Configuración 3: Termografía a 30 A.

**Figura 5.15c.** Configuración 3: Termografía a 50 A.

**Figura 5. 15.** Configuración 3: Termografías.

**Tabla 5. 5.** Puntos de la temperatura del stack (Configuración 3)

**Tabla 5.5a.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 3 – 10 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis	Temp. Ref. (°C)
M1	30.2±2	0.94	23
M2	30.5±2	0.94	23
M3	30.1±2	0.94	23
M4	30.6±2	0.94	23
M5	30.8±2	0.94	23
M6	30.0±2	0.94	23
M7	30.7±2	0.94	23
M8	30.2±2	0.94	23

**Tabla 5.5b.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 3 – 30 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis	Temp. Ref. (°C)
M1	35.9±2	0.94	23
M2	36.5±2	0.94	23
M3	35.7±2	0.94	23
M4	36.6±2	0.94	23
M5	36.8±2	0.94	23
M6	36.0±2	0.94	23
M7	36.7±2	0.94	23
M8	36.3±2	0.94	23

**Tabla 5. 5c.** Puntos de la temperatura del stack (Config. 3 – 50 A).

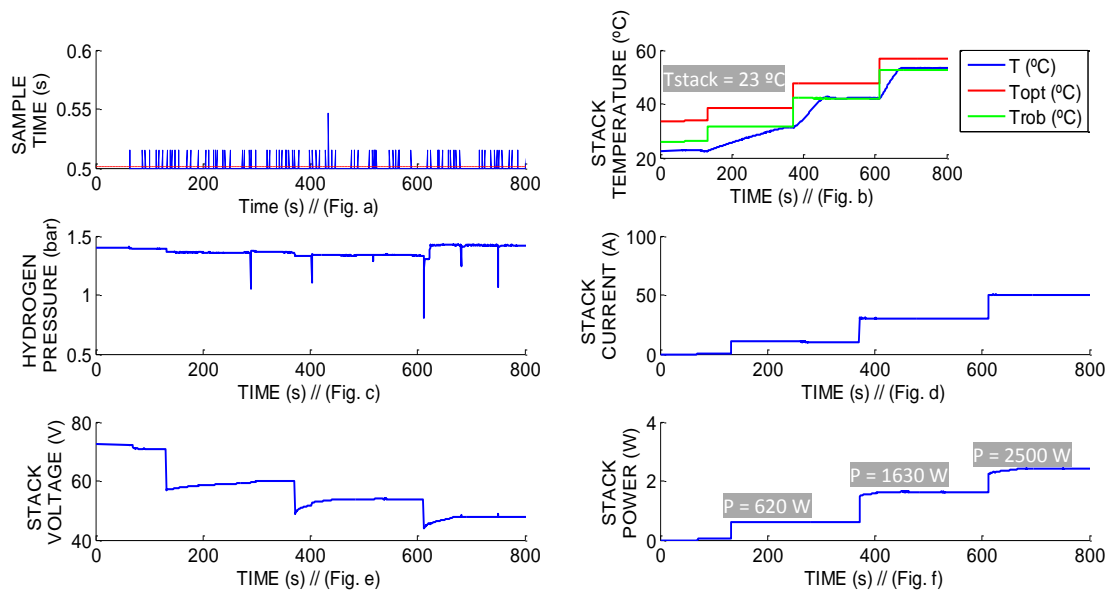
Punto	Temp. (°C)	Emis	Temp. Ref. (°C)
M1	42.2±2	0.94	23
M2	43.1±2	0.94	23
M3	42.0±2	0.94	23
M4	43.2±2	0.94	23
M5	43.4±2	0.94	23
M6	42.6±2	0.94	23
M7	43.3±2	0.94	23
M8	42.1±2	0.94	23

En relación al análisis termográfico que se realiza para evaluar si la configuración que se estudia tiene un subsistema de oxigenación/refrigeración adecuado o no, en este caso como en los anteriores, se toma una termografía al principio de cada escalón. Las Figuras 5.15a, 5.15b y 5.15c y las Tablas 5.5a, 5.5b y 5.5c muestran una distribución de temperatura uniforme. En el primer escalón de corriente (Figura 5.15a), la distribución de la temperatura del stack es prácticamente homogénea con una diferencia de 0.8 °C (en la Tabla 5.5a: comparando el punto M5 y el punto M6) entre el punto más caliente y el punto más frío. Cuando la corriente aumenta, la diferencia de temperatura entre el punto más caliente y el punto más frío aumenta ligeramente, llegando

hasta 1.1 °C (en la Tabla 5.5b: comparando el punto M5 y el punto M3) y 1.4 °C (en la Tabla 5.5c: comparando el punto M5 y el punto M3).

Con respecto a los resultados obtenidos hasta ahora, se pueden sacar datos relevantes para prever qué configuración cumple con los seis requisitos que debe cumplir el subsistema de oxigenación/refrigeración. Para recordarlos, (Figura 5.1), se añaden de nuevo los seis requisitos: 1) enfriar el stack de forma homogénea, 2) proporcionar el caudal de aire suficiente para controlar la temperatura del stack en todo su rango de operación y a una temperatura ambiente determinada, 3) mantener el stack en su valor óptimo de temperatura, 4) reducir el consumo de energía auxiliar, 5) hacer todo lo anterior dentro de un cierto tamaño, y por último 6) hacerlo de manera rentable.

Basado en los ensayos realizados, se concluye que la Configuración 3 es la única configuración capaz de satisfacer los seis requisitos. Sin embargo, todavía tenemos que demostrar que es capaz de conseguir el rango de estequiometría de caudal de aire suficiente para controlar la temperatura del stack, dentro de su rango de potencia y a una temperatura ambiente determinada. La prueba anterior se ha realizado a una temperatura de 23 °C y a una temperatura inicial del stack de 33 °C.



**Figura 5. 16.** Respuesta de la pila de combustible AC-PE para la Configuración 3: Ensayo 2. De izquierda a derecha y de arriba abajo: (a) – Tiempo de ensayo (s), (b) – Temperatura del stack (°C), (c) – Presión de hidrógeno (bar), (d) – Intensidad de corriente del stack (A), (e) – Tensión del stack (V) y (f) – Potencia del stack (W).

A continuación se realiza una última prueba a partir de la Configuración 3, con el objetivo de que el subsistema de oxidante/refrigeración desarrollado, proporcione el suficiente aire para que el stack se mantenga dentro del rango de temperaturas idóneo cuando varía la temperatura ambiente en el lugar en el que está ubicado dicho stack. En esta variación de la Configuración 3,

la temperatura ambiente se reduce a 13 °C, que lógicamente va acompañado por un descenso en la temperatura del stack. Los resultados de esta última prueba se muestran en la Figura 5.16.

Con respecto a la Figura 5.16, se puede observar que al final del primer escalón de corriente, el stack alcanza la temperatura recomendada por el fabricante. Es decir, dada la baja temperatura inicial, se necesita más tiempo para el periodo de calentamiento. De hecho, como se puede ver en la Figura 5.16b, hay que esperar seis minutos para que la temperatura del stack esté dentro del margen:  $T_{opt} < T_{stack} < T_{rob}$ . Sin embargo, en base a la potencia de salida, el rendimiento del stack no se ve afectado. Podemos añadir, que el stack es capaz de proporcionar su potencia de diseño, incluso cuando su temperatura inicial está por debajo de la temperatura de diseño.

Con respecto a las termografías (Figuras 5.17a, b y c; y Tablas 5.6a, 5.6b y 5.6c), al principio la diferencia entre las Tablas 5.5a (temperatura ambiente de 23 °C) y 5.6a (temperatura ambiente de 13 °C), es prácticamente la misma que la diferencia entre las temperaturas ambiente en cada ensayo (alrededor de 10 °C). Sin embargo, cuando el stack está trabajando, la diferencia se reduce, y al final del ensayo, la diferencia de temperaturas de operación del stack para los dos casos, se reduce a 5 °C.

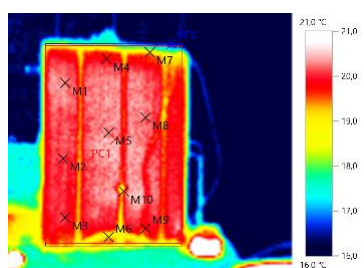


Figura 5.17a. Configuración 3. Ensayo 2: Termografía a 10 A.

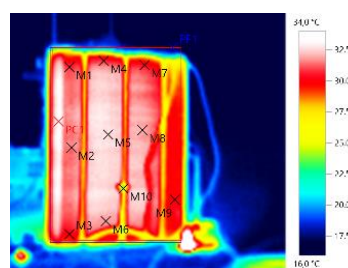


Figura 5.17b. Configuración 3. Ensayo 2: Termografía a 30 A.

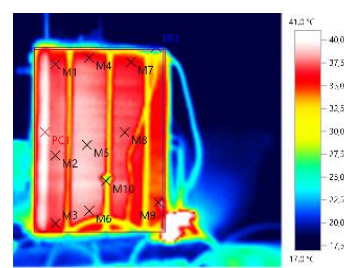


Figura 5.17c. Configuración 3. Ensayo 2: Termografía a 50 A.

Figura 5. 17. Configuración 3: Termografías.

Tabla 5. 6. Puntos de temperatura del stack (Configuración 3).

Tabla 5.6a. Puntos de temperatura del stack (Config. 3 – 10 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis.	Temp. Ref. (°C)
M1	20.3±2	0.94	13
M2	20.1±2	0.94	13
M3	20.0±2	0.94	13
M4	19.8±2	0.94	13
M5	20.2±2	0.94	13
M6	19.1±2	0.94	13
M7	19.0±2	0.94	13
M8	20.3±2	0.94	13
M9	19.7±2	0.94	13
M10	19.5±2	0.94	13

Tabla 5.6b Puntos de temperatura del stack (Config. 3 – 30 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis.	Temp. Ref. (°C)
M1	30.8±2	0.94	13
M2	31.5±2	0.94	13
M3	30.0±2	0.94	13
M4	30.6±2	0.94	13
M5	32.6±2	0.94	13
M6	31.9±2	0.94	13
M7	30.4±2	0.94	13
M8	32.0±2	0.94	13
M9	30.0±2	0.94	13
M10	23.7±2	0.94	13

Tabla 5.6c. Puntos de temperatura del stack (Config. 3 – 50 A).

Punto	Temp. (°C)	Emis.	Temp. Ref. (°C)
M1	36.5±2	0.94	13
M2	37.6±2	0.94	13
M3	36.5±2	0.94	13
M4	36.1±2	0.94	13
M5	38.6±2	0.94	13
M6	37.9±2	0.94	13
M7	35.8±2	0.94	13
M8	37.0±2	0.94	13
M9	36.6±2	0.94	13
M10	29.8±2	0.94	13

## 5.5. Análisis y discusiones

En la reacción de oxidación-reducción que da lugar en la pila de combustible, la energía del vector hidrógeno se transforma en calor y en energía eléctrica. Un control no optimizado de la temperatura del stack conduce a una pila de combustible donde la mayoría de la energía que proporciona el vector hidrógeno se convierte en calor, y da lugar a un sistema ineficiente. Sin embargo, un control de temperatura en el que el objetivo es no sólo ajustar la estequiometría de aire, sino también mantener la temperatura del stack entre el rango recomendado por el fabricante, proporciona una pila de combustible más eficiente, con el mismo consumo de hidrógeno, y suministra una potencia eléctrica más alta.

En este trabajo, las Configuraciones 1 y 2 se han llevado a cabo con 4 ventiladores (Figura 5.2b), estos dos diseños se han propuesto en función de las recomendaciones del fabricante del stack, que están basadas en una urna del policarbonato alrededor del stack. Esta estructura sirve como soporte para apoyar los cuatro ventiladores que cubren enteramente el área del cátodo del stack. En cuanto a la Configuración 3 que tiene un sólo ventilador (Figura 5.2c), el objetivo de este diseño ha sido mejorar la alimentación de aire del stack y su distribución de temperatura en el cátodo. Esta tercera configuración intenta resolver el problema que presentan las dos primeras configuraciones, de que el aire sigue caminos preferenciales que rodean el stack, en vez de atravesar el stack para enfriarlo. Intentando resolver ese problema, se ha propuesto un diseño que consiste en un ventilador de velocidad variable, que se localiza en una tolva con forma tronco-cónica, construida para ayudar a que el aire fluya a través del stack y evite que el caudal de aire tome caminos preferenciales.

En la Configuración 1, los ventiladores funcionan en modo de encendido/apagado solamente. En la Configuración 2, los ventiladores se controlan basándose en la diferencia que hay entre la temperatura real del stack y la temperatura óptima recomendada por el fabricante. En la Configuración 3, el único ventilador existente funciona con velocidad variable, siguiendo una ley de control propuesta, cuya finalidad es mantener la temperatura del stack dentro del rango de temperaturas de funcionamiento adecuadas para ella, ya que esta propuesta de control es más restrictiva que simplemente controlar el coeficiente de estequiometría de aire únicamente. Se podría preguntar por qué no se ha diseñado un controlador, como un PID por ejemplo, que pueda seguir la temperatura óptima. La realidad es que esta solución podría haber sido incluso más fácil que la solución propuesta, pero de esta forma, no se controla el proceso de calentamiento, ya que esta solución dependería de la potencia solicitada al stack en cualquier momento, y el proceso de enfriamiento, basado en la ventilación, no permite seguir exactamente una consigna; por lo tanto, la solución propuesta es mejor, e incluso más práctica y eficiente, para trabajar dentro de un rango de valores permitidos.

