UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AERONÁUTICOS

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES
ATMOSFÉRICAS EN EL RENDIMIENTO DE PILAS DE
COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA (PEMFC Y DMFC)
PARA SU APLICACIÓN EN AERONAVES NO TRIPULADAS**

Tesis Doctoral

ÓSCAR GONZÁLEZ ESPASANDÍN

Ingeniero Aeronáutico
Máster en Ingeniería Aeroespacial

2017

**DEPARTAMENTO DE MECANICA DE FLUIDOS Y
PROPULSION AEROESPACIAL**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AERONÁUTICOS

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES
ATMOSFÉRICAS EN EL RENDIMIENTO DE PILAS DE
COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA (PEMFC Y DMFC)
PARA SU APLICACIÓN EN AERONAVES NO TRIPULADAS**

ÓSCAR GONZÁLEZ ESPASANDÍN

Ingeniero Aeronáutico
Máster en Ingeniería Aeroespacial

Dirigida por:

EMILIO NAVARRO ARÉVALO, Dr. Ingeniero Aeronáutico
TERESA J. LEO MENA, Dra. en Ciencias Químicas

2017

Tribunal nombrado por el Sr. Rector Magfco. de la Universidad Politécnica de Madrid, el día.....de.....de 20....

Presidente: _____

Vocal: _____

Vocal: _____

Vocal: _____

Secretario: _____

Suplente: _____

Suplente: _____

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día.....de.....de 201
en la E.T.S.I. Aeronáuticos

Calificación

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis nace de mi viejo interés por las energías renovables y mi nuevo interés por las aeronaves no tripuladas. En la asignatura "Tecnología de las pilas de combustible" del Programa de Doctorado en Ingeniería Aeroespacial de la E.T.S.I.A. surge el tema de esta tesis como fusión de ambos intereses. Allí conocí de nuevo a Emilio Navarro y a Teresa Leo y su calidad científica y humana me animó a decidirme a ser doctor bajo su dirección. Sin el apoyo de ambos, complementario el uno del otro, no hubiera llegado al final de este camino; por ello quiero dedicarles mi principal agradecimiento. Quisiera destacar de Teresa su gran apoyo con los modelos de pilas de combustible; de Emilio el gran esfuerzo para sacar adelante el laboratorio y los ensayos de pilas de combustible. Ambos han sabido darme consejos y han sido comprensivos cuando algunas dificultades de la vida se han cruzado en mi camino y no he podido dedicar a la tesis el tiempo merecido.

También agradezco a Miguel Ángel Raso, profesor de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, su apoyo en el arte de la simulación numérica y su contribución al estudio de los mecanismos de humidificación de las membranas poliméricas de pilas de combustible.

Asimismo quiero agradecer a los hermanos de las Heras, de la E.T.S.I.A.E., por su ayuda en la fabricación y montaje de equipos de ensayo. No quiero olvidarme del personal del Área de Ensayos de Armamento Aéreo del INTA por los consejos sobre ensayos climáticos, en especial el apoyo dado y buena disposición de Francisco Moreno, Alberto García y Esther Aparicio. Gracias también a Eduardo García-Tapetado por la ayuda con el inglés.

Y por último, a todos los que me quieren y apoyan: mi familia, Mar y mis grandes amigos, por estar ahí siempre que ha sido necesario, dando aliento y ánimo para culminar esta tesis.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación por medio del Proyecto de Investigación N° ENE2011-28735-C02-02 y por el Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Social Europeo, a través del Proyecto de Investigación ENE2014-53734-C2-2-R.

ÍNDICE GENERAL

Índice General	i
Resumen	iii
Abstract	iv
Publicaciones, Congresos, Proyectos y Citas	v
Abreviaturas, Símbolos y Acrónimos	viii
Índice de Figuras	x
Índice de Tablas	xii

