Chapter 1 Numerical simulation of a PEM fuel cell: Theoretical study of transport phenomena at the cathode

CEBALLOS-PÉREZ, José¹, ORDÓÑEZ-LÓPEZ^{1*}, Luis y SIERRA-GRAJEDA, Juan²

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán, Unidad de Energía Renovable, Parque Científico Tecnológico de Yucatán, Carretera Sierra Papacal – Chuburná Puerto, Km 5, Sierra Papacal, Mérida, Yucatán, México.

²Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1er Autor: José, Ceballos-Pérez / ORC ID: 0000-0001-7529-0346, CVU CONACYT ID: 928198

ID 1er Coautor: Luis, Ordóñez-López / ORC ID: 0000-0003-1110-1934, CVU CONACYT ID: 43804

ID 2^{do} Coautor: Juan, Sierra-Grajeda / ORC ID: 0000-0002-0565-6450, CVU CONACYT ID: 219284

DOI: 10.35429/H.2022.10.1.9

J. Ceballos, L. Ordóñez y J. Sierra

^{*} lcol@cicy.mx

O. Benavides & A. Flores (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks- TII- ©ECORFAN-Mexico, 2022.

Resumen

Las celdas de combustibles de intercambio protónico (PEMFC) son dispositivos que pueden convertir energía química en eléctrica directamente generando como productos agua y calor. Por lo tanto, las PEMFC son una alternativa limpia para la generación de electricidad. Para optimizar su desempeño, es necesario comprender los fenómenos de transporte que rigen su funcionamiento. Por lo tanto, en este trabajo se realizó un análisis de los fenómenos de transporte de masa y energía utilizando un modelo 3D no-isotérmico multifásico de una PEMFC mono-canal. Se empleó el código abierto OpenFOAM (Open Field Operation and Manipulation) para realizar el análisis computacional de la dinámica de fluidos (CFD) del caso de estudio. Los resultados muestran que las zonas de formacion de agua se encuentran debajo de los espacios intercostales de los platos bipolares (BP). También, que el aumento de la tasa de condensación de agua presenta como restricción el suministro de reactivos en los sitios catalíticos localizados en el medio poroso, lo que impacta en el rendimiento global de la celda de combustible.

PEMFC, OpenFOAM, Transporte de masa, Formación de agua.

Abstract

Proton exchange fuel cells (PEMFCs) are devices that can convert chemical energy into electrical energy directly by generating water and heat as products. Therefore, they are considered a clean energy alternative in electricity generation. To optimize their performance, it is necessary to understand the transport phenomena that govern their operation. Therefore, in this work, an analysis of mass and energy transport phenomena was performed using a 3D non-isothermal multiphase model of a single-channel PEMFC. The open source OpenFOAM (Open Field Operation and Manipulation) was used to compute the computational fluid dynamics (CFD) in the case study. The results show that the water-forming zones are located below the intercostal spaces of the bipolar plates (BP). Also, the increased water condensation rate restricts the supply of reactants to the catalytic sites of the porous media and impacts the overall performance of the fuel cell.

PEMFC, OpenFOAM, mass transport, water formation.

1. Introducción

Las PEMFC son dispositivos que puede convertir directamente la energía química de un combustible en electricidad y generando como subproductos agua y calor. Por esto, las celdas de combustible son una alternativa limpia que consume oxígeno en el lado del cátodo e hidrógeno en el lado del ánodo, Las reacciones electroquímicas se realizan en la capa catalítica de cada electrodo. Por lo tanto, el rendimiento está notablemente relacionado con la tasa de suministro de reactivos a la capa catalizadora y la cantidad de agua presente en los componentes de la celda.