Las tres configuraciones propuestas se han ensayado bajo las mismas condiciones y el mismo perfil de carga. Se comparan las configuraciones propuestas para verificar el cumplimiento de las seis premisas propuestas al principio del estudio, que son las premisas que debe de cumplir el subsistema de oxigenación/refrigeración. Estas premisas son:

- 1) Enfriar el stack de forma homogénea.
- 2) Proporcionar el suficiente rango de caudal de aire para controlar la temperatura de la pila de combustible, cuando la pila de combustible trabaja dentro de su rango de potencia y cuando varía la temperatura del aire del ambiente.
- 3) Mantener el stack a la temperatura óptima de funcionamiento.
- 4) Reducir el consumo de energía auxiliar.
- 5) Hacerlo sin excederse de un cierto tamaño, y
- 6) hacerlo de manera rentable.

Analizando los resultados experimentales, se puede observar que en la Configuración 1 (Figura 5.8), la temperatura del stack no cambia cuando no se demanda ninguna corriente. A continuación, la temperatura del stack comienza a aumentar cuando aumenta la corriente. Los cambios en la corriente demandada pueden ser perfectamente adivinados en la respuesta de la temperatura del stack. Por otra parte, podemos señalar que el pico de la temperatura del stack no depende de la diferencia de amplitud del escalón sino del valor actual de la temperatura en ese momento. Es decir, para el escalón de 10 A – 30 A, la amplitud del escalón (20 A) es igual que el escalón que hay en 30 A – 50 A. Sin embargo, el pico y la curvatura de la temperatura son diferentes. Los picos de la curvatura son 0.1 °C/A para 10 A, 0.05 °C/A para 30 A y 0.4 °C/A para 50 A.

Otra observación que se puede hacer de la Figura 5.8 es sobre el rendimiento eléctrico de la pila de combustible. Atendiendo a la respuesta de la tensión, cuando la corriente demandada aumenta hasta 50 A, aparecen caídas de tensión del stack en las que se reduce significativamente la potencia suministrada por el stack por debajo de 1000 W. Teniendo en cuenta la implementación del sistema de pila de combustible real y la configuración del BoP (Figura 5.2), hay dos posibles justificaciones para lo mencionado anteriormente. La primera opción podría ser que el suministro de hidrógeno no se hace de una forma adecuada, y la otra podría ser que el suministro de aire es ineficiente, ya que hidrógeno y oxígeno son los dos únicos reactivos involucrados en la reacción de oxidación/reducción del stack. Atendiendo a la respuesta de la presión de hidrógeno (Figura 5.8c), ésta se mantiene fija a lo largo del ensayo por lo que esto nos hace pensar que la alta temperatura que alcanza el stack (Figura 5.8b) se debe a que el aire no se suministra de una forma correcta y por tanto, el subsistema de oxigenación/refrigeración es

ineficiente. El problema de suministro de aire puede afectar a la resistencia eléctrica de la membrana porque ésta puede no tener el suficiente grado de humedad como para permitir el paso de protones a través de ella.

Basado en lo comentado anteriormente, la Configuración 1 tiene un subsistema de oxigenación/refrigeración ineficiente. La temperatura del stack aumenta continuamente (Figura 5.8b) porque el subsistema de oxigenación/refrigeración no es capaz de mantener el valor de la temperatura del stack entre el rango de valores de temperatura recomendado por el fabricante. Por lo tanto, es necesario que el subsistema necesite un mejor control de los ventiladores para ajustar correctamente la temperatura del stack, así como para suministrar el aire necesario para alimentar la pila de combustible. Además, aparece un problema definido de *air starvation*, que hace que se reduzca considerablemente la eficiencia de la pila de combustible. Las imágenes termográficas tomadas a lo largo de los ensayos (Figuras 5.9a, 5.9a y 5.9c) muestran claramente cómo el caudal de aire rodea el stack siguiendo caminos preferenciales porque la ubicación de los puntos más calientes están siempre (independientemente de la potencia demandada) en la esquina superior izquierda del stack (véase también valores en la Tabla 5.3a, 5.3b y 5.3c). Por lo tanto, activar los ventiladores de dos en dos en forma diagonal o en cruz no es recomendable.

Con respecto a la Configuración 2, esta configuración soluciona el fenómeno de *air starvation* que se presenta en la Configuración 1. Además, muestra una mejor respuesta de la temperatura del stack (Figura 5.11). La temperatura del stack aumenta continuamente cuando la corriente demandada aumenta y se acerca más a la temperatura óptima (Figura 5.11b) que en la Configuración 1, pero la mayoría del tiempo, la temperatura real del stack está fuera del rango de temperatura recomendado. Con respecto a la eficiencia de la pila de combustible, esta configuración es mejor que la configuración anterior. Sin embargo, la distribución de la temperatura del stack no es uniforme; se pueden observar como los puntos más calientes para esta configuración están siempre en el lado izquierdo del stack (Figuras 5.12a, 5.12b y 5.12c; y Tablas 5.4a, 5.4b y 5.4c). No obstante, se aprecia más uniformidad en la temperatura del stack para esta configuración que para la Configuración 1. Esto se puede ver sobre las termografías a diferentes valores de corriente. La Tabla 5.4c muestra que hay una diferencia de aproximadamente 18 °C entre el punto más caliente y el punto más frío del stack.

Finalmente, la tercera configuración propuesta evita los caminos preferenciales a seguir por el flujo de aire, porque la tolva tronco-cónica se adapta totalmente al stack, evitando que haya espacio para que pase el aire entre el stack y la estructura. De esta forma, se consigue que el caudal de aire atraviese el stack para su refrigeración. En este caso, los resultados experimentales muestran que la temperatura real del stack se ajusta bastante bien a la temperatura óptima recomendada, garantizando tanto la oxigenación del stack como su enfriamiento (Figuras 5.14 y 5.15 y Tablas 5.5a, 5.5b y 5.5c). Es decir, con esta última configuración se resuelven los

problemas de *air starvation* y la no homogeneidad de la refrigeración del stack que presentan las Configuraciones 1 y 2. Como consecuencia, este diseño garantiza una buena alimentación de aire y una mejor eficiencia de la pila de combustible. Además, las imágenes termográficas demuestran una mejor distribución de la temperatura del stack en su zona catódica.

Hasta ahora, con los ensayos realizados para las Configuraciones 1, 2 y 3, podemos discernir qué configuración cumple mejor con los seis requisitos que debe garantizar el subsistema de oxigenación/refrigeración (Figura 5.1). La última pregunta que se ha abordado en este trabajo es la capacidad del subsistema de oxigenación/refrigeración. Como se ha presentado anteriormente, uno de los requerimientos es proporcionar suficiente caudal de aire, cuando la pila de combustible trabaja a diferentes puntos de operación y a diferentes temperaturas ambientes. Por otro lado, se ha demostrado en [188], que se necesita más cantidad de aire para la refrigeración del stack que para su alimentación. Por lo tanto, si la refrigeración del stack se garantiza, también se estaría garantizando una correcta alimentación de aire. En esta línea, se puede decir que la cantidad de aire para la refrigeración depende de la diferencia entre la temperatura del stack y la del aire; a mayor diferencia de temperatura, menor cantidad de aire se necesitaría. Entonces, la selección del ventilador [188] se ha hecho teniendo en cuenta la temperatura más alta que el stack podría alcanzar (66 °C a potencia nominal). Resumiendo, el primer ensayo realizado de la Configuración 3 confirma que el diseño es adecuado para el suministro del caudal de aire suficiente para alimentar y refrigerar el stack a una cierta temperatura ambiente. El segundo ensayo complementa el primero, mostrando una alimentación del stack apropiada y una buena refrigeración para el rango de temperatura recomendado. Con respecto a esto, (Figuras 5.16 y 5.17 y Tabla 5.6) está claro que el fenómeno de *air starvation* (problema en la Configuración 1) y la alta temperatura del stack (problema en las Configuraciones 1 y 2) tienen un efecto más negativo en el rendimiento del stack que el arranque en frío. En una aplicación real, en el caso de que se quiera empezar a trabajar dentro de un rango de temperatura, es aconsejable esperar unos minutos para calentar el stack.

Los efectos de un diseño adecuado del subsistema de oxigenación/refrigeración pueden observarse directamente sobre el rendimiento del stack. Ya que, si el stack alcanza una temperatura mayor de la óptima recomendada, la membrana se seca y presenta más resistencia eléctrica, reduciendo el rendimiento del stack; este sería el caso de las Configuraciones 1 y 2. Incluso a temperaturas extremas, se puede dañar la membrana, dando lugar a pérdidas irreversibles de rendimiento. Concretamente, en la Configuración 1, debido a una alimentación de aire inadecuada y a un subsistema de oxigenación/refrigeración ineficientes, el stack sufre el fenómeno de *air starvation*. Esto da lugar a que no haya suficiente aire en la membrana para la reacción redox (mezcla de oxígeno e hidrógeno para generar electricidad y agua) y, por tanto, la tensión bajaría significativamente, disminuyendo también la potencia proporcionada por el stack.

Por el contrario, si el stack trabaja a una temperatura inferior a la temperatura óptima recomendada, la membrana tendría un grado de humedad por encima del deseado, y se acumularía agua líquida en las celdas. Demasiada agua puede causar la inundación del ánodo, y el agua bloquearía a los reactantes para que no lleguen a la capa catalítica. Esto también puede causar un daño irreversible en el funcionamiento del stack a través del fenómeno de *fuel starvation* y un problema de inversión eléctrica en las celdas, provocando una tensión negativa entre sus terminales. Por esta razón, el sistema de control de temperatura desarrollado en la Configuración 3 mantiene la temperatura del stack muy cerca del valor óptimo. La Configuración 3 es la única que muestra el mejor rendimiento del stack, no aparece el fenómeno de *air-starvation*, y la membrana no presenta problemas de sequedad ni de exceso de humedad.

Prestando atención a las termografías, se observa cómo la Configuración 1 señala claramente que el caudal de aire rodea el stack siguiendo caminos preferenciales, ya que los puntos más calientes aparecen en la esquina superior izquierda del stack. Con respecto a la diferencia entre el punto más frío y el más caliente para un valor máximo de corriente (50 A), se ha justificado que puede alcanzar hasta más de 13 °C de diferencia, respecto al valor de 73 °C, que es el valor que refleja el sensor de temperatura que ha integrado el fabricante en el stack. Por lo tanto, la distribución de la temperatura del stack en la Configuración 1 no es uniforme.

Acerca de las termografías de la Configuración 2, muestran cómo la distribución de la temperatura del stack tampoco es uniforme. En este caso, los puntos más calientes también aparecen en la parte superior izquierda del stack, muy similar a Configuración 1. Por otra parte, la diferencia entre el punto más frío y el punto más caliente en el valor máximo de corriente (50 A), es peor que en la primera configuración, ya que este valor aumenta hasta 18 °C tomando como referencia el valor que marca el sensor de temperatura que es 65 °C.

En la última configuración (la tercera), las imágenes termográficas señalan que la mejor distribución de la temperatura está alrededor de la zona del cátodo del stack. En este caso, la distribución de la temperatura es claramente homogénea en los dos casos (Configuración 3-Ensayo 1 y Configuración 3-Ensayo 2). La diferencia entre el punto más frío y el punto más caliente es de 1.4 °C, mientras que el valor que marca el sensor de temperatura en el stack es de 65 °C. Entonces, podemos concluir, que la mejor configuración es la Configuración 3 e incluye un ventilador con un control más complejo. Ésta garantiza un mejor suministro del aire para la alimentación y la refrigeración del stack, una distribución más homogénea de la temperatura y un mejor rendimiento del stack.

Una vez que se han discutido por separado las tres configuraciones propuestas, ahora vamos a comparar las variables definidas en el diseño del subsistema de oxigenación/refrigeración. Estas

variables son el caudal de aire necesario para la reacción de oxidación, el calor generado por el stack, el flujo de aire necesario para enfriar el stack y el punto de operación del ventilador.

Basándose en la Tabla 5.7, podemos ver que el aire necesario para la reacción de oxidación aumenta cuando la corriente aumenta, y es mucho menor que el caudal de aire necesario para enfriar el stack. En todos los casos se demuestra que el coeficiente de estequiometría de aire se mantiene dentro del rango recomendado por el fabricante ( $50 < \lambda < 200$ ). Además, podemos observar que la configuración menos eficiente (Configuración 1) es la que implica que haya una mayor producción de calor en el stack. De esta forma, la Configuración 2 y la 3 reducen gradualmente la generación de calor y por lo tanto, el aire que se necesita para refrigerar también disminuye.

Con respecto a la velocidad del ventilador, se ajusta según el algoritmo de control. El punto de funcionamiento del ventilador se puede conocer teniendo en cuenta la caída de presión que experimenta el aire que pasa a través del stack y el aire necesario para la refrigeración. Las Figuras 5.18 y 5.19 muestran el rango de funcionamiento del/de los ventilador/es, que en los tres casos, está dentro del área de funcionamiento nominal definido por el fabricante del ventilador.

Tabla 5. 7. Parámetros de análisis del subsistema de oxidante/refrigeración.