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL	2
1.2. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	6
1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL	8
CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE	11
2.1. INTRODUCCIÓN	12
2.2. SISTEMAS DE PROPULSIÓN EN AERONAVES NO TRIPULADAS	12
2.2.1. ELEMENTOS DEL SISTEMA DE PROPULSIÓN	12
2.2.2. TIPOS DE SISTEMAS DE PROPULSIÓN EN UAV	13
2.2.3. HIBRIDACIÓN	13
2.2.4. CONVERSIÓN DE ENERGÍA MECÁNICA EN UAV	15
2.2.5. EJEMPLOS Y TENDENCIAS. ANÁLISIS	16
2.3. PILAS DE COMBUSTIBLE EN LA PROPULSIÓN DE AERONAVES NO TRIPULADAS	20
2.3.1. FUNDAMENTOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	20
2.3.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE Y SU IDONEIDAD PARA UAV	23
2.3.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE EN UAV	27
2.3.4. EJEMPLOS EN EL MERCADO. ANÁLISIS	29
2.4. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES ATMOSFÉRICAS DE VUELO EN EL RENDIMIENTO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	33
2.5. CONCLUSIONES	38
CAPÍTULO 3: MATERIAL Y MÉTODOS	41
3.1. INTRODUCCIÓN	42
3.2. MODELOS ATMOSFÉRICOS	43
3.3. MODELOS DE MONOCELDA	47
3.3.1. MODELO DE MONOCELDA PEMFC	48

3.3.2. MODELO DE MONOCELDA DMFC.....	60
3.4. DISEÑO Y MONTAJE DEL BANCO DE ENSAYOS	66
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	77
4.1. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS.....	78
4.2. SIMULACIÓN: EFECTOS AL VARIAR p , T , HR	81
4.3. SIMULACIÓN: ESCENARIOS DE VUELO DE UAV	89
4.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	96
4.5. SIMULACIONES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	106
CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN	115
5.1. DISCUSIÓN SOBRE LAS SIMULACIONES PREVIAS A LOS ENSAYOS	116
5.2. DISCUSIÓN SOBRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	121
5.3. DISCUSIÓN SOBRE LAS SIMULACIONES DE ENSAYOS	123
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....	127
6.1. CONCLUSIONES.....	128
6.2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	130
BIBLIOGRAFÍA.....	131
ANEXOS	141
ANEXO A. TABLA 2a, AFGL CONSTITUENT PROFILES H ₂ O.....	142
ANEXO B. PUNTOS DE CONGELACIÓN DE SOLUCIONES METANOL-AGUA	144
ANEXO C: INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS DE ENSAYO.....	145

RESUMEN

Existe un interés creciente en la implementación de pilas de combustible en aeronaves, en particular en las no tripuladas (UAV), dado que éstas tienen una menor exigencia en términos propulsivos. Este trabajo se centra en el estudio de la influencia de las condiciones atmosféricas (presión, humedad relativa y temperatura) en el rendimiento de pilas de combustible de tipo PEM de baja temperatura (*Proton Exchange Membrane*) tanto las que usan hidrógeno como combustible (PEMFC) como las de metanol directo (DMFC) pasivas. En ambos casos se consideran de cátodo abierto. Al ser de este tipo se evita el peso de sistemas auxiliares como compresores, bombas y depósitos de oxígeno presurizado, hecho que compensa la pérdida de rendimiento. El rendimiento se estudia a través de las curvas de polarización.

Para realizar el estudio se ha desarrollado un modelo matemático unidimensional para una monocelda que tiene en cuenta la variación de las condiciones atmosféricas con la altitud de vuelo del UAV y las distintas irreversibilidades que afectan al rendimiento. Es importante destacar que el modelo matemático ha requerido el desarrollo de nuevas expresiones para determinar el coeficiente de difusión del agua en la membrana polimérica. Estas nuevas expresiones mejoran las existentes en la literatura y permiten optimizar los modelos numéricos de simulación de la curva de polarización de la pila de combustible.

Además, se ha desarrollado un banco de ensayos basado en la construcción de una cámara climática para ensayar pilas de combustible en distintas condiciones estables de presión, temperatura y humedad relativa, permitiendo controlar y registrar esas condiciones. Se han ensayado distintos casos obteniéndose resultados experimentales.

