Modelado Dinámico y Validación Experimental de una Pila de Combustible PEM

Cristian Kunusch* Paul F. Puleston* Miguel A. Mayosky*
Attila Husar**

* LEICI, Departamento de Electrotecnia, Universidad Nacional de La Plata, calle 1 esq. 47 s/n, 1900 La Plata, Argentina. ** Institut de Robòtica i Informàtica Industrial (CSIC-UPC), c/ Llorens i Artigas 4-6, 08028 Barcelona, España.

Resumen: En el presente trabajo se desarrolla un modelo dinámico apto para el diseño de control de un sistema de celdas de combustible experimental tipo PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*). El sistema bajo análisis está basado fundamentalmente en una pila ElectroChem de 7 celdas alimentada por un compresor de aire e hidrógeno presurizado, humidificadores de aire e hidrógeno y válvulas reguladoras de presión. Se modela el sistema completo a partir de subsistemas acoplados, utilizando una combinación entre estructuras teóricas y análisis prácticos. Finalmente, se valida el modelo a partir de datos experimentales.

Keywords: Modelado no lineal, pilas de combustible, validación experimental.

1. INTRODUCCIÓN

Como concepto general se puede decir que las pilas de combustible (PdC) son dispositivos que producen energía eléctrica a partir de hidrógeno y pueden ser utilizados para aplicaciones de transporte o bien estacionarias. Si bien el concepto de pila de combustible (conjunto de celdas de combustible conectadas eléctricamente en serie) es larga data, es recién en las últimas décadas cuando la actividad se ha intensificado con el objetivo de incrementar la flexibilidad de generación de electricidad y de proporcionar sistemas simples y eficientes de generación distribuida (Larminie and Dicks, 2003).

En este escenario, uno de los factores que más ha impulsado el desarrollo de las pilas de combustible ha sido el impacto ambiental que tienen los combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica y la automoción. El hidrógeno y la energía eléctrica, vinculados entre ellos por medio de pilas de combustible, representan conjuntamente un sistema de conversión de energía limpio y sostenible. No obstante, desde el punto de vista del control las PdC presentan una alta complejidad ya que, por ejemplo, si se considera únicamente el subsistema de respiración (línea de cátodo), el mismo se lo puede encontrar descripto por un modelo no lineal de séptimo orden, con un número considerable de look up tables y bloques de decisión, como así también una gran cantidad de variables internas inaccesibles para su medición y utilización en algoritmos de control (Pukrushpan et al., 2004). Sumado a esto, en la actualidad no existe demasiada información ni bibliografía disponible que documente modelos de pilas de combustible

especialmente aptos para realizar diseño de control no lineal. En este contexto, es que resulta de interés desarrollar un modelo dinámico del sistema previamente mencionado.

En el presente trabajo, la planta experimental bajo análisis tiene su cátodo alimentado con aire a través de un compresor y su ánodo con hidrógeno presurizado, ambos gases son humidificados y calentados para llevarlos a su punto de operación. Más específicamente, se ha modelado en forma dinámica el turbo compresor que alimenta de aire a la pila, el múltiple que lo une a la línea de humidificación, los humidificadores tanto de cátodo como de ánodo y sus respectivos line heaters, como así también el comportamiento de la pila. Todo el trabajo se realizó respetando la inherente naturaleza no lineal del sistema y considerando diferentes condiciones de operación.

Como se adelantara previamente, el sistema bajo estudio en una pila de combustible PEM ElectroChem® de 7 celdas, con membranas Nafion 115, carga de catalizador de platino de 1 mg/cm2, área activa total de 50 cm2, potencia nominal de 50 W y potencia pico máxima de 100 W. Los humidificadores son del tipo de membrana polimérica y el compresor de aire es comandado por un motor de corriente continua de baja potencia. En la figura 1 se puede apreciar en forma esquemática la disposición física de estos componentes.

El proceso de modelado constó de una primera etapa para la obtención de la estructura preliminar del modelo en base a la utilización de las leyes físicas y electroquímicas que gobiernan los procesos. Se prosiguió con una segunda etapa de perfeccionamiento del modelo y ajuste de parámetros, a partir de los datos extraídos de los ensayos en laboratorio y posterior validación experimental.

 $^{^1}$ Este trabajo ha sido financiado por AECI/PCI A014833/07, UNLP, CONICET, CIC, UPC, CSIC y MEC España (contrato DPI2007-62966).

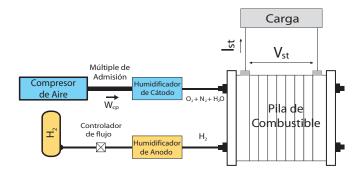


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema

Los resultados obtenidos muestran la validez del modelo propuesto y su viabilidad para el desarrollo de algoritmos de control no lineal. Incluso la metodología de modelado e identificación ha sido presentada en forma sistemática a los efectos que pueda ser extendida y utilizada para modelar otros sistemas de PdC de diferentes potencias.