Configuración	Aire requerido $Air_{stack}$ (m <sup>3</sup> /h)	Calor Generado $Q_{stack\_heat}$ (W)	Volumen de aire necesario para refrigerar $\dot{V}_s$ · (m <sup>3</sup> /h) [λ]	Caída de Presión Total de aire $\Delta P_{total}$ (Pa)	Punto de operación del ventilador
1	10 A	0.79	132.73 [166.59]	44.43	OFF: 0 ON: 5500 rpm
	30 A	2.39	179.75 [75.19]	52.69	
	50 A	3.98	270.06 [67.78]	69.43	
2	10 A	0.79	112.72 [141.41]	41.40	0 – 5500 rpm De acuerdo con el algoritmo de control (Figura 5.10)
	30 A	2.39	177.04 [74.06]	52.22	
	50 A	3.98	215.33 [54.04]	59.58	
3	10 A	0.79	109.46 [137.38]	40.84	700 – 5500 rpm De acuerdo con el algoritmo de control (Figura 5.13)
	30 A	2.39	164.44 [68.79]	50.18	
	50 A	3.98	211.81 [53.16]	58.53	

Donde las ecuaciones que se expresan a continuación se han obtenido del manual del fabricante [193], [194]:

- $Air_{stack} = 0.000996 \cdot I_s \cdot n_{cell}$  es el caudal de aire requerido para la reacción de oxidación (m<sup>3</sup>/h).
- $Q_{stack\_heat} = n_{cell} \cdot (1.25 V - V_{cell}) \cdot I_s$  es el calor generado por el stack (W).
  - o  $n_{cell}$  = número de celdas que integran el stack (80).
  - o  $V_{cell} = V_{stack}/n_{cell}$  es la tensión de la celda (V).
  - o  $I_s$  = corriente suministrada por el stack (A).
- $\dot{V}_s = \frac{Q_{stack\_heat}}{(T_s - T_{amb}) \cdot C_p \cdot \rho_{air}}$  es el volumen de caudal de aire necesario para la refrigeración del stack (m<sup>3</sup>/h).
  - o  $T_s$  = temperatura de operación del stack (°C).
  - o  $T_{amb}$  = temperatura del ambiente (23 °C).
  - o  $C_p$  = capacidad calorífica del aire (1012 J/(Kg·K)).
  - o  $\rho_{air}$  = densidad del aire (1.29 Kg/m<sup>3</sup>).
- $\Delta P = \Delta P_s + \Delta P_{ducting}$  caída de presión total que experimenta el caudal de aire (Pa).
  - o  $\Delta P_s = \frac{0.0592 \cdot (T_s + 273)^{1.5}}{T_s + 393} \cdot \frac{\dot{V}_s}{(n_{cell} + 1)}$  caída de presión a través del stack (Pa), con  $\dot{V}_s$  expresado en l/min.

- $\Delta P_{ducting}$  caída de presión de las tuberías auxiliares (no más de 24 Pa).

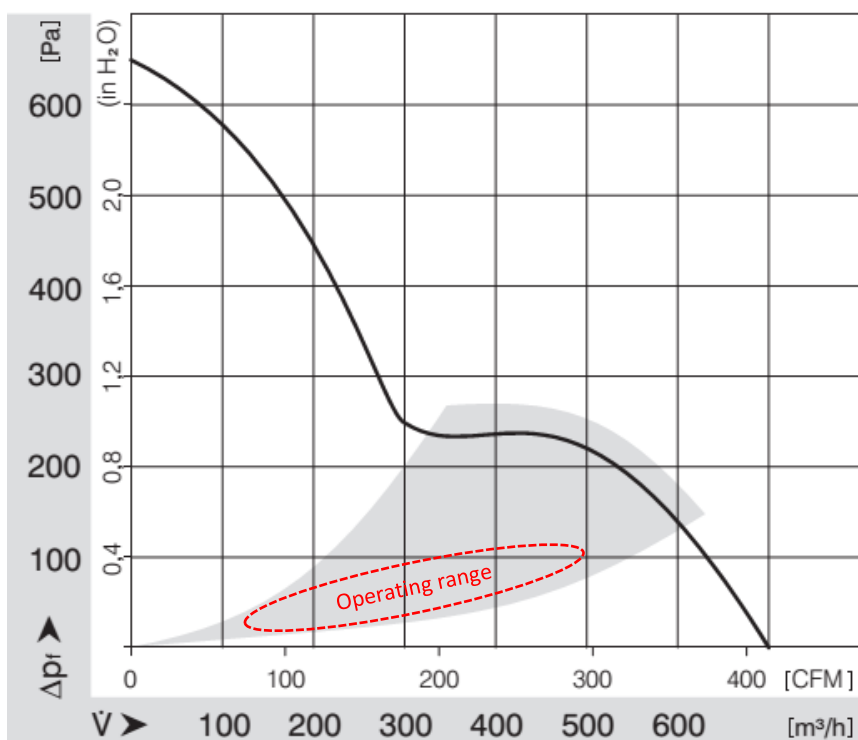


Figura 5. 18. Gráfico de caudal aire para el ventilador con modelo Embpast-6224TD (Configuración 1 y 2).

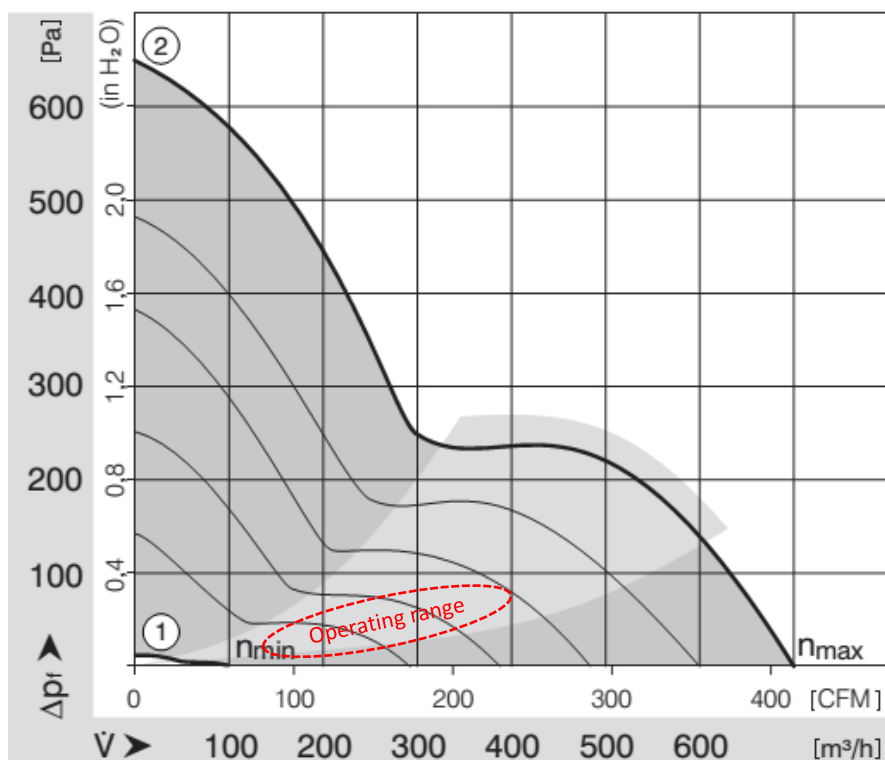
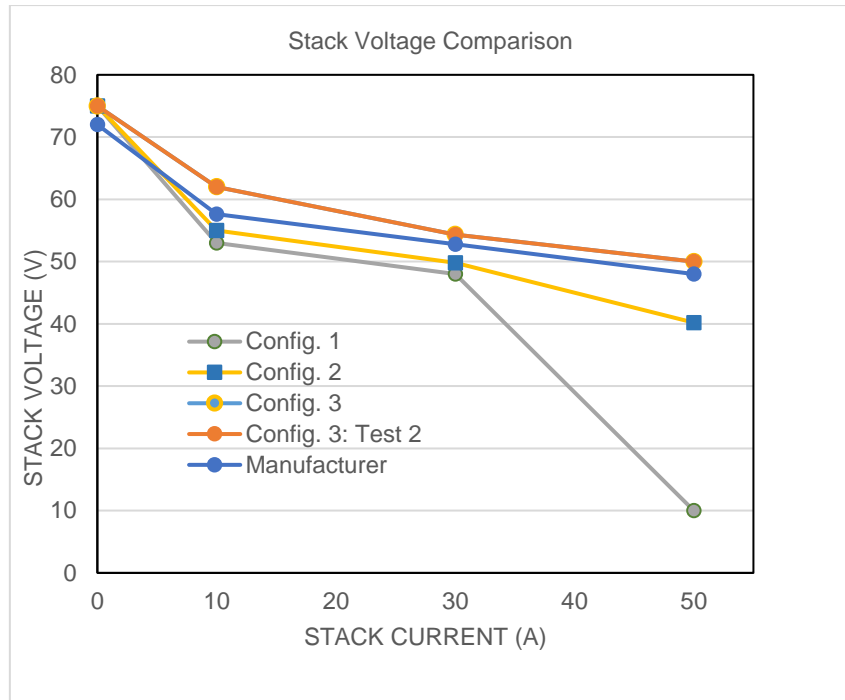
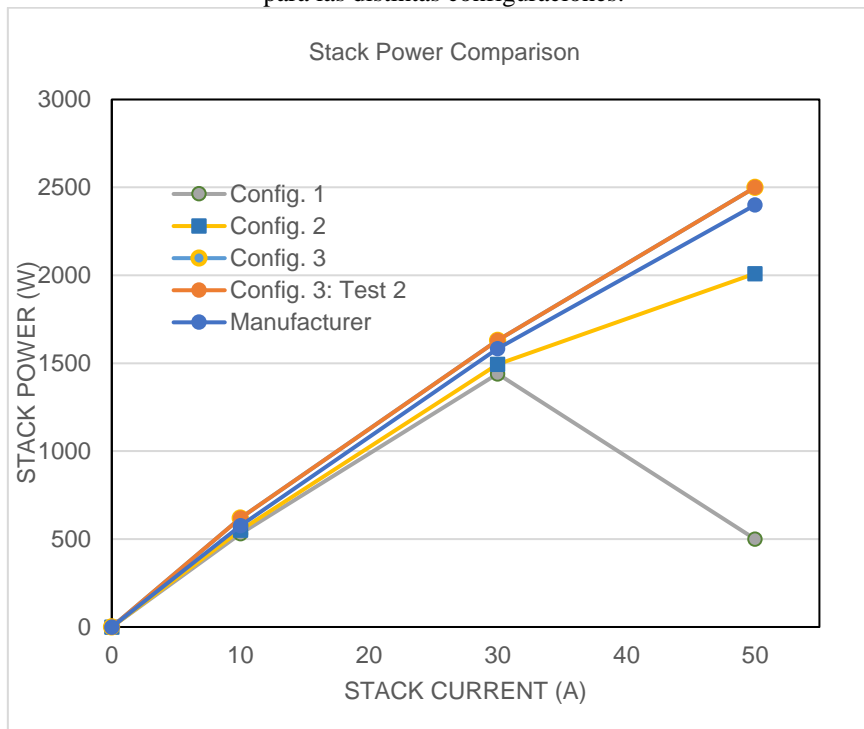


Figura 5. 19. Gráfico de caudal aire para ventilador modelo Embpast-6224TD (Configuración 3).

Antes de terminar, se van a comparar los resultados obtenidos de cada configuración con la configuración estándar recomendada por el fabricante. Además, la Figura 5.20 muestra la tensión del stack en cada caso, y de ahí, se puede deducir la configuración que permite obtener el mejor rendimiento del stack y que garantiza la mejor alimentación y refrigeración de este, que es la Configuración 3.



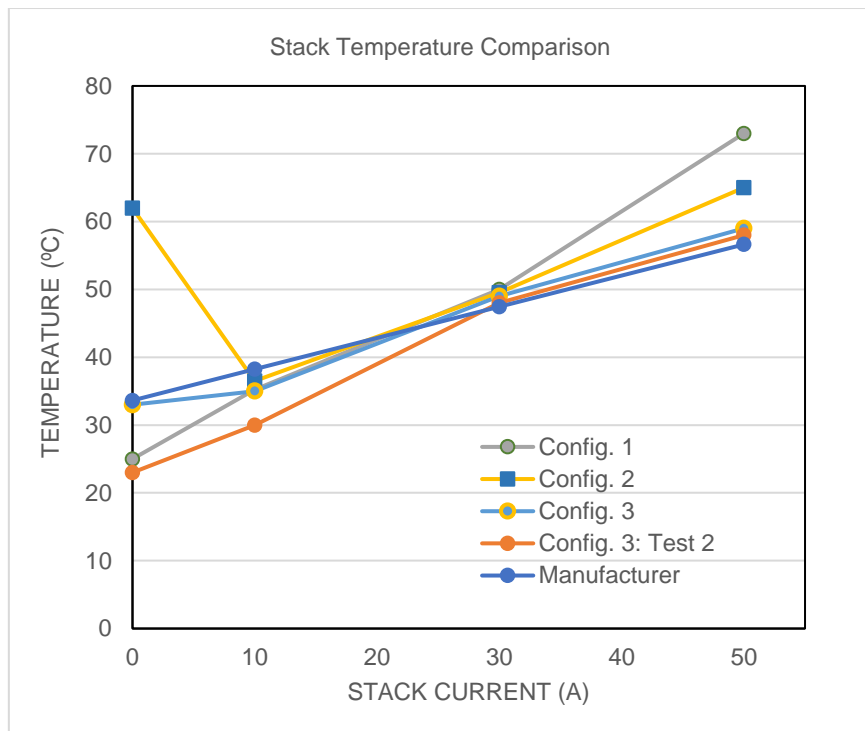
**Figura 5. 20.** Comparación de la curva de polarización ofrecida por el stack para las distintas configuraciones.



**Figura 5. 21.** Comparación de la potencia eléctrica generada por el stack para las distintas configuraciones.

La Figura 5.21 muestra que la Configuración 3 permite que se obtenga más potencia del stack que la potencia que se ha obtenido en la configuración estándar que ha sido propuesta por el fabricante.