Por esta razón, se investigan los mecanismos de transporte para el agua en lado del cátodo,, ya que la formación de agua afecta al rendimiento de la celda de combustible en diferentes maneras (Esbo et al., 2020). Por ejemplo, se necesita una cantidad de agua suficiente para garantizar la hidratación de la membrana y así tener una conductividad iónica suficiente. Además, se debe eliminar el exceso de agua para evitar la inundación de los medios porosos y canales de flujo (Jiao et al., 2021).

Las simulaciones numéricas se convierten en una herramienta útil para analizar los mecanismos de transporte, evitando experimentos costosos, complicados y que requieren mucho tiempo, además de que las mediciones a esa escala son difíciles de establecer. El comportamiento del agua líquida fue analizado por Wang et al. (Wang & Wang, 2006) utilizando un modelo bifásico en el que los resultados numéricos revelaron que la fase de vapor mejora la eliminación del agua. Además, el agua líquida se acumula rápidamente en la entrada, seguida de un lento aumento aguas abajo en condiciones de entrada de humidificación total (Wang et al., 2008). Chaozhong (Chaozhong, 2012) analizaron la saturación inmóvil, asumiendo un medio poroso estructurado de 1.0, una suposición de flujo de niebla y la aproximación de la ley de Darcy para los canales de flujo. Los resultados muestran que despreciar la inundación de los canales de flujo de gas conduce a una predicción incorrecta de la distribución del agua líquida en las capas difusoras y a una sobreestimación del rendimiento de la celda. Esmaili et al. (Esmaili et al., 2020) utilizaron un diagnóstico de la gestión del agua basado en un modelo a diferentes densidades de corriente.

En este estudio, investigamos la distribución de la saturación de agua líquida en el lado del cátodo utilizando un modelo multifase 3D no isotérmico de una PEMFC. Utilizamos un modelo de difusión efectiva basado en las capas apiladas en forma de fibras (modelo de Tomadakis-Sotirchos) y un código abierto para computar los cálculos de volumen finito. Para identificar la presencia de agua líquida, presentamos la saturación, el vapor de agua, la presión de saturación y la humedad relativa.

2. Métodos

2.1 Ecuaciones gobernantes

La Tabla 1 muestra las ecuaciones gobernantes y términos fuentes. El modelado del flujo a través de la celda utiliza las ecuaciones de Navier-Stokes y considera el medio poroso como isotrópico. El término fuente en la ecuación de momento pertenece a la ley de Darcy para representar las fuerzas de superficie de las zonas porosas.

En la ecuación de continuidad (Eq. 1) ρ_g es la densidad del fluido, \overline{U}_g es el vector velocidad y S_l es el término fuente debido al cambio de fase, donde C_r es la tasa de condensación, ε la porosidad, s la saturación de agua líquida, x_{WV} la fracción de masa del vapor de agua, p_{sat} la presión de saturación, Rla constante de gases ideales, y M_{H_2O} el peso molecular del agua. En la ecuación de momento (Eq. 3) p_g , μ_g , and S_M representan el gradiente de presión del gas, la viscocidad dinámica, y el término fuente de acuerdo a la ley de Darcy. S_M es la resistencia de Darcy en el medio poroso (Quan & Lai, 2007), donde K_g es la permeabilidad de la fase gas.

En la ecuación de transporte de especies químicas (Eq. 5) y_i and D_g^{eff} son la fracción de masa de la especie *i* y el coeficiente de difusion efectivo de la fase gaseosa, respectivamente. En la ecuación de transporte de agua líquida (Eq. 9) los términos D_l definen la difusividad del agua líquida, donde ρ_l , k_l and μ_l representan la densidad del fluido, la conductividad termica, y la viscosidad dinamica del agua líquida, respectivamente. Y finalmente, p_c es la presion capilar.