2. MODELADO DEL SISTEMA

2.1 Compresor de Aire

El sistema de bombeo por diafragma se basa en un principio simple: un diafragma elástico fijado al extremo de un eje, cuyo centro se mueve de arriba a abajo por medio de una excentricidad. En el ciclo de bajada atrae el aire, empujándolo a través de una válvula de entrada. Mientras que durante el ciclo de subida fuerza al aire dentro del recinto a salir por una válvula de escape. Esta etapa de compresión se encuentra herméticamente separada del sistema de empuje por medio del diafragma. De esta forma, se logra disponer de un sistema de compresión libre de aceites, lo cual es un requerimiento estricto en el trabajo con PdCs. El sistema de compresión es accionado por un motor de corriente continua de 25 Watt.

Para modelar este subsistema se siguió un procedimiento que consistió en dividir el modelo en dos partes acopladas, una dinámica y la otra estática (Fig. 2). En primer lugar se trabajó con el modelo dinámico de un motor CC de imán permanente. Luego, la parte del sistema de compresión fue modelado a través de mapas estáticos no lineales que relacionan las variables internas del motor con la presión y flujo másico de aire a la salida del compresor. Para tal fin, cuatro sensores fueron incorporados al sistema para poder adquirir los datos de los ensayos: esto es un medidor de caudal de aire (rango 0-5 slpm) y un transductor piezorresistivo de presión (rango 1-3 bar) a la salida del compresor, como así también una taco-generador (rango 0-3000 rpm) en el eje y una pinza amperométrica para medir la corriente de estator (rango 0-3 A):

Dinámica del motor de CC

Las siguientes cuatro ecuaciones resumen el modelo dinámico de un motor de corriente continua:

$$V_a(t) = L\frac{di(t)}{dt} + R.i_a(t) + k_{\phi}.\omega_{cp}(t)$$
 (1)

$$J.\dot{\omega}_{cp}(t) = T_e(t) - T_l(t) \tag{2}$$

donde

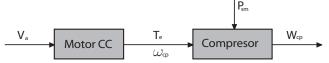


Figura 2. Diagrama esquemático del sistema de compresión

$$T_e(t) = k_\phi . i_a(t) \tag{3}$$

$$T_l(t) = K_T + B.\omega_{cp}(t) + T_{load}(\omega_{cp}(t), p_{sm}(t))$$
 (4)

Siendo V_a la tensión de armadura del motor, i_a corriente de armadura, L y R inductancia y resistencia eléctrica del bobinado estatórico, k_ϕ constante de cupla, ω_{cp} velocidad angular del eje, J inercia del eje, B coeficiente de roce, T_e cupla eléctrica, T_l cupla de carga y P_{sm} presión absoluta del múltiple de admisión. El cálculo y estimación de los parámetros R, L, B, J, k_ϕ y del término T_l se desarrollan en la siguiente subsección.

Cálculo de los parámetros del motor

Primeramente, los valores de la inductancia y resistencia eléctrica del bobinado fueron medidos por medio de un puente de medición de impedancias. Sus valores se pueden encontrar en la Tabla I.

El valor de k_{ϕ} puede ser estimado utilizando la ecuación estacionaria en el estator del motor, esto es:

$$L\frac{di_a(t)}{dt} = V_{cp} - R.i_a(t) - k_{\phi}.\omega_{cp}(t) = 0$$
 (5)

Luego $k_{\phi} = \frac{V_{cp} - R.i_a}{\omega_{cp}}$ puede ser calculado considerando diferentes valores de i_a y ω_{cp} . Se puede corroborar a partir de la figura 3 que el valor de k_{ϕ} se mantiene constante en todo el rango de variación posible de la presión del múltiple de admisión (p_{sm}) .

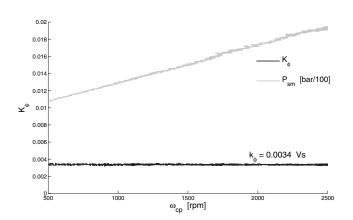


Figura 3. Determinación de k_{ϕ}

A partir de estos experimentos, se puede establecer un valor fijo para $k_{\phi} = 0,0034$ Vs. Conocido este parámetro, es posible hallar los valores de (B) and K_T cuando la ecuación (2) es idénticamente nula $(\dot{\omega}(t) = 0)$, luego:

$$T_e(t) = k_{\phi} \cdot i_a(t) = K_T + B \cdot \omega_{cp}(t) + T_{load}(\omega_{cp}, p_{sm})$$

$$(6)$$

Para comenzar, se llevó a cabo un experimento a presión ambiental donde se trabajó a velocidad variable. Los resultados pueden apreciarse en la figura 4.