Ahora vamos a continuar con la temperatura del stack. Como se observa en la Figura 5.22, las configuraciones en las que el stack se enfría correctamente, son las que presentan temperaturas más cercanas a la temperatura óptima y además, coinciden con las configuraciones que alcanzan una mayor potencia. Por tanto, un peor control de la temperatura implica un peor rendimiento del stack, y que el stack no se enfríe correctamente. Las configuraciones que son capaces de obtener una mayor cantidad de energía son las configuraciones en las que la temperatura del stack está muy cerca de la temperatura óptima. Como resultado, no controlar la temperatura del stack de una forma idónea implica un rendimiento deficiente del stack. La diferencia de temperatura que se aprecia al principio de cada ensayo es debida a que los ensayos se han empezado con condiciones iniciales de temperatura diferentes.



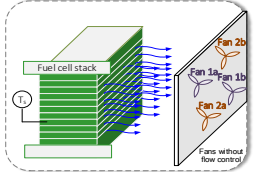
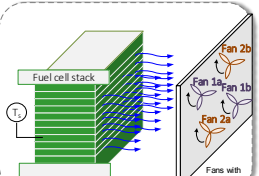
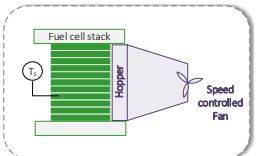
**Figura 5. 22.** Comparación de la temperatura del stack para las distintas configuraciones.

Finalmente, en la Tabla 5.8, se resumen las características principales de las configuraciones propuestas y de la configuración estándar propuesta por el fabricante, atendiendo a ciertos requisitos necesarios para lograr que el subsistema de oxigenación/refrigeración funcione correctamente. Las características principales son las siguientes:

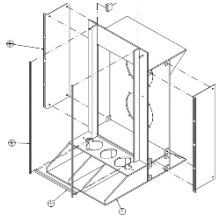
- Número de ventiladores que integran el subsistema.
- Tamaño del sistema.
- Peso total.
- Coste, calculado como coste unitario \* número de unidades.
- Consumo de energía auxiliar, calculado como consumo de energía unitaria \* número de unidades.
- Posibilidad de control del caudal de aire.
- Distribución de la temperatura de forma homogénea. Teniendo en cuenta que el stack tiene 80 celdas, la diferencia máxima entre el punto más caliente y el punto más frío para considerar la distribución de temperaturas como uniforme se fija en 2 °C. Esto se corresponde con un coeficiente de 0.025 °C/celda.
- Y finalmente, la eficiencia del sistema de la pila de combustible, calculada como “potencia eléctrica de salida/potencia asociada al hidrógeno consumido”.

En base a esto, la Tabla 5.8 ofrece una comparación de los requisitos que se alcanzan en cada configuración que se propone, dónde se puede apreciar que la Configuración 3 cumple con todos.

**Tabla 5. 8.** Resumen de los rendimientos obtenidos con los distintos subsistemas de oxigenación/refrigeración a partir de la configuración estándar propuesta por el fabricante.

Configuración	Estructura	Número de ventiladores	Tamaño (Ancho x Largo x Alto) (mm)	Peso (g)	Precio (€)	Consumo de potencia auxiliar (W)	Control del caudal de aire	Distribución de temperatura homogénea	Eficiencia de la AC-PEFC (Potencia eléctrica / Consumo de H <sub>2</sub> )
1	<p>Cuatro ventiladores sin control</p> 	4	400x200x600	3280	799.36	364.8	No	No	30%
2	<p>Cuatro ventiladores con control</p> 	4	400x200x600	3280	799.36	364.8	Sí	No	42%
3	<p>Un solo ventilador de velocidad controlable</p> 	1	350x250x440	820	199.84	91	Sí	Sí	50%

---

<b>Propuesta del fabricante</b>		2	400x200x600	410	399.7	182.4	No	No	45%
---------------------------------	---	---	-------------	-----	-------	-------	----	----	-----

## **5.6. Conclusiones y comentarios bibliográficos**

En este estudio experimental se proponen tres posibles configuraciones del subsistema oxigenación/refrigeración de una pila de combustible tipo AC-PEFC con objeto de mejorar su rendimiento y prestaciones. Contrariamente a lo que se puede pensar y en base a los resultados experimentales, en este trabajo se demuestra que el subsistema de oxigenación/refrigeración condiciona, en cierto modo, el funcionamiento del stack. Por tanto, es muy importante que se controle el coeficiente de estequiometría de aire entre los valores recomendados por el fabricante para evitar el deterioro del stack.

Este trabajo parte de seis premisas a cumplir en el diseño y fabricación del subsistema de oxigenación/refrigeración de una pila de combustible de tipo AC-PEFC: 1) enfriar el stack de una forma homogénea, 2) proporcionar el suficiente caudal de aire para controlar la temperatura de la pila de combustible cuando esté trabajando en todo su rango de operación y atendiendo a la temperatura del ambiente, 3) mantener el stack a la temperatura óptima, 4) reducir la potencia de consumo auxiliar, 5) hacerlo sin sobrepasar un cierto tamaño y por último, 6) hacerlo de forma rentable.

Para alcanzar las premisas propuestas, el trabajo presentado parte de una configuración basada en las recomendaciones del fabricante y a partir de ahí, trata de mejorar el control de la temperatura del stack, incluyendo algunos cambios en la configuración propuesta por el fabricante, para intentar mejorar la eficiencia del sistema.

Para llevar a cabo este estudio, se han diseñado, construido y analizado diferentes configuraciones para el subsistema de oxigenación/refrigeración, analizando las respuestas del sistema de pila de combustible. Las configuraciones propuestas se basan en la influencia que puedan tener los diferentes elementos que integran el subsistema de oxigenación/refrigeración (el número de ventiladores, la distancia entre el stack y el ventilador, el diseño del soporte, el adaptador del caudal, etc.). Se han analizado diferentes variables del sistema con las diferentes configuraciones que se han aplicado al subsistema de oxigenación/refrigeración. Este trabajo se ha completado, realizando el estudio de diferentes termografías a diferentes valores de corriente para estudiar la distribución de la temperatura en el área del cátodo del stack.

Se han realizado tres configuraciones: la primera de ellas tiene cuatro ventiladores trabajando de dos en dos sin control de caudal cubriendo la totalidad del área del cátodo, la segunda configuración tiene también cuatro ventiladores trabajando de dos en dos cubriendo la totalidad del área del cátodo, pero en este caso, tienen control de caudal, y la última configuración, tiene un solo ventilador con velocidad regulable. Las dos primeras tienen un soporte de policarbonato en forma rectangular que cubre el stack por completo, la tercera configuración tiene una tolva

tronco-cónica, que también cubre la totalidad del stack. Esta última tolva, tiene la ventaja, de que se adapta totalmente a la geometría del stack.

Con respecto a los resultados experimentales, podemos afirmar que con las dos primeras configuraciones propuestas, se distribuye el caudal de aire de una forma menos eficiente, ya que sigue caminos preferenciales, en vez de cruzar el stack para refrigerarlo en su totalidad, esto se debe al espacio que se deja entre el soporte de policarbonato y el stack.



# Chapter 6

## Conclusions and future developments



Universidad  
de Huelva





Keywords	Abstract
<p>Conclusions obtained from previous research works</p> <p>Future works</p> <p>MEA manufactured</p> <p>Low cost catalyst layer</p>	<p>The finish chapter completes the Thesis and contains two sections, the first discusses all the previous chapters, especially their conclusions, which have been obtained from investigation, and the second and last section includes the future research directions that have emerged over the course of this work. Once the studies of the whole manufacturing process of a fuel cell had been explained, this research led the Research Group TEP-192 in the fabrication of a MEA by hand, and used it to compare to other commercial devices used in the stack described in chapters 4 and 5. Also, in order to reduce costs associated with the normal platinum catalyst, small amounts of soybean was used in the ink preparation. The goal was to reduce the amount of catalyst used without penalizing the performance of the MEA.</p>

### 6.1. Conclusions

The last chapter concludes the Thesis and it is divided into two sections. The first section discusses all the conclusions derived from the research that has been done during the Thesis, and the second section collects the main contributions and future lines of work that are expected to emerge from this research work developed during this time.

The Thesis is characterized by three clearly differentiated parts: the first part, Chapter 2-*Introduction to Fuel Cells. Classification, Structure and Principles of Operation* and Chapter 3-*Review of manufacturing techniques for polymer membrane fuel cells* have a high theoretical component and Chapter 4-*Design of the BoP for air-cooled and low supply pressure PE stacks. Hydrogen subsystem* and Chapter 5-*Design of the BoP for air-cooled and low supply pressure PE stacks. Oxidant/Cooling Subsystem* have a distinct experimental character.

This Thesis has attempted to establish a methodology for PE fuel cells manufacturing, so it begins by making a review in which they are collected the guidelines to manufacture a stack, focusing mainly on the manufacturing procedures of the MEA and the bipolar plates because of their vital importance in the operation of the stack and their high contribution in the total cost of a fuel cell. Next, the Thesis tackles a study of the two main subsystems that make up the BoP, which are the fuel subsystem and the oxidant/cooling subsystem. The objective of these experimental studies is to better understand the issues that need to be considered when choosing the most suitable configuration, regarding the importance of each of them in the efficiency and operation in an AC-PEFC.

Then, Chapter 2 presents a necessary introduction in which the different technologies of fuel cells that appear in the literature are presented, highlighting their advantages and disadvantages, in addition to explaining in detail the operation of each of them. It is important to note that all of the fuel cell technologies presented have not had the same impact, and they are not used for the same types of applications. Therefore, this means that not all technologies have been developed similarly. Probably, technology that is attracting the most attention is PE fuel cells, due to its main advantages such as high power density, low operating temperature, low corrosion, silent operation mode, simplified design of the stack, relatively fast start up and shut down and, especially, the ability to emit zero emissions into the atmosphere [1], [180]–[182].

In addition, each of the main parts that make up a polymer electrolyte fuel cell are listed, which are: electrodes and membrane (MEA), gas diffusing layers (GDL), bipolar plates and terminal plates, highlighting the function that each part plays in the polymer electrolyte fuel cell. And finally, characterization of hydrogen fuel cells is explained, because comparing the efficiency of the different fuel cells with each other is useful.

The review chapter (Chapter 3), in which the guidelines for manufacturing a stack appears, focuses on the catalyst deposition methods, since the catalyst makes the cost of the MEA particularly high using a noble metal (platinum) as a catalyst. In a similar vein, manufacturing methods of bipolar plates are classified, also presenting the different materials available to manufacture them. In addition, both methods (catalyst deposition and bipolar plates manufacturing) have been presented in chronological order so as to organize them properly, and thus, be able to appreciate the different challenges addressed throughout history, about the methods used for the catalyst deposition and for the manufacturing of bipolar plates.

This chapter includes the classification of the different catalyst deposition methods and bipolar plate manufacturing methods that are carried out. Both classifications have been made in chronological order, according to how they have been appearing throughout the years in the scientific literature, in order to understand the challenges that have been addressed since their appearance, and then new developments, which have been made over time, are shown. Focusing on the catalyst deposition techniques and how the techniques try to reduce the amount of catalyst used and deposited, without worsening the performance of the MEA. However, trying to reduce the use of catalyst, the equipment operating costs increase significantly. Bipolar plates are manufactured with five types of materials mainly that are: (1) non-porous graphite BPs, (2) coated metallic BPs, (3) polymer-carbon composite BPs, (4) carbon-carbon BPs and (5) porous/foam metal BPs. A bipolar plate requires several characteristics in order to work properly so the most commonly used materials are graphite, metal and composite. Finally, as an added value, this review presents the state of the art of the processes involved in the manufacture and assembly of

---

a PEFC stack, and all this information is necessary to be able to manufacture our own PEFC, and from there, with next Chapters 4 and 5, a complete system of an AC-PEFC can be built.

Regarding the experimental part, before starting to design and decide which of the existing configurations are the most suitable for the fuel subsystem and for the oxidant/cooling subsystem, a scientific search has been carried out, above all, to discern where the implementations can start. In this scientific search, the conclusion is that few works are aimed at studying the different configurations of the different subsystems. Therefore, both works developed in this Thesis (Chapter 4 and Chapter 5) can be very useful when the BoP of an AC-PEFC needs to be implemented. These two contributions can help discern which of the available configurations are the best to implement the desired subsystem.

Chapter 4 has been devoted to the optimization of the fuel subsystem of a medium-power air-cooled PE fuel cell in DEA operation mode. In this part, an exhaustive experimental study was performed of six possible configurations for the fuel subsystem. According to the scientific literature, this part of the Balance of Plant has not received much interest because not too many works focused on the study of this subsystem have been found. Nevertheless, the experimental study carried out in this chapter shows that the configuration of the fuel subsystem has influence on the AC-PEFC operation and consequently on its performance. However, in spite the efforts to look for the key configuration, it has been demonstrated there is no concrete fuel subsystem configuration that can be marked as “the best”. Each configuration studied has its own advantages and drawbacks for an AC-PEFC in DEA operation mode.

Making a brief summary of the six different configurations studied, the main conclusion is that those configurations, in which the mass flow of hydrogen is restricted slightly below the hydrogen real flow, are non-viable configurations.

Among the viable configurations are those configurations that do not involve the restriction of the hydrogen mass flow and those in which the hydrogen pressure is controlled according to the connection mode “actuator + sensor”, following a feedback structure. And focusing on the latest configurations, when the hydrogen pressure is controlled in the fuel inlet line, the purge ratio follows the manufacturer's recommendations and the hydrogen consumption is optimized following the same load profile. On the other hand, in the case in which the hydrogen pressure is controlled in the hydrogen outlet line, the hydrogen purge is carried out whenever there are deviations in the measurement of the hydrogen pressure. Therefore, the flow of hydrogen consumed increases and the inert gases are not evacuated correctly as the manufacturer suggests.