A partir de los resultados experimentales de las simulaciones con los modelos validados y de los resultados experimentales se ha llegado a la conclusión de que las condiciones atmosféricas en altitud afectan más a las pilas de combustible de tipo PEMFC que a las DMFC, especialmente en condiciones extremas de baja presión, alta temperatura de operación o baja humedad relativa. Estas son condiciones desfavorables para la humidificación de la membrana, lo que disminuye la conductividad protónica y aumenta las pérdidas óhmicas. Del estudio de la influencia de la temperatura de operación en el rendimiento se deduce la conveniencia de utilizar un sistema de control de temperatura con el fin de evitar una gran disminución del rendimiento de la pila de combustible, así como para evitar la congelación de la solución metanol-agua a grandes altitudes.

Aunque se produce una pérdida de rendimiento, es posible operar pilas de combustible en sistemas de propulsión de UAV a altitudes medias y bajas.

ABSTRACT

There is a growing interest in the implementation of fuel cells in aircraft, particularly in unmanned aerial vehicles (UAVs), since these have lower propulsion requirements. This work focuses on the influence of atmospheric conditions (pressure, relative humidity and temperature) on the performance of low temperature PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cells, either using hydrogen as fuel (PEMFC) or passive direct methanol (DMFC). In both cases they are considered air-breathing type fuel cells. These types of fuel cells avoid the excess weight of auxiliary systems like compressors, pumps and deposits of oxygen-compressed cylinders, fact that compensates the loss of performance. This performance is studied through polarization curves.

In order to carry out the study, a one dimensional mathematical model has been developed for a single cell, which takes into account the variation of atmospheric conditions with the flight altitude of the UAV and the different irreversibilities that affect performance. It is important to highlight that the mathematical model has required the development of new expressions to determine the diffusion coefficient of water in the polymer membrane. These new expressions improve on existing ones in the current available body of literature and allow the improvement of numerical simulation models of the fuel cell polarization curve.

In addition, a test bed has been developed based on the construction of a climatic chamber to test fuel cells under different stable conditions of pressure, temperature and relative humidity, allowing to control and record these conditions. Different cases have been tested obtaining results for such experiments.

From the results of the simulations with the validated models and the results from the experiments it has been concluded that the atmospheric conditions at higher altitude affect PEMFC type fuel cells negatively compared to DMFC type fuel cells, especially under conditions of extreme low pressure, high operating temperature or low relative humidity. These are unfavorable conditions for the humidification of the membrane, which decreases the proton conductivity and increases the ohmic losses. From the study of the influence of operating temperature on performance it is evident that the use of a temperature control system is beneficial in order to avoid a great decrease of the performance of the fuel cell as well as to avoid the freezing of the methanol-water solution at high altitudes.

Although there is a loss of performance, it is possible to operate fuel cells in UAV propulsion systems at low and medium altitudes.

PUBLICACIONES, CONGRESOS, PROYECTOS Y CITAS

Publicaciones

- M. Á. Raso, T. J. Leo, Ó. González-Espasandín, E. Navarro. New expressions to determine the water diffusion coefficient in the membrane of PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, 2016, pp. 19766-19770. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.075.
- Ó. González-Espasandín, T. J. Leo, E. Navarro. Corrigendum to “Fuel Cells: A Real Option for Unmanned Aerial Vehicles Propulsion”. *Hindawi Publishing Corporation; Scientific World Journal (Aerospace Engineering)* Vol. 2015, Article ID 419786, 2 pages. doi: 10.1155/2015/419786.
- Ó. González-Espasandín, T. J. Leo, E. Navarro. Fuel Cells: A Real Option for Unmanned Aerial Vehicles Propulsion. *Hindawi Publishing Corporation; Scientific World Journal (Aerospace Engineering)*, Vol. 2014, Article ID 497642, 12 pages. doi: 10.1155/2014/497642.
- T. J. Leo, O. Gonzalez, A. Gomez-Bey, L. Cadarso, E. Navarro. Fuel Cells Technology in Marine and Naval Media. *Journal of Marine Technology and Environment*, Vol.II, 2010, pp. 89-100. ISSN 1844-6116.