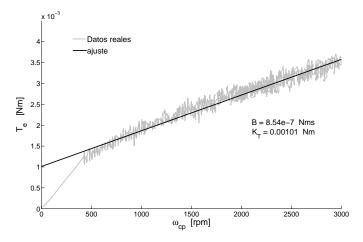


Figura 4. Cálculo de B y K_T $(p_{sm} = p_{atm})$

Analizando los datos obtenidos de los experimentos, se puede ver que $T_e(t)$ puede ser aproximada por una expresión lineal en ω_{cp} , cuando $p_{sm}=p_{atm}$. Esto significa que el término T_{load} se mantiene constante a presión ambiental. Luego, la curva que mejor ajusta los datos puede ser obtenida a partir de (6) tomando:

$$T_e \cong K_T' + B.\omega_{cp} \tag{7}$$

con

$$B = 8.54 \ 10^{-7} \ Nms K'_T = K_T + T_{load}|_{p_{sm} = p_{atm}} = 0.00101 \ Nm$$
 (8)

Finalmente, para completar el modelo se calculó la cupla de carga que presenta el sistema de compresión en diferentes condiciones de operación (ω_{cp}, p_{sm}) . Luego se ajustaron los valores medidos a través de un término no lineal. Por lo tanto, si $\dot{\omega}_{cp}(t) = 0$ y $\omega_{cp}(t) > 0$, entonces:

$$T_e(t) = K_T' + B.\omega_{cp} + T_{load}'(\omega_{cp}, p_{sm}) \tag{9}$$

donde T'_{load} es la cupla mecánica ejercida por el compresor y puede ser determinada a partir de (7) y (9) considerando que:

$$T'_{load}(\omega_{cp}, p_{sm})|_{p_{sm}=p_{amb}} = 0$$
 (10)

En la figura 5 se puede observar el mapa de T'_{load} obtenido experimentalmente a partir de (9).

Cabe destacar que en esta figura coexisten dos tipos de superficies. En primer lugar, se muestran los datos reales obtenidos de los experimentos y la superficie de interpolación de los datos (sup. clara). En segundo lugar, se exhibe la siguiente superficie del tipo polinómica cuadrática bivaluada que aproxima los datos (sup. oscura):

$$T'_{load} = A_{00} + A_{10}\omega_{cp} + A_{20}\omega_{cp}^{2} + A_{01}P_{sm} + A_{11}\omega_{cp}P_{sm} + A_{02}P_{sm}^{2}$$
(11)

Los valores A_{ij} pueden ser encontrados en el apéndice de este trabajo.

La característica de la cupla del compresor (T'_{load}) fue obtenida variando la velocidad de giro del motor y la

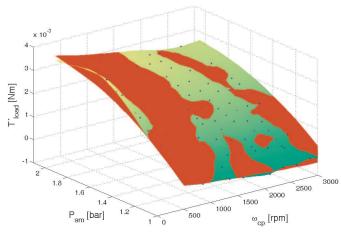


Figura 5. Aproximación de $T'_{load} = f(\omega_{cp}, P_{sm})$

presión que carga al sistema. Esto último se hizo por medio de una válvula manual. Con este enfoque, quedan contempladas todas las pérdidas debidas a la compresión isentrópica, fricción y demás incertidumbres del modelo (Rodatz et al., 2003).

Luego de haber modelado el motor y el sistema de compresión, el último parámetro a ser estimado consiste en la inercia del motor (J). Ante la imposibilidad práctica de medir dicho parámetro, su valor fue determinado ajustando la respuesta dinámica de $\omega_{cp}(t)$, entre el modelo desarrollado y los datos obtenidos en el banco de pruebas.

En la Tabla I se pueden encontrar los valores hallados de todos los parámetros antes mencionados.

Parámetro	Valor
Inercia del motor (J)	10^{-5} Nm
Coeficiente de roce (B)	$8,54 \times 10^{-7} \text{ Nms}$
Resistencia eléctrica (R)	$1,5 \Omega$
Inductancia eléctrica (L)	0,0014 H
Constante de cupla (k_{ϕ})	0.0034 Nm/A

Cuadro 1. Parámetros del compresor

Validación experimental

El modelo desarrollado permite predecir el comportamiento del compresor en todas sus condiciones de operación. Por ejemplo, en la figura 6 se puede observar que la velocidad angular $(\omega(t))$ tomada del modelo se ajusta en buena medida a los valores experimentales obtenidos cuando se producen variaciones en la tensión de alimentación aplicada al motor.