Chapter 5 has been devoted to the optimization of the oxidant/cooling subsystem of a medium-power air-cooled PE fuel cell, based on the manufacturer's recommendations. In this section, the research performed shows that the oxidant/cooling subsystem also affects the

operation of the fuel cell since performance changes based on conditions. Therefore, the coefficient of air stoichiometry should be controlled within the values recommended by the manufacturer to avoid stack deterioration. As mentioned above, for the improvement of this subsystem, the experimental work departed from the configuration suggested by the manufacturer, and from there, the stack temperature control system is trying to improve the configuration proposed by the manufacturer including some changes in order to be able to improve the system efficiency. The proposed configurations study how the system can be affected by the different elements that make up the oxidant/cooling subsystem, such as: number of fans, distance between the stack and the fan, design of the support, flow adapter, etc. For each configuration (three different configurations) several variables like stack temperature, hydrogen inlet pressure, voltage and current values have been analyzed. Finally, experimental work has been completed by carrying out a study of different thermographies of the stack at different load current values in order to study the temperature distribution in the whole stack surface, and be able to compare the temperature distribution between the different configurations studied.

Between the configurations studied, the first of them consists of four fans covering the cathode area of the stack working two by two without flow control where the fans work in switch on/switch off mode. The second configuration also has four fans working two by two covering the entire cathode area, but in this case, they have flow control, and the fans are controlled based on the difference between the real stack temperature and the optimal temperature recommended by the manufacturer. In the last configuration studied, there is a single fan with controllable speed. This fan works with variable speed, following the proposed control law, with the purpose of maintaining the temperature of the stack within the range of operating temperatures suitable for it, apart from controlling the stoichiometric air ratio. The physical support for the configurations 1 and 2 is made of a rectangular polycarbonate enclosure that covers the whole stack completely. In the third configuration the rectangular polycarbonate enclosure is exchanged for a cone-shape hopper made of plastic-polycarbonate, which also covers the whole stack, but in this case it is fully adapted to the geometry of the stack. The three proposed configurations are tested under the same conditions and the same load profile. The objective of comparing proposed configurations is to verify the fulfilment of the six design challenges: 1) to cool the stack homogeneously, 2) to provide sufficient air flow range to control the AC-PEFC temperature under a range of power and room/coolant air temperature, 3) to place the stack at optimal temperature, 4) to reduce the auxiliary power consumption, 5) to do all this within a certain sized box and, 6) to do it cost effectively.

Taking into account the experimental results obtained, the first two proposed configurations distribute the air flow less efficiently, because in these configurations, the air follows preferential paths instead of crossing the stack to cool it. This problem is generated by the space between the

polycarbonate support and the stack. On the other hand, in the last configuration (cone-shape hopper), the problem of the preferential paths is solved, getting the air to cross the stack to cool it more efficiently than in the first two configurations at time that the oxygen supply to the stack is guaranteed.

## 6.2. Future Works

Arriving at the end of this Thesis and regarding the knowledge acquired by the doctoral student, there is a challenge that immediately emerge: to build a PE fuel cell. For this purpose, it is important to remember that the MEA and the BPs are the two most important elements in a fuel cell [55]–[58]. The MEA is essential for the electrochemical reactions to occur correctly, and the BPs are responsible for providing the reactant gases for the electrochemical reactions and for the correct distribution of the reactant gases, guaranteeing these gases arrive to the active parts of the catalyst correctly, which are deposited on the MEA. But at time that MEA and BP are two main elements in a fuel cell because they are also responsible for more than 80% of weight, volume and total cost of the fuel cell. Then, the new research line that is intended to start is the development of hand-made low-cost PE cells. In this section, the procedure carried out, to build a PE cell, is explained and its electrical performance, in comparison with commercial devices, is shown.

1. Material acquisition. For a MEA manufacturing, the necessary components are: gaskets that are made of reinforced silicone, a Nafion membrane of  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , a sheet of carbon paper to cut the ideal measures of the GDLs that are going to be used, and the necessary components that are used to make the catalyst ink (see step 2).
2. Preparation of the catalyst ink. Regarding the catalyst deposition techniques studied in Chapter 3, one of the simplest and cheapest is the spray deposition method [66], [71], [72], [98], [99], see Section 3.2.1. For that, a container with a diffuser is the only necessity. The elements needed to obtain the catalyst ink are: Pt supported on 70% carbon, a solution of Nafion at 5% and a solution of isopropanol/ $\text{H}_2\text{O}$  in a ratio of 2:1. To mix them, a magnetic stirrer fabricated by the research group was used. The preparation of the catalyst ink by stirring it with the magnetic stirrer lasts 1 hour until the catalyst ink is completely diluted and homogeneous, Figure 6.1. Additionally, the catalyst deposition, should be done in two ways: depositing the catalyst ink on the GDL which is made of carbon paper or carbon cloth, or on the proton exchange membrane. In this case, this step has been realized by depositing the catalyst ink on the GDL (by spraying technique, Figure 6.2), because the GDL retains the liquids better than the proton exchange membrane with hydrophobic nature. Moreover, manual manufacturing methods are suitable for catalyst loads  $> 0.5 \text{ mgPt/cm}^2$ , [72].

3. Catalytic coating. In this step, the catalyst coat prepared previously is joined to the Nafion NR212 membrane (with dimensions of 7 cm x 7 cm), Figure 6.3. The two GDLs made of carbon sheets with the catalyst ink on the surface are stuck to the Nafion membrane.
4. MEA pressing. In this case, two bipolar plates are reused from another fuel cell available in the laboratory, including screws with nuts at each corner of the bipolar plates, to ensure the proper pressure on the manufactured MEA. This fuel cell has been disassembled beforehand, as some MEAs did not work properly, and both the MEAs and their corresponding bipolar plates had been removed from the stack, with the aim that the stack would work without the defective MEAs. Using this pressure ensures that the GDLs will be properly stuck to the membrane, Figure 6.4.
5. MEA drying at high temperature. This step corresponds to the drying of the manufactured MEA. For this purpose, an oven available in the research group has been used. The GDL-Membrane assembly is dried at 100 °C and for 30 minutes, Figure 6.5.
6. Mea drying at environmental conditions. The last step consists of drying the MEA during 8 hours under environmental conditions without the need of using any type of thermal treatment, Figure 6.6.

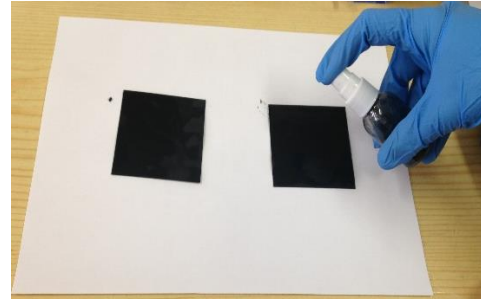
This procedure has been followed to manufacture two MEAS with two different catalyst loads of: 0.5 mgPt/cm<sup>2</sup> and 0.75 mgPt/cm<sup>2</sup>, and once the MEAs have been manufactured, their performances have been compared with a commercial MEAs. The experimental test has been carried out following the FCTESTnet test procedure for single cell and the IEC/TS 62282-7-1 technical specification of the IEC [196], Figure 6.7. The conditions used for the experimental test are shown in Table 6.1. Of course, the conditions of the tests must be the same so that the results can be comparable to each other.

**Table 6.1.** Conditions for the experimental tests.

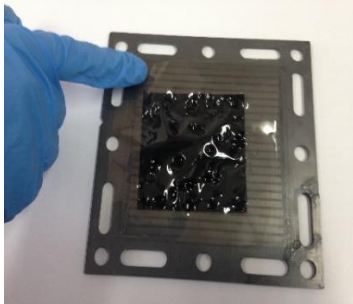
Anode and cathode temperature	55° C
Anode and cathode Humidity	100%
Reactant gases temperature	42° C
Anode and cathode flow	0.4 NL/min
Anode and cathode pressure	1 bar
Anode stoichiometric rate	1.5
Cathode stoichiometric rate	3.5



**Figure 6.1.** Catalyst prepared to be mixed by the magnetic stirrer.



**Figure 6 2.** Catalyst deposition by Spraying technique.



**Figure 6 3.** Catalytic coating of the membrane.



**Figure 6.4.** Pressing of the MEA.



**Figure 6.5.** GDL-Membrane drying into an oven.



**Figure 6.6.** MEA drying under atmospheric conditions.



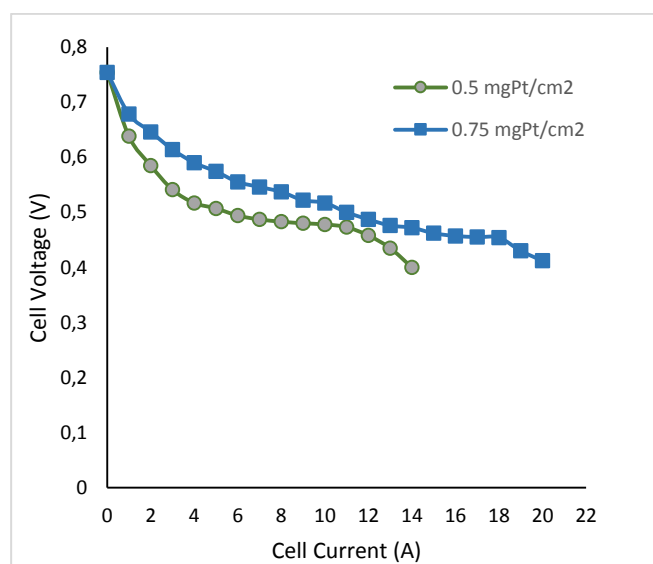
**Figure 6.7.** Test bench with the developed MEA.

The results obtained in the experimental test carried out for the low temperature membrane manufactured of 49 cm<sup>2</sup> of active area are shown in Figure 6.8. The MEA of 0.5 mgPt/cm<sup>2</sup> can

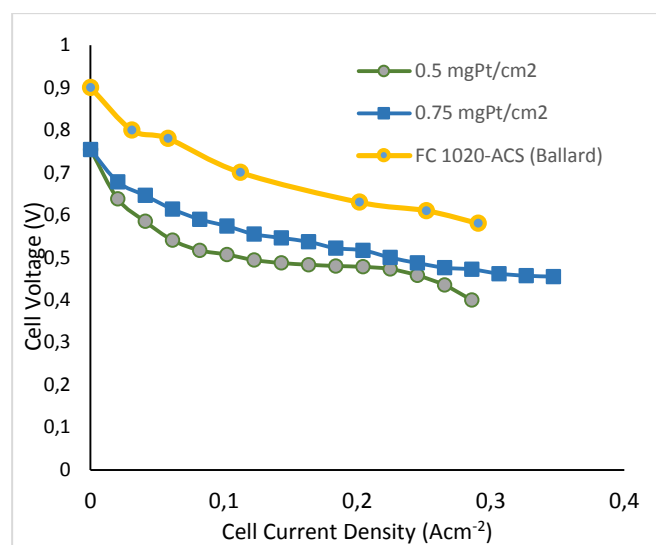
offer up to 5.775 W (15 A - 0.385 V), and a nominal current density of 0.306 A/cm<sup>2</sup>. On the other hand, the MEA of 0.75 mg Pt/cm<sup>2</sup> achieves up to 8.172 W (20 A - 0.412 V), and a nominal current density of 0.367 A/cm<sup>2</sup>.

The results obtained from the MEA that was manufactured can be compared with the polarization curve of the commercial MEA used in the FC1020-ACS fuel cell stack from Ballard, Figure 6.9. This commercial MEA has an active area of 31.8 cm x 8.3 cm (258.13 cm<sup>2</sup>) and a nominal current density of 0.290 A/cm<sup>2</sup> (75 A/258.13 cm<sup>2</sup>). The MEA developed with a catalyst load of 0.75 mg Pt/cm<sup>2</sup>-Pt, despite offering a slightly lower cell voltage, offered a current density higher than the commercial MEA. In addition, the approximate cost of the fabricated MEA is around 56 €. This price can be divided as follows: 16 € correspond to the GDL, 20 € correspond to the Nafion NR212 and 20 € correspond to the cost of the catalyst used. Therefore, as a conclusion, the proposed MEA offers good behavior at a fairly low cost.

Based on the experimental results, now the challenge would be to improve the performance of the MEAs manufactured including a small amount of seed such as soybean, with the aim of reducing the amount of Pt catalyst that is wasted, in order to reduce the price of the manufactured MEA. Some experimental tests have been carried out adding a small amount of soybean, but the experimental results do not add any improvement with respect to the membranes without adding any soybean seed. Therefore, it is necessary to continue making new experiments to achieve some more representative conclusions.