En la ecuación de energía (Eq. 6) ρ_{mix} , $C_{p_{mix}}$, k_{mix} , definen la densidad de la mezcla gaseosa, asi como la capacidad calorífica y la conductividad térmica de la misma, respectivamente. *T* es la temperatura. S_E^{reac} y S_E^{PC} son el término fuente debido al calor liberado por la reaccion electroquímica y el cambio de fase del agua, respectiamente. Donde δ_{MEA} es el espesor del ensamble membrana-electrodo, η_{act} son las pérdidas por activación, n_i el número de electrones transferidos, *F* la constante de Faraday and h_{mfg} es el calor latente.

2.2 Ecuaciones auxiliares

La Tabla 2 muestra las ecuaciones auxiliares que son utilizadas para obtener información de la distribución del agua líquida. Para la ecuacion de Nernst (Eq. 11), *E* es el potencial de Nernst, E_0 es el potencial de equilibriuo, *R* es la constante de gases ideales, *T* es la temperatura, *F* la constante de Faraday and Q_{ac} es el cociente de reaccion de las especies químicas, donde $[P_j]$ y $[R_i]$ representat la concentración de productos *j* y reactantes *i*, respectivamente; y b_j y a_i son sus respectivos coeficientes estequiométricos. En el modelo de Tomadakis-Sotirchos (Eq. 16) (Tomadakis & Sotirchos, 1993), D_i^{eff} y D_i^{bulk} denotan los coeficientes de difusion efectivos y totales, respectivamente; y *n* es el factor de tortuosidad debido a la saturación.

Descripción	Ecuación	
Ecuación de continuidad	$\nabla \cdot \left(\rho_g \vec{U}_g\right) = -S_l$	(1)
Término fuente de la ecuación de continuidad debido	$S_{i} = -C_{i} \frac{\varepsilon(1-s)(x_{WV}p_{g}-p_{sat})}{M_{W}} M_{W}$	(2)
al cambio de fase	$S_l = S_r = RT$	
Ecuación de momento	$\nabla \cdot \left(\rho_g \vec{U}_g \vec{U}_g\right) = -\nabla p_g + \nabla \cdot \left(\mu_g \nabla \vec{U}_g\right) + S_M$	(3)
Término fuente de ley de Darcy	$S_{H} = -\frac{\mu_g \vec{U}_g}{2}$	(4)
	K_g	
Ecuación de transporte de especies químicas	$\nabla \cdot \left(\rho_g \vec{U}_g y_i\right) = \left(\nabla \cdot \rho_g D_g^{eff} \nabla y_i\right)$	(5)
Ecuación de energía	$\nabla \cdot \left(\rho_{mix} C_{p_{mix}} \vec{U}_g T \right) = \nabla \cdot \left(k_{mix} \nabla T \right) + S_E^{reac} + S_E^{PC}$	(6)
Término fuente de liberación de calor en la ecuación	$S_{F}^{reac} = \frac{1}{2} \left(\eta_{act} - \frac{T\nabla S}{2} \right)$	(7)
de energía debida a las reacciones electroquímicas	δ_{MEA} (nucl $n_i F$)	
Término fuente de cambio de fase del agua en la	$S_E^{PC} = S_l h_{mfg}$	(8)
ecuación de energía		
Ecuación de transporte de agua líquida	$\nabla \cdot (\rho_l D_l \nabla s) - \nabla \cdot \left(\rho_g \vec{U}_g s\right) = S_l$	(9)
Difusividad del agua líquida	$D_l = \frac{\rho_l k_l}{\mu_l} \frac{\partial p_c}{\partial s}$	(10)

 Tabla 1 Ecuaciones gobernantes

2.3 Dominio computacional

Se consideró como dominio computacional una celda de combustible tipo PEM de un solo canal. Incluye una membrana (electrolito polimérico sólido), placas monopolares anódica y catódica, capas difusoras de gas, capas catalizadoras y canales de flujo de gas (GFC). El presente modelo supone una celda de combustible de flujo multifásico no isotérmico en 3D, donde se supone que los gases son ideales e incompresibles, y el flujo es laminar.