Mapa estático del sistema de compresión

El último paso para terminar de modelar el sistema consiste en caracterizar el mapa estático que relaciona la variable de salida W_{cp} con las variable interna ω_{cp} y la presión del múltiple de admisión P_{sm} (Fig. 7).

Utilizando el procedimiento previo para obtener $T'_{load} = f(\omega_{cp}, P_{sm})$, la correspondiente superficie de ajuste a los valores experimentales de W_{cp} fue aproximada a través de la siguiente ecuación no lineal:

$$W_{cp} = B_{00} + B_{10}\omega_{cp} + B_{20}\omega_{cp}^2 + B_{01}P_{sm} + B_{11}\omega_{cp}P_{sm} + B_{02}P_{sm}^2$$
(12)

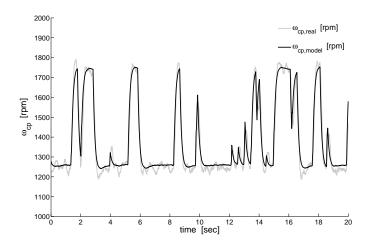


Figura 6. Validación del modelo del motor

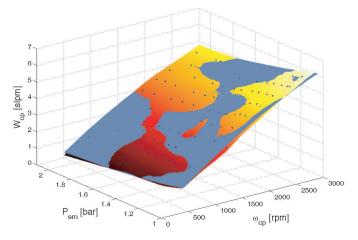


Figura 7. $W_{cp} = f(P_{sm}, \omega_{cp})$ approximation

Los valores B_{ij} se pueden encontrar en el apéndice del artículo.

2.2 Modelo del múltiple de admisión

En el siguiente subsistema a modelar se plantea la necesidad de incorporar la dinámica no modelada del compresor más el efecto que tiene la conexión neumática que conecta la salida del compresor con el sensor de flujo másico. Es por eso que se trabaja a esta parte del sistema como un múltiple de admisión equivalente que contempla ambos efectos. Para tal fin, se utilizaron dos ecuaciones que describen la dinámica de este múltiple de admisión equivalente. Las mismas se definen a partir del principio de conservación de masa (13), la ley de gases ideales dinámica (14) y una relación conocida como ecuación de nozzle (15).

$$\frac{dm_{sm}}{dt} = W_{cp} - W_{sm} \tag{13}$$

$$\frac{dP_{sm}}{dt} = \frac{\gamma R_a}{V_{sm}} \left(W_{cp} T_{cp} - W_{sm} T_{sm} \right) \tag{14}$$

$$W_{sm} = K_{out} \left(P_{sm} - P_{out} \right) \tag{15}$$

donde γ es la relación de calor específico del aire, R_a la constante gaseosa del aire, V_{sm} el volumen del múltiple y K_{out} la restricción de salida del gas.

Utilizando la transformada de Laplace y asumiendo $T_{sm} = T_{cp}$, (13) y (14) pueden ser resumidas de la siguiente forma:

$$\frac{W_{sm}(s)}{W_{cp}(s)} = \frac{1}{1 + s\left(\frac{P_{sm}(s)}{W_{sm}(s)} \frac{V_{sm}}{T_{sm}\gamma R_a}\right)}$$
(16)

utilizando luego (15), la expresión (16) se puede reescribir como:

$$\frac{W_{sm}(s)}{W_{cp}(s)} = \frac{1}{1 + s \left(\frac{V_{sm}}{K_{out}} \frac{1}{T_{sm} \gamma R_a \left(1 - \frac{P_{amb}}{P_{sm}(s)}\right)}\right)}$$
(17)

En la siguiente figura se exhibe una comparación entre el flujo de masa proveniente del modelo y los datos obtenidos del sistema. Se puede observar que incluso durante los transitorios la salida del modelo presenta una muy buena aproximación. También se puede apreciar (en línea punteada) el flujo de masa que se obtendría si el en el modelo no se considerada la acción del múltiple de admisión.

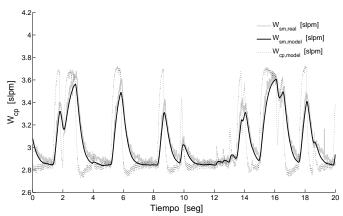


Figura 8. Validación del modelo del compresor

Para llevar adelante las simulaciones se consideró una presión de trabajo media en el múltiple $\bar{P}_{sm}=1,5$ bar, mientras que $P_{out}\simeq P_{amb}=1$ bar, Ra=286,9 J.kg $^{-1}$.K $^{-1}$, $\gamma=1,4$, $T_{cp}=298$ K. Finalmente el único parámetro que se ajustó de acuerdo a los datos experimentales fue el término $\frac{V_{sm}}{K_{out}}=K_{sm}=1,534\times10^4$.