Congresos

- M.Á. Raso, T.J. Leo, Ó. González-Espasandín, E. Navarro. *New expressions to determine the water diffusion coefficient in the membrane of PEM fuel cells*. V Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, E-book of abstracts, Tenerife, España, July 5-08-2015, pp. 222-223. ISBN: 978-84-606-8621-7.
- Ó. González-Espasandín, E. Navarro, M. Á. Raso, T. J. Leo. *Diseño de una instalación para ensayos de pilas de combustible en condiciones atmosféricas de vuelo de un avión no tripulado*. Libro de actas del IX Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica; Cartagena, 3-5 de junio de 2015, pp. 222-223. ISBN: 978-84-606-8621-7.
- Ó. Gonzalez-Espasandin, T. J. Leo, M. Á. Raso and E. Navarro. *DMFC and PEMFC/H₂ performance under Unmanned Aerial Vehicles environmental flight conditions*. European Hydrogen Energy Conference Proceedings (abstracts: oral presentations), EHEC 2014 (Sevilla, 12-14 mayo de 2014), pp. 371-372.
- Ó. González-Espasandín, E. Navarro, M. Á. Raso, T. J. Leo. *Comparación de las actuaciones de pilas de combustible DMFC y PEM/H₂/O₂ para aplicaciones aeronáuticas en diversas condiciones ambiente*. Libro de actas del VIII Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica; Burgos, 19-21 de junio de 2013, pp. 643-651. ISBN: 978-84-92681-62-4.
- Ó. González-Espasandín, T. J. Leo, E. Navarro. Fuel Cells: *Alternative Propulsion for Unmanned Aerial Vehicles*. Proceedings of the 1st Workshop on Research, Development and Education on Unmanned Aerial Systems, RED-UAS 2011 (Sevilla, 30 de noviembre y 1 de diciembre de 2011), pp. 152-161. ISBN: 978-84-615-6269-5.

Proyectos

- Participación como investigador en el proyecto “*Desarrollo de pilas de combustible de baja temperatura sostenibles para vehículos eficientes no tripulados: desde la membrana al stack*”, Subproyecto “*Pilas de combustible de baja temperatura eficientes para vehículos no tripulados: desarrollo y ensayo de nuevas MEAs y stacks óptimos*”. 1-1-2015 al 31-12-2016. Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto-Pilas-ENE2014-53734-C2-2-R). Investigadora Principal 1 del Subproyecto: Dra. Teresa J. Leo Mena. Investigador Principal 2 del Subproyecto: Dr. Emilio Navarro Arévalo.
- Participación como investigador en el proyecto “*Desarrollo y optimización experimental de nuevas MEAs con control morfológico y carga de catalizador reducida en pilas de combustible alimentadas por bio-alcoholes*”. 1-1-2012 al 31-12-2014. Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación (ENE2011-28735-C02-02). Investigador principal: Dra. Teresa J. Leo Mena.

Citas

- J. Renau, F. Sánchez, A. Lozano, J. Barroso, F. Barreras. Analysis of the performance of a passive hybrid powerplant to power a lightweight unmanned aerial vehicle for a high altitude mission. *Journal of Power Sources*, Vol. 356, 2017, pp. 124-132. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.090.
- D. Gonzalez-Aguilera, P. Rodriguez-Gonzalvez. Drones. An open access journal. *Drones*, Vol. 1, No.1, 2017, pp. 1-5. doi:10.3390/drones1010001.
- U. C. Yayli, C. Kimet, A. Duru, O. Cetir et al. Design optimization of a fixed wing aircraft. *Advances in Aircraft and Spacecraft Science*, Vol. 4, No. 1, 2017, pp. 65-80. doi: 10.12989/aas.2017.4.1.065.
- P. Dudek, A. Raźniak, B. Lis. Rapid prototyping methods for the manufacture of fuel cells. *1st International Conference on the Sustainable Energy and Environment (SEED 2016). E3S Web of Conferences*, Vol. 10, 00127 (2016). doi: 10.1051/e3sconf/20161000127.
- W. Waiblinger, J. Kallo, J. Schirmer, K. Andreas Friedrich. High temperature polymer electrolyte fuel cell Systems for aircraft applications. *High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells*, Springer 2016. ISBN: 978-3-319-17081-7 (Print) 978-3-319-17082-4 (Online).
- T. Vogeltanz. A survey of free software for the design, analysis, modeling, and simulation of an Unmanned Aerial Vehicle. *Archives of Computational Methods in Engineering*, Vol. 23, Issue 3, 2016, pp. 449-514. ISSN: 1134-3060 (Print) 1886-1784 (Online). doi:10.1007/s11831-015-9147-y.
- J. Lee, S. Kim, Y. Sohn. An Experimental Study on the Natural Convection Heat Transfer of Air-cooling PEMFC in a Enclosure. *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*. Vol. 27, No.1, 2016.2, pp. 42-48. doi: 10.7316/KHNES.2016.27.1.042.