**Figure 6. 8.** Polarization curves obtained from the developed MEAs.



**Figure 6. 9.** Performance comparison of manufactured and commercial MEAs.



# Símbolos y abreviaturas



Universidad  
de Huelva



## Símbolos y abreviaturas

<b>Nomenclatura</b>	<b>Desarrollo</b>
AC	Air-cooled
AC-PEFC	Air-Cooled Polymer Electrolyte Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
BoP	Balance of Plant
BP	Bipolar Plate
CCM	Catalyst Coated Membrane
CCS	Catalyst Coated Substrate
CL	Catalyst Layer
CNC	Computer Numerical Control
C <sub>O2</sub>	Concentración de oxígeno
DEA	Dead End Anode
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EDM	Electrical Discharge Machining
FC	Fuel Cell
FTA	Flow Through Anode
GDE	Gas Diffusion Electrode
GDL	Gas Diffusion Layer
IBAD	Deposición asistida con doble haz de iones
I <sub>s</sub>	Intensidad de corriente del stack
IF	Factor de impacto
MEA	Membrane Electrode Assembly
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MW	Megavatios
PAFC	Acid Phosphoric Fuel Cell
PE	Polymer Electrolyte
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEM	Polymer Electrolyte Membrane
P <sub>H2</sub>	Presión de hidrógeno
Pd	Paladio
Pt	Platino
PVD	Physic Vapour Deposition
RES	Renewable Energy Sources
RH	Humedad relativa
R&D	Investigación y desarrollo
R&D&i	Investigación, desarrollo e innovación
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
T <sub>in</sub>	Sensor de temperatura de aire de entrada
TPB	Triple Phase Boundary
T <sub>s</sub>	Sensor de temperatura
V <sub>B</sub>	Tensión de la batería
V <sub>c</sub>	Tensión de las celdas
V <sub>s</sub>	Tensión del stack
λ	Estequiometria de aire



# References



Universidad  
de Huelva



## References

- [1] Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, *Fuel Cell Handbook*, Seventh. U.S: Department of Energy, 2004.
- [2] J. E. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, "Fuel cell systems explained," *New York Wiley*, vol. 2, 2003.
- [3] X. Yu, M. R. Starke, L. M. Tolbert, and B. Ozpineci, "Fuel cell power conditioning for electric power applications : a summary," *IET Electr. Power Appl.*, vol. 1, no. 5, pp. 643–656, 2007.
- [4] José Antonio Salva Aguirre, "Modelado y validación experimental de una monocelda y un stack de una pila de combustible tipo PEM," Escuela Técnica Superior de Ingenieros. Universidad de Sevilla., 2015.
- [5] Verónica Llerena Torrejón, "Mejora del proceso de fabricación de una pila de combustible alcalina (AFC): mediante la inserción del ión litio," Universidad de Cádiz, 2007.
- [6] P. Pérez Gallego, "Caracterización experimental de una pila de combustible con metanol directo," Escuela Politécnica Superior. Universidad Carlos III. Madrid., 2013.
- [7] M. . CALDERÓN, P. MESA, and J. LEONARDO DE, "Principios de funcionamiento y construcción de una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)," *Sci. Tech.*, vol. X, no. 25, pp. 125–130, 2004.
- [8] M. Aguado Alonso, B. Alzueta Ibañez, and R. Garde Aranguren, "Hidrógeno y pilas de combustible. Un uso energético eficiente en las viviendas.," 2012.
- [9] J. De Troya Calatayud, L. Carral Couce, J. Fraguera Formoso, and R. Villa Caro, "Análisis de las posibilidades de uso de las celulas de combustible en buques," Universidad de La Coruña.
- [10] J. M. Abraham *et al.*, *Didáctica de la Química y Vida Cotidiana*. 2003.
- [11] X. W. Yu and P. G. Pickup, "Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)," *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 124–132, 2008.
- [12] S. Uhm, Y. Kwon, S. T. Chung, and J. Lee, "Highly effective anode structure in a direct formic acid fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5162–5168, 2008.
- [13] K. Taneda and Y. Yamazaki, "Study of direct type ethanol fuel cells - Analysis of anode products and effect of acetaldehyde," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1627–1631, 2006.
- [14] G. Li and P. G. Pickup, "Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 256–263, 2006.
- [15] W. G. Coors, "Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane," *J. Power Sources*, vol. 118, no. 1–2, pp. 150–156, 2003.
- [16] Z. C. Shi, J. L. Luo, S. Y. Wang, A. R. Sanger, and K. T. Chuang, "Protonic membrane for fuel cell for co-generation of power and ethylene," *J. Power Sources*, vol. 176, no. 1, pp. 122–127, 2008.
- [17] C. Kim, K. J. Kim, and M. Y. Ha, "Investigation of the characteristics of a stacked direct borohydride fuel cell for portable applications," *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 114–121, 2008.
- [18] R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, P. Capron, and A. Martinent-Beaumont, "Study of fuel efficiency in a direct borohydride fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 176, no. 1, pp. 287–

- 292, 2008.
- [19] P. K. Das, X. Li, and Z.-S. Liu, "A three-dimensional agglomerate model for the cathode catalyst layer of PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 186–199, 2008.
- [20] K. Neyerlin, "Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. A1955–A1963, 2006.
- [21] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*, vol. 1. United States: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [22] M. Venkatraman, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, S. I. Moon, and C. W. Extrand, "Estimates of pressure gradients in PEMFC gas channels due to blockage by static liquid drops," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 13, pp. 5522–5528, 2009.
- [23] A. P. Manso, F. F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, and M. Garmendia Mujika, "Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15256–15287, 2012.
- [24] W.-F. Chen *et al.*, "Biomass-derived electrocatalytic composites for hydrogen evolution," *Energy Environ. Sci.*, no. 6, pp. 1818–1826, 2013.
- [25] A. Iranzo, "Desarrollo y validación experimental de un modelo computacional de pilas de combustible tipo PEM y su aplicación al análisis de monoceldas," 2010.
- [26] O. J. Murphy, A. Cisar, and E. Clarke, "Low-cost light weight high power density PEM fuel cell stack," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3829–3840, 1998.
- [27] M. A. R. Sadiq Al-Baghdadi, "Three-dimensional computational fluid dynamics model of a tubular-shaped PEM fuel cell," *Renew. Energy*, vol. 33, no. 6, pp. 1334–1345, 2008.
- [28] J. M. Sierra, S. J. Figueroa-Ramírez, S. E. Díaz, J. Vargas, and P. J. Sebastian, "Numerical evaluation of a PEM fuel cell with conventional flow fields adapted to tubular plates," *Int. J. Hydrogen Energy*, no. 0.
- [29] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, and S. G. Yan, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading," *J. Power Sources*, vol. 127, no. 1–2, pp. 162–171, 2004.
- [30] D. T. Song, Q. P. Wang, Z. S. Liu, T. Navessin, M. Eikerling, and S. Holdcroft, "Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode," *J. Power Sources*, vol. 126, no. 1–2, pp. 104–111, 2004.
- [31] J. M. Andújar, F. Segura, and M. J. Vasallo, "A suitable model plant for control of the set fuel cell-DC/DC converter," *Renew. Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 813–826, 2008.
- [32] F. Barbir, *PEM Fuel Cells. Theory and Practice*. ELSEVIER, 2005.
- [33] B. J. M. de Vries, D. P. Van Vuuren, and M. M. Hoogwijk, "Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach," *Energy Policy*, vol. 35, pp. 2590–2610, 2007.
- [34] P. Menanteau, D. Finon, and M. Lamy, "Prices versus quantities: choosing policies for promoting the development of renewable energy," vol. 31, no. 2003, pp. 799–812, 2010.
- [35] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524, 2011.
- [36] R. Kleijn and E. Van Der Voet, "Resource constraints in a hydrogen economy based on renewable energy sources: An exploration," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 9, pp. 2784–2795, 2010.
- [37] J. M. Carrasco *et al.*, "Power-Electronic Systems for the Grid Integration of Renewable Energy Sources: A Survey," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 53, no. 4, pp. 1002–1016, 2006.

- [38] T. R. Ralph, “Principles of Fuel Cells,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 50, no. 2, pp. 200–201, 2006.
- [39] J. C. Yang, Y. S. Park, S. H. Seo, H. J. Lee, and J. S. Noh, “Development of a 50 kW PAFC power generation system,” *J. Power Sources*, vol. 106, pp. 68–75, 2002.
- [40] J. A. Smith, M. H. Nehrir, V. Gerez, and S. R. Shaw, “A broad look at the workings, types, and applications of fuel cells,” *IEEE Power Eng. Soc. Summer Meet.*, vol. 1, pp. 70–75, 2002.
- [41] P. Tomczyk, “MCFC versus other fuel cells-Characteristics, technologies and prospects,” *J. Power Sources*, vol. 160, pp. 858–862, 2006.
- [42] V. Narayanan, R. Mahasalkar, P. Gadgil, K. Gokhale, M. Kothwal, and Snehal, “Wind Power Generation by Windmill,” *Two Days Natl. Semin. Altern. Energy Sources*, pp. 1–164, 2005.
- [43] S. Mollá and V. Compañ, “Polymer blends of SPEEK for DMFC application at intermediate temperatures,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 5121–5136, 2014.
- [44] P. P. Patel *et al.*, “High performance and durable nanostructured TiN supported Pt50–Ru50 anode catalyst for direct methanol fuel cell (DMFC),” *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 437–446, 2015.
- [45] Y. Devrim, H. Devrim, and I. Eroglu, “Development of 500 W PEM fuel cell stack for portable power generators,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 24, pp. 7707–7719, 2015.
- [46] V. Mehta and J. S. Cooper, “Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing,” *J. Power Sources*, vol. 114, pp. 32–53, 2003.
- [47] Q. Meyer *et al.*, “Optimisation of air cooled, open-cathode fuel cells: Current of lowest resistance and electro-thermal performance mapping,” *J. Power Sources*, vol. 291, pp. 261–269, 2015.
- [48] J. Zhang *et al.*, “High temperature PEM fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 160, pp. 872–891, 2006.
- [49] J. K. Kuo and C. K. Chen, “A novel Nylon-6-S316L fiber compound material for injection molded PEM fuel cell bipolar plates,” *J. Power Sources*, vol. 162, pp. 207–214, 2006.
- [50] R. Taherian, “A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection,” *J. Power Sources*, vol. 265, pp. 370–390, 2014.
- [51] L. R. Jordan, A. K. Shukla, T. Behrsing, N. R. Avery, B. C. Muddle, and M. Forsyth, “Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance,” *J. Power Sources*, vol. 86, pp. 250–254, 2000.
- [52] W. K. Lee, C. H. Ho, J. W. Van Zee, and M. Murthy, “Effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 84, pp. 45–51, 1999.
- [53] C. Siegel, “Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells,” *Energy*, vol. 33, pp. 1331–1352, 2008.
- [54] E. J. Carlson, P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, and Y. Yang, “Cost Analysis of PEM Fuel Cell Systems for Transportation,” *Natl. Renew. Energy Lab.*, no. December, p. NREL/SR-560-39104, 2005.
- [55] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, “Bipolar plates for PEM fuel cells: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1297–1302, 2005.
- [56] X. Li and I. Sabir, “Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs,” *Int.*

- J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 359–371, Mar. 2005.
- [57] F. Dunder, E. Dur, S. Mahabunphachai, and M. Koç, “Corrosion resistance characteristics of stamped and hydroformed proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates,” *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 3546–3552, 2010.
- [58] C. K. Jin and C. G. Kang, “Fabrication by vacuum die casting and simulation of aluminum bipolar plates with micro-channels on both sides for proton exchange membrane (PEM) fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1661–1676, 2012.
- [59] S. Park, J. W. Lee, and B. N. Popov, “A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5850–5865, 2012.
- [60] B. C. H. Steele and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 345–352, Nov. 2001.
- [61] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, “Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, no. MARCH 2005, pp. 9–35, 2005.
- [62] T. R. Ralph *et al.*, “Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells - Performance in single cells and Ballard stacks,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 11, pp. 3845–3857, 1997.
- [63] H. Su, T. Jao, O. Barron, B. G. Pollet, and S. Pasupathi, “Low platinum loading for high temperature proton exchange membrane fuel cell developed by ultrasonic spray coating technique,” *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 155–159, 2014.
- [64] T. C. Jao, G. B. Jung, S. T. Ke, P. H. Chi, and S. H. Chan, “Diagnosis of PTFE-Nafion MEA degradation modes by an accelerated degradation technique. , 35(14), 1274-1283.,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 35, no. 14, pp. 1274–1283, 2011.
- [65] B. D. James, J. M. Huya-Kouadio, C. Houchins, H. Cassidy, and D. A. DeSantis, “Mass production cost estimation of direct H<sub>2</sub> PEM fuel cell systems for automotive applications : 2011 Update,” *Strateg. Anal.*, no. September, 2012.
- [66] K. H. Kim *et al.*, “The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2119–2126, 2010.
- [67] B. Millington, V. Whipple, and B. G. Pollet, “A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8500–8508, 2011.
- [68] J. M. Andújar and F. Segura, “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, pp. 2309–2322, 2009.
- [69] S. S. Penner, “Assessment of research needs for advanced fuel-cells,” *Energy*, vol. 11, no. 1–2, pp. R3-229, 1986.
- [70] M. F. Weber, S. Mamiche-Afara, M. J. Dignam, L. Pataki, and R. D. Venter, “Sputtered fuel cell electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 6, pp. 1416–1419, 1987.
- [71] M. Prasanna, E. A. Cho, T. H. Lim, and I. H. Oh, “Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 5434–5441, 2008.
- [72] C. H. Hsu and C. C. Wan, “An innovative process for PEMFC electrodes using the expansion of Nafion film,” *J. Power Sources*, vol. 115, pp. 268–273, 2003.
- [73] M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, “Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers,” *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 3, pp. 355–363, 1995.