Cabe destacar que las experiencias demostraron que el volumen de las tuberías que conecta el compresor con el humidificador tiene un efecto considerable en la caída de presión de la línea. Más aún, ciertas investigaciones revelan que el largo de las tuberías y la cantidad de codos suelen ser determinantes en las caídas en la presión que se producen en el sistema, de modo que su acción no debería ser despreciada (Rodatz et al., 2003).

2.3 Modelo del sistema de humidificación

La etapa de humidificación y acondicionamiento térmico de los gases se llevó a cabo por medio de humidificadores tipo *Cellkraft P-series*, cuyo principio de funcionamiento se basa en el uso de membranas Nafion.

Estos son dispositivos que permites humidificar totalmente gases como hidrógeno y oxígeno a flujos de hasta 50

slpm y presiones de hasta 10 bar. Su principio técnico de funcionamiento consiste en humidificar los gases haciéndolos circular por un lado de una membrana Nafion, mientras que por el otro se hace circular agua desionizada a temperatura controlada. Durante el proceso, se establece un gradiente de humedad que permite que parte del agua sea transferida al gas circulante por difusión a través en la membrana. El grado de humidificación se regula ajustando la temperatura del agua dentro del humidificador. Mientras que, el control a lazo cerrado de la humedad los gases puede llevarse a cabo por dos métodos diferentes, o bien por medio de una medida del punto de rocío del gas o por medio de su control de temperatura (Cellkraft P-10 humidifier manual: v 2.0, 2007).

De esta forma, la humedad dentro de la pila de combustible puede ser regulada a partir del cambio en la condición de operación de los gases reactantes que circulan por su interior.

Para la obtención de las ecuaciones que modelan este subsistema, el proceso de modelado fue dividido en dos etapas. En una primera etapa se consideró que la dinámica del subsistema queda definida por el llenado del volumen del humidificador, sin contemplar el efecto del vapor inyectado al gas. Es así que las ecuaciones correspondientes a la dinámica del humidificador de cátodo están dadas por las siguientes expresiones:

$$\dot{m}_{hum,ca} = W_{sm} - W_{hum,ca} \tag{18}$$

$$\frac{dP_{hum}}{dt} = \frac{\gamma R_a}{V_{hum}} \left(W_{sm} T_{sm} - W_{hum} T_{hum} \right) \tag{19}$$

$$W_{hum,ca} = f(P_{hum,diff}) \tag{20}$$

siendo

$$P_{hum,diff} = P_{hum} - P_{ca} \tag{21}$$

La ecuación (20) es una ecuación de nozzle, aunque a diferencia de (15) no responde a una expresión lineal, además posee una fuerte dependencia con la temperatura y presión de trabajo. Esto fue rigurosamente validado a partir de ensayos llevados a cabo en diferentes condiciones de operación de temperatura y presión. No obstante, debido a que en la aplicación bajo consideración la temperatura de trabajo de la pila es de 60 °C, a continuación solo se presentan los resultados obtenidos a temperatura constante T_{hum} =60 °C (Fig. 9).

Las características obtenidas pueden ser bien aproximadas a través de la siguiente expresión:

$$W_{hum,ca} = C_3 P_{hum,diff}^3 + C_2 P_{hum,diff}^2 + C_1 P_{hum,diff} + C_0$$
(22)

donde los coeficientes C_i se ajustan para cada una de las presiones de trabajo de cátodo (P_{ca}) . En particular los valores de estos coeficientes obtenidos para ensayos a cátodo abierto $(P_{ca}=1 \text{ bar})$, modo de operación más eficiente de esta PdC, pueden encontrarse en el apéndice del artículo.

A continuación, como segunda etapa se incorporó una ecuación estática no lineal que contempla el efecto del flujo de vapor de agua inyectado al gas, en función de sus condiciones de temperatura, presión y velocidad:

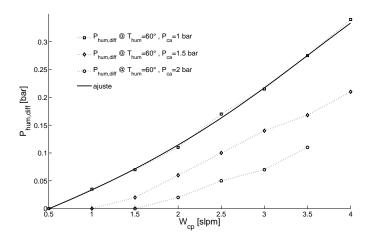


Figura 9. Característica del humidificador

$$W_{v,inj} = \frac{G_v R H_{hum} P_{sat,hum} W_{a,hum}}{G_a P_a} -$$

$$- W_{v,hum}$$
(23)

 G_v es la masa molar del vapor [kg/mol], G_a la masa molar del aire seco, RH_{hum} la humedad relativa del gas a la salida del humidificador, $P_{sat,hum}$ la presión de saturación de vapor del aire a la temperatura del humidificador, P_a la presión de aire seco, $W_{a,hum}$ el flujo de aire seco que sale del humidificador y $W_{v,hum}$ el flujo de vapor de agua debido a la humedad con la que entró al humidificador.