- Ó. Santiago, E. Navarro, M. A. Raso, T. J. Leo. Review of implantable and external abiotically catalysed glucose fuel cells and the differences between their membranes and catalysts. *Applied Energy*, Vol. 179, 2016, pp. 497-522. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.136
- C. R. Balog, B. A. Terwilliger , D. A. Vincenzi , D. C. Ison. Examining Human Factors Challenges of Sustainable Small Unmanned Aircraft System (sUAS) Operations. *Advances in Human Factors in Robots and Unmanned Systems*, Volume 499 of the series Advances in Intelligent Systems and Computing; pp. 61-73, Springer 2016. ISBN: 978-3-319-41958-9.
- N. Duy Vinh, H-M. Kim. Comparison of Numerical and Experimental Studies for Flow-field Optimization Based on Under-rib Convecion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Energies*, Vol. 9, 2016, pp. 844. doi:10.3390/en9100844.
- B. Hari, A. Dhir and R. Steinberger-Wilckens. A thermo fluid and thermo mechanical modelling of a microtubular solid oxide fuel cell stack for unmanned aerial Vehicles. *ECS Transactions*, Vol. 68(1), 2015, pp. 3133-3141. doi: 10.1149/06801.3133ecst.
- N. N. Klimenko. Preliminary design of pseudo-satellites. Basic methods and feasibility criterions. *Vestnik. Cosmonautics and Rocket Engineering*, Vol. (1) 27, 2015, pp. 59. ISSN 2075-6941.
- J. M. Krawczyk, A. M. Mazur, T. Sasin, A. W. Stoklosa. Fuel Cells as Alternative Power for Unmanned Aircraft Systems. Current Situation and Development Trends. *Transactions of the Institute of Aviation*, No. 4 (237), 2014, pp. 49-62. ISSN 2300-5408.
- A. Mendez, T. J. Leo, M. A. Herreros. Current state of Technology of Fuel Cell Power Systems for Autonomous Underwater Vehicles. *Energies*, Vol. 7, 2014, pp. 4676-4693. doi:10.3390/en7074676.
- B. Urangun, I. N. Tansel. The noise reduction techniques for Unmanned Air Vehicles. *IEEE. International Conference on Unmanned Aircraft Systems (ICUAS)*, May 27-30, 2014. Orlando, FL, USA. doi: 10.1109/ ICUAS.2014.6842325.
- S. Yuting. Unzipped Fluffy Carbon as Cathodic Catalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Departamento de Ingeniería Química Kung University (Tesis)*, 2014, pp. 1-166. <http://ir.lib.ncku.edu.tw/handle/987654321/149299>.
- E. López González, F. Isorna Llerena, M^a P. Argumosa Martínez, J. Maellas Benito et al. *Aplicación en vehículos no tripulados de sistemas híbridos de potencia basados en pilas de combustible*. Actas: II Congreso Nacional de i+d en Defensa y Seguridad, DESEi+d 2014. Ed. Centro Universitario de la Defensa Zaragoza. pp. 305-315. doi: 10.13140/2.1.5073.8888.

ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

0D	0-Dimensional
1D	1-Dimensional
3D	3-Dimensional
AFGL	Air Force Geophysics Laboratory
APU	Auxiliary Power Unit
BD	Back Diffusion
BoP	Balance of Plant
C4ISR	Command, Control, Communications, Computers, Intelligence, Surveillance, and Reconnaissance
CL	Catalyst Layer
CR	Close Range
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EOD	Electro-osmotic Drag
ETSIA	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos
ETSIAE	Escuela Técnica Superior de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio
GDL	Gas Diffusion Layer
HC	High Concentration
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition
HFC	Hidrofluorocarbonos
HIL	Hardware-in-the-loop
HR	Humedad Relativa
HTA	Heavier-than-air
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISA	International Standard Atmosphere
LiPo	Polímero de Litio
MEA	Membrane Electrode Assembly
MR	Medium Range
MRE	Medium Range Endurance
MSL	Medium Sea Level
MTOW	Maximum Take-Off Weight
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PL	Payload
PFC	Perfluorocarbonos