Description	Equation	
Ecuación de Nernst	$E = E_0 + \frac{RT}{n_i F} ln Q_{ac}$	(11)
Tasa de actividad de las especies químicas	$Q_{ac} = \frac{\prod_j [P_j]^{b_j}}{\prod_i [R_i]^{a_i}}$	(12)
Humedad relativa de la mezcla de gases	$RH = \frac{p_{WV}}{p_{sat}}$	(13)
Presión de vapor de agua	$p_{WV} = x_{WV} \times p_g$	(14)
Presión de saturación	$logp_{sat} = -2.1794 + 0.02953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5}(T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7}(T - 273.15)^3$	(15)
Modelo de difusión efectiva de Tomadakis-Sotirchos	$D_i^{eff} = \left(\frac{\varepsilon - 0.037}{1 - 0.037}\right)^{0.661} D_i^{bulk} (1 - s)^n$	(16)

Tabla 2 Ecuaciones auxiliares del modelo

Las propiedades termofísicas de los materiales son constantes, isotrópicas y homogéneas. El flujo catódico contiene agua en fase líquida y vapor. Las reacciones se producen en una única interfaz entre el electrodo catódico y una membrana totalmente hidratada. Se desprecia el calentamiento óhmico y el potencial eléctrico es constante debido a la alta conductividad del material de la placa monopolar. Se aplican condiciones adiabáticas en las paredes exteriores de toda la pila. La Fig. 1 muestra el modelo de la celda de combustible y sus principales componentes. La zona A representa la región del fluido donde se resuelven las ecuaciones de continuidad, momento, transporte de especies químicas, energía y transporte de agua líquida (Ecs. 1, 3, 5, 6, 9). La zona B define la región de los sólidos donde se resuelve la ecuación de energía (Ec. 6). La electroquímica (E. 11) se resuelve en la zona C.

Las variables que hay que resolver en la región del fluido son la densidad, la velocidad, la presión, la fracción de masa de las especies químicas y la temperatura que se resuelven en la zona del sólido. La Tabla 3 resume la información de la geometría de la celda de combustible y los parámetros operativos.

Figura 1 Esquema de la celda de combustible de un canal. Zona A: Región sólida, Zona B: Región fluida, Zona C: Conjunto electrodo-membrana



3.4 Solución numérica

Se utilizó OpenFOAM, una herramienta de código abierto en C++, para discretizar y resolver las ecuaciones gobernantes con el método de volúmenes finitos. Se aplicó el algoritmo PISO para el acoplamiento entre el campo de presiónes y velocidades. Se utilizó el método PBiCG para encontrar la convergencia en la ecuación de energía y PBiCGStab para las demás variables (presión, velocidad, saturación, fracciones masa). Ambos métodos utilizaron un precondicionador DILU. Para todas las variables, el criterio de convergencia fue un residuo de 1×10^{-9} . Después de la inicialización del programa, el modelo comienza un ciclo de iteración asignando la temperatura global a las regiones de aire y combustible. Las ecuaciones de presión y de momento se resolvieron en los dominios de los fluidos con las densidades de los fluidos calculadas. Se calculó la difusividad de masa en los fluidos, se resolvieron las fracciones de masa de las especies químicas y se calculó la electroquímica. Los campos de datos termofísicos y de velocidad se mapearon en una malla global, y se resolvió la ecuación de energía para la temperatura global. Todos estos procesos se iteraron hasta que convergieron.

3. Resultados y discusiones

Para la validación del modelo, comparamos los resultados del modelo numérico con los datos experimentales de Chugh (Chugh et al., 2020). Ellos obtuvieron una curva de polarización de un *stack* de celdas, pero en este estudio, consideramos el rendimiento de una sola celda. Las condiciones de funcionamiento de las curvas simuladas para la celda son Temperatura = 80 °C, presión = 0,25 Mpa, HR = 100% (tanto para el lado del ánodo como del cátodo), coeficientes estequiométricos de especies para hidrógeno/aire= 1.5/0.5. La Fig. 2 muestra los resultados de independencia de la malla, que no muestran variaciones con 45570 elementos. Por lo tanto, los cálculos se establecen con este número de elementos para aprovechar el rendimiento computacional. El gráfico interior de la Fig. 2 muestra las curvas de polarización y densidad de potencia cuando se emplea el modelo Tomadakis-Sotirchos y concuerda bien con los datos experimentales a pesar de la brecha en los valores máximos de densidad de corriente donde la región de pérdidas de concentración.