Cabe mencionar que en este trabajo no se dan detalles del modelado del humidificador de ánodo, ya que el modelo que aquí se propone está orientado al diseño de algoritmos de control de estequeometría de oxígeno. Sin embargo, si otra aplicación lo requiriese, a partir de la metodología propuesta es posible hallar un conjunto de ecuaciones dinámicas análogas para modelar la línea de ánodo.

2.4 Modelo de la pila de combustible

La pila de combustible utilizada fue el modelo EFC50-ST de ElectroChem, que es un dispositivo de laboratorio diseñado fundamentalmente para el estudio de electrodos y funcionamiento general. Esta unidad genera 50W en condiciones nominales de operación y puede proveer hasta 100W de potencia pico durante transitorios. El sistema consta de 7 celdas de grafito con membranas Nafion 115, carga de catalizador de platino de 1 mg/cm², fibras de papel Toray como capas difusoras y 50 cm² de area activa (Kunusch et al., 2008).

El equilibrio dinámico dentro de los canales de la pila depende tanto de las presiones parciales de los gases involucrados como de la corriente eléctrica que toma la carga (I_{st}) .

Las variables de estado de este submodelo son las masas de los elementos circulantes en el cátodo: oxígeno $(m_{O_2,ca})$, nitrógeno $(m_{N_2,ca})$ y agua $(m_{w,ca})$. Las tres ecuaciones dinámicas que se presentan a continuación provienen de utilizar el principio de continuidad de masa en el oxígeno, nitrógeno y agua del cátodo:

$$\frac{dm_{O_2,ca}}{dt} = W_{O_2,ca,in} - W_{O_2,ca,out} - W_{O_2,react}$$
(24)

$$\frac{dm_{N_2,ca}}{dt} = W_{N_2,ca,in} - W_{N_2,ca,out}$$
 (25)

$$\frac{dm_{w,ca}}{dt} = W_{v,ca,in} - W_{v,ca,out} + W_{v,ca,gen} + W_{v,mem} - W_{l,ca,out}$$

$$(26)$$

siendo $W_{O_2,ca,in},\,W_{N_2,ca,in},\,W_{v,ca,in}$ los flujos de oxígeno, nitrógeno y vapor de agua que entran cátodo. $W_{O_2,ca,out},\,W_{l,ca,out}$ y $W_{v,ca,out}$ los flujos de oxígeno, nitrógeno y vapor de agua que salen del cátodo. $W_{O_2,react}$ el oxígeno que reacciona en el cátodo, $W_{v,ca,gen}$ el vapor generado en la reacción, $W_{v,mem}$ el vapor transferido a través de la membrana y $W_{l,ca,out}$ el agua líquida que sale del cátodo.

La cantidad de oxígeno reducido y vapor generado en la reacción del cátodo se calcula por medio de principios electroquímicos a partir de la corriente drenada del stack. El flujo de agua transportado por la membrana se determina a partir del modelo de hidratación de la misma.

Utilizando la masa de oxígeno, nitrógeno y vapor, se puede calcular la presión y humedad relativa del gas en el interior del cátodo. En primer lugar, utilizando la ley de gases ideales, se pueden hallar las presiones parciales de oxígeno, nitrógeno y vapor dentro del cátodo.

El procedimiento para calcular el flujo de aire que sale del cátodo es similar a lo hecho en subsecciones previas. Para ello se obtiene el flujo total de salida del cátodo, utilizando una ecuación (nozzle) lineal:

$$W_{ca,out} = K_{ca,out}(P_{ca} - P_{rm}) \tag{27}$$

siendo P_{rm} la presión en el múltiple de retorno o salida, que se regula por medio de un regulador de presión mecánico. $K_{ca,out} = 273 \, [\mathrm{slpm/bar}]$ es el valor hallado para la constante de restricción del cátodo, a 60°C y presión de salida ambiental.

Para determinar el consumo de oxígeno y la producción de agua en la reacción de pila, se utiliza el siguiente principio electroquímico:

$$W_{O_2,react} = G_{o_2} \frac{nI_{st}}{4F} \tag{28}$$

siendo que n=7 es el número de celdas de la pila, F la constante de Faraday e I_{st} la corriente drenada de la pila.

Tensión de una celda a circuito abierto

Para una celda PEM, la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo es la siguiente:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \tag{29}$$

Utilizando valores termodinámicos estándar del cambio de entropía, la tensión reversible de una celda puede ser descripta por la siguiente expresión (Amphlett *et al.*, 1995):

$$E = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} (T_{st} - 298) + +4,3085 \times 10^{-5} T_{st} [ln(P_{H_2}) + 1/2.ln(P_{O_2})]$$
(30)

No obstante, es sabido que la tensión de operación de una celda no se mantiene constante e igual al valor hallado en (30) ante diferentes condiciones de carga. Esto se debe a que el drenaje corriente de la celda produce pérdidas de

diferentes tipos, las cuales pueden ser divididas en tres categorías: de activación, óhmicas y de concentración o difusión.