- [74] M. S. Wilson, "Membrane catalyst layer for fuel cells," 5,234,777, 1993.
- [75] R. N. Bonifácio, J. O. A. Paschoal, M. Linardi, and R. Cuenca, "Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 196, pp. 4680–4685, 2011.
- [76] W. Wang, S. Chen, J. Li, and W. Wang, "Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 13, pp. 4649–4658, 2015.
- [77] R. Kluczowski, M. Krauz, M. Kawalec, and J. P. Ouweltjes, "Near net shape manufacturing of planar anode supported solid oxide fuel cells by using ceramic injection molding and screen printing," *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 752–757, Dec. 2014.
- [78] C. Pijolat, *Printed Films*. Elsevier, 2012.
- [79] A. D. Taylor, E. Y. Kim, V. P. Humes, J. Kizuka, and L. T. Thompson, "Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 171, pp. 101–106, 2007.
- [80] M. S. Wilson and S. Gottesfeld, "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–7, 1992.
- [81] S. Jeon *et al.*, "Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 18, pp. 9678–9686, 2010.
- [82] X. Liang, G. Pan, L. Xu, and J. Wang, "A modified decal method for preparing the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells," *Fuel*, vol. 139, pp. 393–400, 2015.
- [83] Y. J. Yoon, T. H. Kim, S. U. Kim, D. M. Yu, and Y. T. Hong, "Low temperature decal transfer method for hydrocarbon membrane based membrane electrode assemblies in polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9800–9809, 2011.
- [84] C. A. Cavalca, J. H. Arps, and M. Murthy, "Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs and poison resistance," 6,300,000, 2001.
- [85] M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra, and M. A. Signore, "Sputter deposition of Pt nanoclusters and thin films on PEM fuel cell electrodes," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 1325–1329, 2005.
- [86] M. Cavarroc *et al.*, "Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 4, pp. 859–861, 2009.
- [87] S. K. Natarajan and J. Hamelin, "High-performance anode for polymer electrolyte membrane fuel cells by multiple-layer Pt sputter deposition," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 22, pp. 7574–7577, 2010.
- [88] I. S. Park, W. Li, and A. Manthiram, "Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 20, pp. 7078–7082, 2010.
- [89] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*, John Wiley & Sons, Inc, 1st ed. 2008.
- [90] E. Middelmann, "Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly," *Fuel Cells Bull.*, vol. 2002, no. 11, pp. 9–12, Nov. 2002.
- [91] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes," *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 2443–2449, 2010.

- [92] X. Wang, F. W. Richey, K. H. Wujcik, and Y. a. Elabd, "Ultra-low platinum loadings in polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes fabricated via simultaneous electrospinning/electrospraying method," *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 42–48, 2014.
- [93] M. S. Saha, A. F. Gullá, R. J. Allen, and S. Mukerjee, "High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition," *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 4680–4692, 2006.
- [94] J. H. Wee, K. Y. Lee, and S. H. Kim, "Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems," *J. Power Sources*, vol. 165, pp. 667–677, 2007.
- [95] S. Towne, V. Viswanathan, J. Holbery, and P. Rieke, "Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology," *J. Power Sources*, vol. 171, pp. 575–584, 2007.
- [96] Z. Wang and Y. Nagao, "Effects of Nafion impregnation using inkjet printing for membrane electrode assemblies in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 129, pp. 343–347, 2014.
- [97] T. H. Huang, H. L. Shen, T. C. Jao, F. B. Weng, and A. Su, "Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 13872–13879, 2012.
- [98] L. Sun, R. Ran, G. Wang, and Z. Shao, "Fabrication and performance test of a catalyst-coated membrane from direct spray deposition," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 960–965, 2008.
- [99] A. Strong, C. Thornberry, S. Beattie, R. Chen, and S. R. Coles, "Depositing Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 12, no. 6, 2015.
- [100] "Insights into potential substitutes for costly platinum in fuel cell catalysts," 2016. [Online]. Available: <http://phys.org/news/2015-04-insights-potential-substitutes-costly-platinum.html>. [Accessed: 12-Oct-2016].
- [101] N. Ramaswamy *et al.*, "Enhanced activity and interfacial durability study of ultra low Pt based electrocatalysts prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) method," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 2009, pp. 6756–6766, 2009.
- [102] "Fuel Cell Catalyst Coatings Using Ultrasonic Spray," 2016. [Online]. Available: <http://www.sono-tek.com/fuel-cell-catalyst-coating-overview/>. [Accessed: 10-Sep-2016].
- [103] R. A. Antunes, M. C. L. Oliveira, G. Ett, and V. Ett, "Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 3632–3647, 2010.
- [104] J. C. Hung, D. H. Chang, and Y. Chuang, "The fabrication of high-aspect-ratio micro-flow channels on metallic bipolar plates using die-sinking micro-electrical discharge machining," *J. Power Sources*, vol. 198, pp. 158–163, 2012.
- [105] A. Müller, P. Kauranen, A. Von Ganski, and B. Hell, "Injection moulding of graphite composite bipolar plates," *J. Power Sources*, vol. 154, pp. 467–471, 2006.
- [106] E. J. Carlson, P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, and Y. Yang, "Cost analyses of fuel cell systems for transportation, .," *Rep. to Dep. Energy*, p. Ref. No. DESC02-98EE50526., 2001.
- [107] B. Jiang, N. Stübler, W. Wu, Q. Li, G. Ziegmann, and D. Meiners, "Manufacturing and characterization of bipolar fuel cell plate with textile reinforced polymer composites," *Mater. Des.*, vol. 65, pp. 1011–1020, 2015.
- [108] B. Koraishy, J. Meyers, and K. Wood, "Manufacturing of membrane electrode assemblies for fuel cells," *Researchgate.Net*, pp. 1–13, 2010.

- [109] B. D. Cunningham and D. G. Baird, "Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer," *J. Power Sources*, vol. 168, pp. 418–425, 2007.
- [110] B. D. Cunningham, J. Huang, and D. G. Baird, "Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a thermoplastic laminate skin layer," *J. Power Sources*, 2006.
- [111] P. J. Hamilton and B. G. Polle, "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Flow Field Plate: Design, Materials and Characterisation," *Fuel cells*, vol. 10, no. 4, pp. 489–509, 2010.
- [112] J. P. Owejan, T. A. Trabold, D. L. Jacobson, M. Arif, and S. G. Kandlikar, "Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4489–4502, 2007.
- [113] Y. Liu and L. Hua, "Fabrication of metallic bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells by rubber pad forming," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3529–3535, 2010.
- [114] W. Yuan, Y. Tang, X. Yang, and Z. Wan, "Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells - A review," *Appl. Energy*, vol. 94, pp. 309–329, 2012.
- [115] A. Kumar and R. G. Reddy, "Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell with metal foam in the flow-field of the bipolar/end plates," *J. Power Sources*, vol. 114, no. 1, pp. 54–62, 2003.
- [116] A. Kumar and R. G. Reddy, "Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 129, no. 1 SPEC. ISS., pp. 62–67, 2004.
- [117] M. Koç and S. Mahabunphachai, "Feasibility investigations on a novel micro-manufacturing process for fabrication of fuel cell bipolar plates: Internal pressure-assisted embossing of micro-channels with in-die mechanical bonding," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 725–733, Oct. 2007.
- [118] A. M. Parvanian and M. Panjepour, "Mechanical behavior improvement of open-pore copper foams synthesized through space holder technique," *Mater. Des.*, vol. 49, pp. 834–841, 2013.
- [119] J. Banhart, "Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 559–632, 2001.
- [120] M. Kim, J. Choe, J. W. Lim, and D. G. Lee, "Manufacturing of the carbon/phenol composite bipolar plates for PEMFC with continuous hot rolling process," *Compos. Struct.*, vol. 132, pp. 1122–1128, 2015.
- [121] A. Grehier and J. Cheron, "Fuel cells," 4 037 023, 1977.
- [122] X. Li and A. M. Bassiuny, "Transient dynamical analysis of strain signals in sheet metal stamping processes," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 48, pp. 576–588, 2008.
- [123] C. K. Jin, J. Y. Koo, and C. G. Kang, "Fabrication of stainless steel bipolar plates for fuel cells using dynamic loads for the stamping process and performance evaluation of a single cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 36, pp. 21461–21469, 2014.
- [124] S. I. Heo, K. S. Oh, J. C. Yun, S. H. Jung, Y. C. Yang, and K. S. Han, "Development of preform moulding technique using expanded graphite for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates," *J. Power Sources*, vol. 171, pp. 396–403, 2007.
- [125] D. K. Fleming and F. B. Leitz, "Bipolar collector plates," 3 589 942, 1971.
- [126] C. Turan, O. N. Cora, and M. Koç, "Effect of manufacturing processes on contact resistance characteristics of metallic bipolar plates in PEM fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12370–12380, 2011.

- [127] Q. Hu, D. Zhang, H. Fu, and K. Huang, "Investigation of stamping process of metallic bipolar plates in PEM fuel cell - Numerical simulation and experiments," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13770–13776, 2014.
- [128] A. Aginagalde, A. Orus, J. A. Esnaola, I. Torca, L. Galdos, and C. García, "Warm hydroforming of lightweight metal sheets," *AIP Conf. Proc.*, vol. 908, no. July 2015, pp. 1175–1180, 2007.
- [129] J. C. Hung and C. C. Lin, "Fabrication of micro-flow channels for metallic bipolar plates by a high-pressure hydroforming apparatus," *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 179–184, 2012.
- [130] N. E. Borup, R. L., Vanderborgh, *Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications. In MRS Proceedings.*, vol. 393. 1995.
- [131] A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, and C. Kreuz, "Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1–2, pp. 35–40, 2004.
- [132] S. Takahashi, "Method of manufacturing carbon fibre-reinforced carbon elongated structural components," 5 112 442, 1992.
- [133] J. T. Burke, "Investment casting technique for the formation of metal matrix composite bodies and products produced thereby (30 March 1993) An investment shell," 5 197 528, 1993.
- [134] C. Lim and A. Clegg, "The production and evaluation of metal-matrix composite castings produced by a pressure-assisted investment casting process.," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 13–18, 1997.
- [135] J. C. Hung, T. C. Yang, and K. C. Li, "Studies on the fabrication of metallic bipolar plates - Using micro electrical discharge machining milling," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2070–2074, 2011.
- [136] S. J. Lee, Y. P. Chen, and C. H. Huang, "Electroforming of metallic bipolar plates with micro-featured flow field," *J. Power Sources*, vol. 145, no. 2, pp. 369–375, 2005.
- [137] S. J. Lee, C. Y. Lee, K. T. Yang, F. H. Kuan, and P. H. Lai, "Simulation and fabrication of micro-scaled flow channels for metallic bipolar plates by the electrochemical micro-machining process," *J. Power Sources*, vol. 185, pp. 1115–1121, 2008.
- [138] Y. M. Lee, S. J. Lee, C. Y. Lee, and D. Y. Chang, "The multiphysics analysis of the metallic bipolar plate by the electrochemical micro-machining fabrication process," *J. Power Sources*, vol. 193, pp. 227–232, 2009.
- [139] D. Landolt, P. F. Chauvy, and O. Zinger, "Electrochemical micromachining, polishing and surface structuring of metals: Fundamental aspects and new developments," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. SEPTEMBER 2003, pp. 3185–3201, 2003.
- [140] C. K. Jin and C. G. Kang, "Fabrication process analysis and experimental verification for aluminum bipolar plates in fuel cells by vacuum die-casting," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8241–8249, 2011.
- [141] X. Wang, Y. Zhu, C. Shen, Y. Zhou, X. Wu, and L. Liu, "A novel assembly method using multi-layer bonding technique for micro direct methanol fuel cells and their stack," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 188, pp. 246–254, 2012.
- [142] P. Lin, P. Zhou, and C. W. Wu, "A high efficient assembly technique for large proton exchange membrane fuel cell stacks: Part II. Applications," *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 1383–1392, 2010.
- [143] D. Qiu, P. Yi, L. Peng, and X. Lai, "Assembly design of proton exchange membrane fuel cell stack with stamped metallic bipolar plates," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 35, pp. 11559–11568, 2015.

- [144] X. Wang, Y. Song, and B. Zhang, "Experimental study on clamping pressure distribution in PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 305–309, 2008.
- [145] I. Nitta, "Inhomogeneous Compression of PEMFC Gas Diffusion Layers," Helsinki University of Technology Faculty, 2008.
- [146] I. Taymaz and M. Benli, "Numerical study of assembly pressure effect on the performance of proton exchange membrane fuel cell," *Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2134–2140, 2010.
- [147] L. Zhang, Y. Liu, H. Song, S. Wang, Y. Zhou, and S. J. Hu, "Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 1165–1171, 2006.
- [148] J. Mehta, V. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," *J. Power Sources*, vol. 114, pp. 32–53, 2003.
- [149] N. Sammes, "Fuel cell technology: reaching towards commercialization," *Springer Sci. Bus. Media.*, 2006.
- [150] B. S. M. Faghri, "Transport phenomena in fuel cells," *WIT Press*, vol. 19, 2005.
- [151] S. Varigonda and M. Kamat, "Control of stationary and transportation fuel cell systems: Progress and opportunities," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 10–12, pp. 1735–1748, Sep. 2006.
- [152] M. J. Vasallo, J. M. Bravo, and J. M. Andújar, "Optimal sizing for UPS systems based on batteries and/or fuel cell," *Appl. Energy*, vol. 105, pp. 170–181, 2013.
- [153] F. Segura, E. Durán, and J. M. Andújar, "Design, building and testing of a stand alone fuel cell hybrid system," *J. Power Sources*, vol. 193, pp. 276–284, 2009.
- [154] E. Özgirgin, Y. Devrim, and A. Albostan, "Modeling and simulation of a hybrid photovoltaic (PV) module-electrolyzer-PEM fuel cell system for micro-cogeneration applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. October, pp. 15336–15342, 2015.
- [155] H. Q. Nguyen, A. M. Aris, and B. Shabani, "PEM fuel cell heat recovery for preheating inlet air in standalone solar-hydrogen systems for telecommunication applications: An exergy analysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. October, pp. 2987–3003, 2016.
- [156] J. X. Lui, S. Laghrouche, F.-S. Ahmed, and M. Wack, "PEM fuel cell air-feed system observer design for automotive applications: An adaptive numerical differentiation approach," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 17210–17221, 2014.
- [157] G. Zhang and S. G. Kandlikar, "A critical review of cooling techniques in proton exchange membrane fuel cell stacks," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2412–2429, 2012.
- [158] Y.-X. Wang, D.-J. Xuan, and Y.-B. Kim, "Design and experimental implementation of time delay control for air supply in a polymer electrolyte membrane fuel cell system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 30, pp. 13381–13392, Oct. 2013.
- [159] M. Cordner *et al.*, "Designing, building, testing and racing a low-cost fuel cell range extender for a motorsport application," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 23, pp. 7838–7848, 2010.
- [160] J. W. Ahn and S. Y. Choe, "Coolant controls of a PEM fuel cell system," *J. Power Sources*, vol. 179, pp. 252–264, 2008.
- [161] H. S. Han, C. Cho, S. Y. Kim, and J. M. Hyun, "Performance evaluation of a polymer electrolyte membrane fuel cell system for powering portable freezer," *Appl. Energy*, vol. 105, pp. 125–137, 2013.
- [162] F. Segura and J. M. Andújar, "Step by step development of a real fuel cell system. Design, implementation, control and monitoring," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5496–5508, 2015.