La Figura 3 muestra los mapas de contorno de la fracción molar de oxígeno, la saturación, la temperatura y la presión de saturación en la interfaz de la membrana-CL, donde las entradas están situadas en la parte inferior y las salidas en la parte superior, estableciendo la trayectoria del flujo a través del eje z. Estos contornos se obtuvieron a 0,85, 0,65 y 0,45 V para ilustrar el comportamiento de las variables a diferentes cinéticas electroquímicas.

La fracción molar de oxígeno y vapor de agua muestra el comportamiento esperado. En otras palabras, la fracción molar de oxígeno disminuye debido a la semirreacción electroquímica en la que el oxígeno se reduce para formar agua. Y la fracción molar de vapor de agua aumenta. Por tanto, la saturación de agua líquida aumenta hasta alcanzar un perfil similar al de la fracción molar de vapor de agua.

En este estudio no isotérmico, la distribución no uniforme de la temperatura local se ve afectada por el calor generado por el calentamiento óhmico, las reacciones electroquímicas y el cambio de fase del agua. Así, la temperatura local aumenta de 353 a 354,43 K a 0,85 V, 357,27 K a 0,65 V, y 361,59 K a 0,45 V. De este modo, la presión de saturación aumenta según la distribución de la temperatura local.

Por otro lado, la presión de vapor de agua se calcula a través de la fracción molar de oxígeno influida por el campo de presión de la mezcla de gases. Como resultado, la presión de saturación y la de vapor de agua aumentan debido a un incremento de la temperatura local y de la fracción molar del vapor de agua, respectivamente. Los mapas de contorno, representados en la Fig. 3, muestran cómo la sección media del flujo de la trayectoria ofrece una restricción mínima al suministro de la mezcla de gases. En cambio, en la superficie de la zona intercostal, la restricción aumenta debido a la compresión de las costillas de los paltos bipolares. Los perfiles de contorno de las fracciones molares de oxígeno y vapor de agua, la saturación y la presión de vapor de agua se definen a valores de tensión elevados debido al aumento de la cinética de reacción electroquímica.

Figura 2 Validación de datos experimentales e independencia de resultados de la malla



Figura 3 Contornos de la fracción molar de oxigeno, saturación, temperatura, presión de saturación y presión de vapor de agua en la interfaz membrana-CL a voltages de a) 0.85 V, b) 0.65 V, and c) 0.45 V





La Figura 4 muestra los perfiles de la tasa de condensación y de la humedad relativa a 0,85, 0,65 y 0,45 V. Se han colocado cortes a través del eje z que muestran la trayectoria del flujo compuesta por el canal de flujo de gas, el GDL y el CL para ilustrar las zonas de condensación de agua.

Se observa un perfil no uniforme de la tasa de condensación con valores positivos como resultado de la diferencia entre la presión de vapor de agua y la presión de saturación, lo que indica la formación de agua. Además, el perfil no uniforme de la saturación, la temperatura y la fracción molar de vapor de agua influyen en la tasa de condensación.

Además, la tasa de condensación aumenta cuando se incrementa el voltaje debido al aumento de la cinética de la reacción electroquímica, lo que indica una aceleración en el proceso de formación de agua. el mismo modo, la humedad relativa a través de la trayectoria del flujo presenta un aumento cuando se incrementa el voltaje. Aquí, los niveles de humedad aumentan debido al consumo de oxígeno, a los cambios en la distribución de la temperatura local y al contacto con la zona intercostal de los platos bipolares. Por lo tanto, la humedad relativa aumenta del 100 al 120 % a 0,85 V, al 140 % a 0,65 V y al 150 % a 0,45 V.