ppmv	parts per million by volume
PID	Proportional-Integral-Derivative
RAT	Ram Air Turbine
RFC	Regenerative Fuel Cell
rpm	Revoluciones por minuto
SOFC	Solide Oxide Fuel Cell
SR	Short Range
UAV	Unmanned Aerial Vehicle
UCAV	Unmanned Combat Aerial Vehicle

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de un sistema de propulsión en UAV.....	13
Figura 2.2. Ejemplos de sistemas de propulsión híbrida (A) serie y (B) paralelo.....	14
Figura 2.3. Comparación entre la densidad energética de pilas de combustible y de distintos tipos de baterías.....	14
Figura 2.4. Evolución 2008-2012 con el % de UAV eléctricos.	17
Figura 2.5. Evolución 2008-2012 con el % de UAV con pila de combustible.....	18
Figura 2.6. Histograma de UAV según tamaños y sistema de propulsión.....	19
Figura 2.7. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de tipo PEMFC.	21
Figura 2.8. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de metanol directo DMFC.	22
Figura 2.9. Opciones de implementación de pilas de combustible en sistemas de propulsión de UAV ..	26
Figura 2.10. Relación potencia-peso de pilas combustible comerciales de tipo PEMFC y DMFC.....	30
Figura 3.1. Presión y temperatura atmosféricas ISA.	43
Figura 3.2. Contenido de agua en la atmósfera según datos empíricos del AFGL <i>Atmospheric Constituent Profiles</i> (0-120 km) y ajuste correspondiente.....	44
Figura 3.3. Esquema de un perfil de vuelo típico de un UAV y potencia entregada por la pila de combustible.	45
Figura 3.4. Equilibrio líquido-vapor de disoluciones MeOH-H ₂ O a 341,15 K.....	47
Figura 3.5. Coeficiente de intradifusión en la membrana de Nafion® 117.	53
Figura 3.6. Contenido de agua en la membrana en función de la actividad del agua.	54
Figura 3.7. Ajuste de λ (contenido de agua en la membrana) en función de a_w (actividad del agua) para distintas temperaturas.	55
Figura 3.8. Esquema general del banco de ensayos de pilas de combustible.	66
Figura 3.9. Montaje de la cámara climática.....	68
Figura 3.10. Bomba de vacío y válvulas micrométricas.....	69
Figura 3.11. Sensor de presión y sensor de humedad.....	70
Figura 3.12. Programa para la adquisición de datos en los ensayos.....	71
Figura 3.13. Curva de polarización de la monocelda PEMFC FCSU-012.....	72
Figura 3.14. Curva de polarización de la monocelda DMFC F111.....	73
Figura 3.15. Monoceldas FSCU-012 (azul) y F111 (transparente).....	73
Figura 3.16. Cargas resistivas.....	74
Figura 3.17. Vista general del banco de ensayos de pilas de combustible.....	74
Figura 4.1. Detalle del modelo DMFC en Matlab/Simulink®.....	78
Figura 4.2. Resultados del modelo PEMFC comparados con los resultados experimentales de Yuan [2010].	78
Figura 4.3. Resultados del modelo DMFC comparados con los resultados experimentales de Xu [2010].....	81