- [163] F. Philipps, G. Simons, and K. Schiefer, "Dynamic investigation of PEFC stacks in interaction with the air supply system," *J. Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 412–419, Mar. 2006.
- [164] Y.-B. Kim, "Improving dynamic performance of proton-exchange membrane fuel cell system using time delay control," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6329–6341, 2010.
- [165] O. Himanen, T. Hottinen, and S. Tuurala, "Operation of a planar free-breathing PEMFC in a dead-end mode," *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 891–894, 2007.
- [166] R. Eckl, W. Zehner, C. Leu, and U. Wagner, "Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack," *J. Power Sources*, vol. 138, pp. 137–144, 2004.
- [167] A. J. del Real, A. Arce, and C. Bordons, "Development and experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model," *J. Power Sources*, vol. 173, pp. 310–324, 2007.
- [168] J. J. Hwang and M. L. Zou, "Development of a proton exchange membrane fuel cell cogeneration system," *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 2579–2585, 2010.
- [169] M. Gerbec, V. Jovan, and J. Petrovčič, "Operational and safety analyses of a commercial PEMFC system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 4147–4160, 2008.
- [170] U. Soupremanien, S. Le Person, M. Favre-Marinet, and Y. Bultel, "Tools for designing the cooling system of a proton exchange membrane fuel cell," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 40, pp. 161–173, 2012.
- [171] J. Marcinkoski, B. D. James, J. a. Kalinoski, W. Podolski, T. Benjamin, and J. Kopasz, "Manufacturing process assumptions used in fuel cell system cost analyses," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5282–5292, 2011.
- [172] Y. Na *et al.*, "Stable operation of air-blowing direct methanol fuel cell stacks through uniform oxidant supply by varying fluid flow fixtures and developing the flow sensor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 15, pp. 9205–9215.
- [173] B. J. Kim and M. S. Kim, "Studies on the cathode humidification by exhaust gas recirculation for PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 5, pp. 4290–4299, 2012.
- [174] M. Hinaje, S. Rael, J.-P. Caron, and B. Davat, "An innovating application of PEM fuel cell: Current source controlled by hydrogen supply," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12481–12488, 2012.
- [175] P. Rodatz, A. Tsukada, M. Mladek, and L. Guzzella, "Efficiency improvements by pulsed hydrogen supply in PEM fuel cell systems," in *World Congress*, 2002, vol. 15, no. 1, p. 1509.
- [176] J. Chen, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, and J. R. Waldecker, "Optimization of purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 5092–5105, Apr. 2013.
- [177] *Fuel Cell Stack Product Manual and Integration Guide*. 2011.
- [178] L. Antoni, *FCTESTNET / FCTESQA PEFC power stack performance testing procedure I . Polarisation curve test method*. 2009.
- [179] J. Hou, "A study on polarization hysteresis in PEM fuel cells by galvanostatic step sweep," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7199–7206, 2011.
- [180] F. Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice*. New York: Elsevier Academic Press, 2012.
- [181] U. Kunze, J., Paschos, O., Stimming, *Fuel Cell Comparison to Alternate Technologies, in Fuel Cells*. Springer, 2013.

- [182] M. Andersson, S. B. Beale, M. Espinoza, Z. Wu, and W. Lehnert, "A review of cell-scale multiphase flow modeling, including water management, in polymer electrolyte fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 180, pp. 757–778, 2016.
- [183] D. Guida and M. Minutillo, "Design methodology for a PEM fuel cell power system in a more electrical aircraft," *Appl. Energy*, Nov. 2016.
- [184] S. Cordiner *et al.*, "Fuel cell based Hybrid Renewable Energy Systems for off-grid telecom stations: Data analysis from on field demonstration tests," *Appl. Energy*, p. , 2016.
- [185] J. J. B. M. J. Vasallo, J. M. Andújar, C. García, "A methodology for sizing backup fuel-cell/battery hybrid power systems.," *Ind. Electron. IEEE Trans.*, vol. 57, no. 6, pp. 1964–1975, 2010.
- [186] F. Segura and J. M. Andújar, "Power management based on sliding control applied to fuel cell systems: A further step towards the hybrid control concept," *Appl. Energy*, vol. 99, pp. 213–225, 2012.
- [187] A. Gomez, A. Raj, A. P. Sasmito, and T. Shamim, "Effect of operating parameters on the transient performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with a dead-end anode," *Appl. Energy*, vol. 130, pp. 692–701, Oct. 2014.
- [188] A. P. Sasmito, E. Birgersson, K. W. Lum, and a. S. Mujumdar, "Fan selection and stack design for open-cathode polymer electrolyte fuel cell stacks," *Renew. Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 325–332, 2012.
- [189] H.-W. Wu, "A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 165, pp. 81–106, Mar. 2016.
- [190] R. C. Samsun, J. Pasel, H. Janßen, W. Lehnert, R. Peters, and D. Stolten, "Design and test of a 5 kWe high-temperature polymer electrolyte fuel cell system operated with diesel and kerosene," *Appl. Energy*, vol. 114, pp. 238–249, 2014.
- [191] Q. Meyer *et al.*, "System-level electro-thermal optimisation of air-cooled open-cathode polymer electrolyte fuel cells: Air blower parasitic load and schemes for dynamic operation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 46, pp. 16760–16766, 2015.
- [192] Q. Wu *et al.*, "Performance evaluation of an air-breathing high-temperature proton exchange membrane fuel cell," *Appl. Energy*, vol. 160, pp. 146–152, 2015.
- [193] *FCgen*® -1020ACS / *FCvelocity*® -1020ACS Fuel Cell Stack. *Product Manual and Integration Guide*. 2010.
- [194] *Ballard Putting fuel cells to work FCgen*® -1020ACS Fuel Cell Stack *FCvelocity*® -1020ACS Fuel Cell Stack *Product Manual and Integration Guide*. 2014.
- [195] Ebmpapst, *Product Data Sheet DV6224 TDA*. 2012.
- [196] FCTestQA., *Testing the voltage and power as function of current density. Polarisation curve for single cell. In: Fuel cell testing and standarization network TM PEFC SC 5-2: testing the voltage and power as function of current density polarisation curve for sigle ce*. 2010.



# Compendio de Artículos



Universidad  
de Huelva



## Compendio de artículos

Los artículos publicados, que forman parte del apartado " Compendio de artículos", han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a derechos de autor. En sustitución de los artículos ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista, si lo tuviera, y resumen.

- Heras Jiménez, A., Vivas, F.J., Segura Manzano, F., Andújar Márquez, J.M. (2018): "From the cell to the stack. A chronological walk through the techniques to manufacture the PEFCs core". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96, 29–45. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.036>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.036>

### RESUMEN:

In the recent decades, researchers have been focussing more and more on renewable energy because of the known climate crisis that will occur in the near future. One possible solution is the use of fuel cells that generate clean energy. Regarding fuel cell technologies, polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) are widely used for portable, stationary or automotive applications as well as backup systems for emergency situations. To build a full PEFC stack, a single cell is used, which is then stacked with more similar cells (the number of cells depends on the electrical power required) and are then integrated into the final product. In a cell, there are two parts that deserve special attention: membrane electrode assembly (MEA) and bipolar plates (BPs). This paper is dedicated to carry out detailed review of processes involved in these two parts, describing the catalyst deposition techniques and BPs manufacturing methods. Finally, a discussion of how to assemble the cells to build a stack of suitable power is included. The review shows the different techniques in chronological order to be able to understand where the fuel cells technology started, and all of the new developments that have been made overtime. Each of the techniques has been studied separately in order to provide a comprehensive analysis of the various possible methods found in the scientific literature. After a description and analysis of each technique, a comparative evaluation has been carried out to highlight the most important characteristics of each technique. The review also shows that for fuel cells manufacturing technology to achieve good rates of accuracy, mass production and homogeneity, research should be aimed at achieving less restrictive manufacturing and environmental conditions, and equipment is required with lower costs.

- Heras Jiménez, A., Vivas, F.J., Segura Manzano, F., Andújar Márquez, J.M.: “How the BoP configuration affects the performance in an air-cooled polymer electrolyte fuel cell. Keys to design the best configuration”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(17), 12841–12855. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.051>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.051>

**RESUMEN:**

Air Cooled Polymer Electrolyte fuel cells (AC-PEFC) are recently receiving especial attention because they offer the possibility to integrate the oxidant and cooling subsystems in just one. This feature reduces not only the fuel cell weight, volume and cost but also the control complexity. In these fuel cells, the Oxidant/Cooling subsystem along with three others (*Fuel*, *Electrical* and *Control*) make up the Balance of Plant (BoP), which together with the stack comprise the full fuel cell. It is common to find works focused on analysing the influence of the Oxidant/Cooling subsystem on the fuel cell. Nevertheless, studies in which the Fuel subsystem (it is responsible for providing the hydrogen for its reduction–oxidation reaction with oxygen to form water) is investigated are hard to find on the scientific literature. It seems like the Fuel subsystem configuration would not have influence over the whole system performance. Contrary to what one might think, and in basis on experimental results, this paper shows how the fuel cell performance is conditioned by the Fuel subsystem configuration. The aim of this paper is to present a comprehensive experimental study of an AC-PEFC paying particular attention, so unexplored so far, to Fuel subsystem configuration, giving the keys for the most suitable BoP configuration which guarantees the best performance, with the easiest BoP design and the lowest complexity.

- Heras Jiménez, A., Vivas, F.J., Segura Manzano, F., Redondo, M.J., Andújar Márquez, J.M.: “Air-cooled fuel cells: Keys to design and build the oxidant/cooling system”. *Renewable Energy*, 125, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.077>

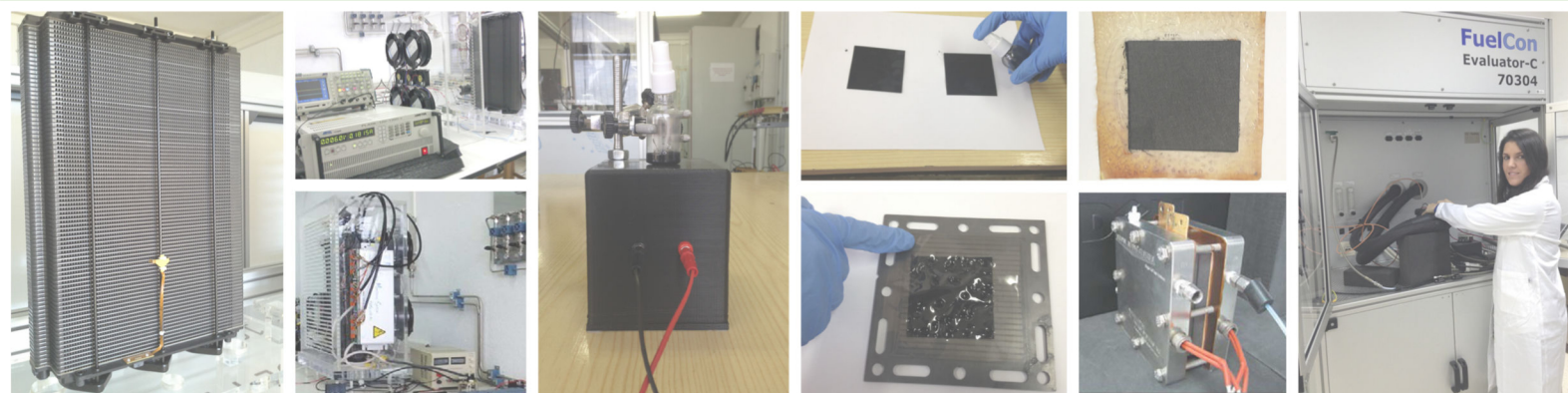
Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.077>

**RESUMEN:**

In the field of energy, hydrogen as an energetic vector is becoming increasingly important. Specifically, fuel cells powered by hydrogen are becoming an alternative in automotive and other fields because of their ability to produce electricity without any pollution. Therefore, at this time there is a very active research field. A fuel cell can be described as a scale down industrial plant that consists of different subsystems whose purpose is to make the stack works properly. Air Cooled Polymer Electrolyte Fuel Cells (AC-PEFC) are receiving special attention due to their potential to integrate the oxidant and cooling subsystems into one, which in term gives the fuel cells their capability to reduce its weight, volume, cost and control complexity. In these fuel cells, the Oxidant/Cooling subsystem is of crucial importance and along with three others (Fuel,

Electrical and Control subsystems) make up the Balance of Plant (BoP), which together with the stack comprise the full fuel cell system. The aim of this paper is to present a comprehensive experimental study of an AC-PEFC paying particular attention to the Oxidant/Cooling subsystem configuration. According to the scientific literature, this subsystem has not received the same attention as other subsystems like the Fuel and Control subsystems. However, a suitable design and size is critical for the proper functioning of the stack. The analysis carried out in this paper tries to solve some problems that can appear if the design of the Oxidant/Cooling subsystem has not been optimized. These problems are related to important aspects such as the performance and the efficiency of the whole system and temperature distribution over the stack.





Universidad  
de Huelva