Se observa cómo la tasa de condensación aumenta a medida que aumenta la humedad relativa. Es decir, cuando la humedad relativa supera el 100 %, se produce la condensación. Además, la humedad relativa es del 120 % en la entrada a 0,85 V debido a la entrada de la mezcla de gas totalmente humedecida. Ésta entra en contacto con los electrodos porosos y la superficie de la costilla de tierra; además, el aumento de la temperatura local es de 1,43 K, y la cinética electroquímica es lenta a 0,85 V. Por ello, la humedad relativa disminuye a la salida en comparación con 0,65 y 0,45 V con un aumento de 4,27 y 8,59 K, respectivamente. La cinética es mayor al acercarse a la tensión máxima.

Figura 4 Tasa de condensación a 0.85, 0.65, and 0.45 V con una humedad relativa de entrada de 100%



4. Conclusiones

La distribución de la saturación de agua líquida se analizó con un modelo multifásico no isotérmico en 3D de una PEMFC simple. Este estudio muestra que la inundación de agua se localiza en los lados de la pared CL, mientras que la vía central ofrece una restricción mínima. Además, una distribución no uniforme de la temperatura afecta a la presión de saturación y, por tanto, a la humedad relativa. En consecuencia, la tasa de condensación aumenta cuando la humedad relativa se incrementa, dando lugar a la formación de agua. Puede observarse que los valores máximos de saturación, tasa de condensación y humedad relativa coinciden en la zona de las costillas de la tierra.

5. Agradecimientos

Agradecemos a la SMH por la beca otorgada en el XXII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. Gracias a la beca CONACYT-Sustentabilidad Energética [No. 254667] y a la Beca de Doctorado [No. 789267].

6. Referencias

Chugh, S., Chaudhari, C., Sonkar, K., Sharma, A., Kapur, G. S., & Ramakumar, S. S. V. (2020). Experimental and modelling studies of low temperature PEMFC performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, *xxxx*, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.019

Esbo, M. R., Ranjbar, A. A., & Rahgoshay, S. M. (2020). Analysis of water management in PEM fuel cell stack at dead-end mode using direct visualization. *Renewable Energy*, *162*, 212–221. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.078

Esmaili, Q., Nimvari, M. E., Jouybari, N. F., & Chen, Y. S. (2020). Model based water management diagnosis in polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(31), 15618–15629. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.031

Jiao, D., Jiao, K., & Du, Q. (2021). Numerical investigations of vapor condensation and water transport in gas diffusion layers of PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *177*, 121543. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121543

Lee, S. H., Nam, J. H., Kim, C. J., & Kim, H. M. (2021). Effect of fiber orientation on Liquid–Gas flow in the gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(68), 33957–33968. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.205

Quan, P., & Lai, M. C. (2007). Numerical study of water management in the air flow channel of a PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, *164*(1), 222–237. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.110

Tomadakis, M. M., & Sotirchos, S. V. (1993). Ordinary, transition, and Knudsen regime diffusion in random capillary structures. *Chemical Engineering Science*, *48*(19), 3323–3333. https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80149-K

Two-phase flow modeling for the cathode side of a polymer electrolyte fuel cell. (2012). *Journal of Power Sources*, 197, 136–144. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.095

Wang, Y., Basu, S., & Wang, C. Y. (2008). Modeling two-phase flow in PEM fuel cell channels. *Journal of Power Sources*, *179*(2), 603–617. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.047

Wang, Y., & Wang, C.-Y. (2006). A Nonisothermal, Two-Phase Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, *153*(6), A1193. https://doi.org/10.1149/1.2193403