Pérdidas de activación

Las pérdidas de activación se producen porque la celda necesita energía para producir la transferencia electrones, quebrar y formar nuevos enlaces químicos, tanto en el ánodo como en el cátodo (Lee et al., 1998). Esto produce una caída de tensión en ambos electrodos de la celda. La relación entre la disminución de tensión por activación y la densidad de corriente se suele describir por medio de la siguiente función:

$$v_{act} = v_o + v_a \left(1 - e^{-c_1 i} \right) \tag{31}$$

donde v_o es la caída de tensión a densidad de corriente nula e i la densidad de corriente. Mientras que v_a y c_1 son parámetros que se mantienen constantes respecto a las variaciones de corriente.

Vale aclarar que v_{act} depende fuertemente de la temperatura de la pila (T_{st}) y de la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}) . Los valores de estos parámetros ante cambios en las condiciones de operación se determinaron a partir de regresiones lineales con datos experimentales, utilizando como función base la ecuación (31).

Pérdidas óhmicas

Las pérdidas de carácter óhmico que presenta una celda PEM se deben tanto a la resistencia que opone la membrana a la transferencia de protones, como a las resistencias propias de electrodos y colectores. Es por eso que la caída de tensión por pérdidas óhmicas se mantiene proporcional a la densidad de corriente tomada de la celda:

$$v_{ohm} = i.R_{ohm} (32)$$

 R_{ohm} es la resistencia interna de la celda, la cual posee una fuerte dependencia con la humedad de la membrana y la temperatura de la celda. Diversos estudios (Nguyen and White, 1993; Springer *et al.*, 1991) demuestran que la resistencia óhmica es función de la conductividad de la membrana (σ_m) de la siguiente forma:

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m} \tag{33}$$

siendo t_m el espesor de la membrana seca, que en el caso de membranas Nafion 115 es de igual a 0.0127 [cm]. La conductividad de la membrana es, a su vez, función del contenido de agua (λ_m) y de la temperatura de la celda. Siendo el contenido de agua es un parámetro definido de forma tal que toma valores entre 0 y 14 (Springer et al., 1991), siendo equivalente a humedades relativas entre 0 % y 100 %, respectivamente.

La variación de la conductividad de la membrana con respecto a su humedad y temperatura se puede modelar a través de la siguiente expresión (Springer *et al.*, 1991):

$$\sigma_m = b_1 \cdot e^{b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}}\right)} \tag{34}$$

donde b_1 es función del contenido de agua de la membrana,

$$b_1 = (b_{11} - \lambda_m b_{12}) \tag{35}$$

y b_2 es constante.

Las constantes b_{11} , b_{12} y b_2 se determinaron empíricamente y en base a valores típicos para membranas Nafion 115.

Pérdidas por concentración

Las pérdidas por concentración son el resultado del cambio en la concentración de los reactantes mientras son consumidos en la reacción. Debido a estas pérdidas, se produce una abrupta caída de tensión cuando la circulación de corriente es grande. Para aproximar este fenómeno se utilizó la siguiente expresión (Guzzella, 1999):

$$v_{conc} = i \left(c_2 \frac{i}{i_{max}} \right)^{c_3} \tag{36}$$

donde c_2 , c_3 e i_{max} son constantes que también fueron determinadas en forma empírica.

Tensión de operación de la celda

Combinando el efecto de la tensión de Nernst con las caídas de tensión detalladas previamente, la tensión de operación de una celda PEM (v_{fc}) puede ser descripta por la siguiente expresión:

$$v_{fc} = E - v_{act} - v_{ohm} - v_{conc} = = E - \left[v_o + v_a \left(1 - e^{-c_1 i}\right)\right] - - \left[i.R_{ohm}\right] - \left[i\left(c_2 \frac{i}{i_{max}}\right)^{c_3}\right]$$
(37)

 v_{fc} representa la tensión de una única celda, por lo tanto la tensión de una pila donde se conectan n celdas en serie será:

$$V_{st} = n.v_{fc} \tag{38}$$

Los parámetros de (37) fueron determinados a partir de los ensayos realizados en la pila de combustible bajo estudio. En el apéndice se pueden encontrar los valores obtenidos para todos los parámetros antes mencionados.

A continuación se presenta una curva de polarización de la pila de combustible obtenida en forma experimental a presión de cátodo de 1 bar. En la misma se muestra la característica que exhibe el sistema a diferentes niveles de concentración de oxígeno o, lo que es análogo, para diferentes valores de W_{cp} . En la figura también se puede apreciar la aproximación que hace el modelo cuando se trabaja a $W_{cp}=2$ slpm.

3. CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo experimental de un sistema de generación basado en una pila de combustible PEM. Las ecuaciones dinámicas que describen los distintos subsistemas fueron obtenidas en base de consideraciones teóricas sobre la física del sistema y, posteriormente, fueron perfeccionadas y ajustados sus parámetros, a partir de ensayos y mediciones en laboratorio, confirmándose su validez experimentalmente.

El modelo no lineal resultante describe adecuadamente el comportamiento de la pila de combustible y sus dispositivos de funcionamiento asociados, siendo un primer paso en lo que constituye el objetivo principal de los autores, el

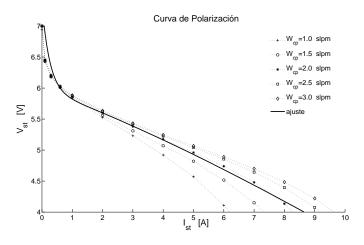


Figura 10. Curva de polarización de la PdC

desarrollo e implementación de estrategias de control no lineal para pilas de combustible PEM.

Finalmente, cabe remarcar que los resultados presentados en esta publicación constituyen el núcleo central de un modelo dinámico general con un mayor numero de variable, en cuyo desarrollo se está trabajando actualmente.

REFERENCIAS

Amphlett, J.C., R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley and P.R. Roberge (1995). Performance modelling of the ballard mark iv solid polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Electrochemical Society* **142**(1), 9–15.

Cellkraft P-10 humidifier manual: v 2.0 (2007).

Guzzella, L. (1999). Control oriented modeling of fuel-cell based vehicles. In: Presentation in NSF Workshop on the Integration of Modeling and Control for Automotive Systems.

Kunusch, C., A. Husar, P.F. Puleston, M.A. Mayosky and J.J. Moré (2008). Linear identification and model adjustment of a PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy* **169**(1), 85–91.

Larminie, J. and A. Dicks (2003). Fuel Cell Systems Explained. second ed.. John Wiley & Sons Inc.

Lee, J.H., T.R. Lalk and A.J. Appleby (1998). Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* **70**, 258–268.

Nguyen, T.V. and E. White, R. (1993). A water and heat management model for proton-exchangemembrane fuel cells. *Journal of Electrochemical Society* **140**(8), 2178–2186.

Pukrushpan, J.T., A.G. Stefanopoulou and H. Peng (2004). Control of Fuel Cell Power Systems. Springer.

Rodatz, P., G. Paganelli and L. Guzzella (2003). Optimizing air supply control of a PEM fuel cell system. In: *Proceedings of American Control Conference*. pp. 2043–2048.

Springer, T.E., T.A. Zawodzinski and S. Gottesfeld (1991). Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of Electrochemical Society* **138**(8), 2334–2342.

Apéndice A. PARÁMETROS DEL MODELO

 $\begin{array}{lll} A_{00} &= -0,0065246; \ A_{10} &= -7,1712x10^{-8}; \ A_{20} &= 2,7547x10^{-11}; \\ A_{01} &= 0,0090537; \ A_{11} &= -2,0467x10^{-7}; \ A_{02} &= -0,002037; \end{array}$

 $B_{00}=2{,}129;\ B_{10}=0{,}0031141;\ B_{20}=-2{,}6998e-007;\ B_{01}=-2{,}339;\ B_{11}=-0{,}00026133;\ B_{02}=0{,}53473;$

 $C_0 = 0.5040; C_1 = 15.5860; C_2 = -25.4953; C_3 = 30.5219;$

 $b_{11}=0,005139;\ b_{12}=0,021;\ b_{2}=350;\ c_{2}=0,4018;\ c_{3}=0,3;$

$$\begin{aligned} v_o &= 0,279 - 8,5 \times 10^{-4} (T_{st} - 298,15) + 4,308 \times 10^{-5} T_{st}. \\ &\cdot \left[ln \left(\frac{P_{ca} - P_{sat}}{1,01325} \right) + \frac{1}{2} ln \left(0,1173 \frac{P_{ca} - P_{sat}}{1,01325} \right) \right] \\ v_a &= \left(-1,61 \times 10^{-5} T_{st} + 1,61 \times 10^{-2} \right) \left(\frac{P_{O_2}}{0,1173} + P_{sat} \right)^2 \\ &+ \left(1,8 \times 10^{-4} T_{st} - 0,166 \right) \left(\frac{P_{O_2}}{0,1173} + P_{sat} \right) + \\ &+ \left(-5,8 \times 10^{-4} T_{st} + 0,573 \right) \end{aligned}$$