Figura 4.4. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15$ K en función de p_{amb} a) PEMFC b) DMFC.....	82
Figura 4.5. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K en función de p_{amb} a) PEMFC b) DMFC.....	83
Figura 4.6. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15$ K en función de T_{amb} a) PEMFC b) DMFC.	84
Figura 4.7. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K en función de T_{amb} a) PEMFC b) DMFC.	85
Figura 4.8. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15$ K en función de HR_{amb} a) PEMFC b) DMFC.	86
Figura 4.9. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K en función de HR_{amb} a) PEMFC b) DMFC.	87
Figura 4.10. Variaciones de la curva de polarización en función de T_{cell} a) PEMFC b) DMFC.....	88
Figura 4.11. Resultados para la condición $T_{cell} = T(z)$ a) PEMFC b) DMFC.	91
Figura 4.12. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15$ K a) PEMFC (Escenario 1) b) DMFC (Escenario 3).....	92
Figura 4.13. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K a) PEMFC (Escenario 1) b) DMFC (Escenario 3).....	93
Figura 4.14. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15$ K a) PEMFC (Escenario 2) b) DMFC (Escenario 4).....	94
Figura 4.15. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K a) PEMFC (Escenario 2) b) DMFC (Escenario 4).....	95
Figura 4.16. Resultados experimentales a T_{amb} , HR_{amb} y distintas presiones a) PEMFC b) DMFC.....	98
Figura 4.17. Resultados experimentales a p_{amb} , HR_{amb} y distintas temperaturas a) PEMFC b) DMFC.	99
Figura 4.18. Resultados experimentales a baja temperatura a) PEMFC b) DMFC.	100
Figura 4.19. Resultados experimentales a alta temperatura a) PEMFC b) DMFC.	101
Figura 4.20. Resultados experimentales en condiciones ambiente variando la humedad a) PEMFC b) DMFC.	102
Figura 4.21. Resultados experimentales a baja presión a) PEMFC b) DMFC.	103
Figura 4.22. Resultados experimentales para la monocelda PEMFC.....	104
Figura 4.23. Resultados experimentales para la monocelda DMFC.....	105
Figura 4.24. Validación de ensayos realizados a) PEMFC b) DMFC.	107
Figura 4.25. Simulación de ensayos a T_{amb} , HR_{amb} y distintas presiones a) PEMFC b) DMFC.....	108
Figura 4.26. Simulación de ensayos a p_{amb} , HR_{amb} y distintas temperaturas a) PEMFC b) DMFC.	109

Figura 4.27. Simulación de ensayos a baja temperatura a) PEMFC b) DMFC.	110
Figura 4.28. Simulación de ensayos a alta temperatura a) PEMFC b) DMFC.	111
Figura 4.29. Simulación de ensayos en condiciones ambiente variando la humedad a) PEMFC b) DMFC.	112
Figura 4.30. Simulación de ensayos a baja presión a) PEMFC b) DMFC.....	113
Figura B.1. Puntos de congelación de soluciones metanol/agua.	144
Figura C.1. Tiempo de calentamiento/enfriamiento del líquido de circulación (etanol) del criosternostato de circulación Julabo F25-ME.	145
Figura C.2. Curva de calibración, características y errores del sensor de presión GM MAP Sensor de 1 bar.	146
Figura C.3. Variación de la sensibilidad del termopar tipo K (en verde) con la temperatura [Duff, 2010].	147

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Potencia específica para distintos sistemas de propulsión de UAV	17
Tabla 2.2. Métodos de almacenamiento de hidrógeno.	25
Tabla 2.3. Ejemplos de pilas de combustible tipo PEM en UAV.	31
Tabla 3.1. Altitudes seleccionadas para cada categoría de UAV.	46
Tabla 3.2. Relación de equipos e instrumentación utilizados.....	75
Tabla 4.1. Parámetros de los modelos PEMFC y DMFC.....	79
Tabla 4.2. Resumen de los ensayos realizados y sus condiciones atmosféricas.....	96
Tabla 4.3. Parámetros de los modelos para la simulación de ensayos.	106
Tabla A.1. Tabla 2a, AFGL Constituent Profiles (ppmv), H ₂ O.	142
Tabla C.1. Especificaciones técnicas de la bomba de vacío Edwards XDD1.	145

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

En la Introducción de esta tesis doctoral se exponen las razones que hacen que esta tesis sea de interés, su motivación y objetivos, además de describir su estructura. Para ello se presenta y analiza el ámbito científico en el que se encuadra (las pilas de combustible y las aeronaves no tripuladas), se definen los objetivos a alcanzar y su contenido, dado a través de su índice.

El interés de la tesis doctoral reside en motivos de ámbito propulsivo, energético, medioambiental, operativo y táctico (este último en el campo militar).

De la situación energética mundial, con sus implicaciones económicas y medioambientales, deriva la necesidad de desarrollar sistemas de generación y propulsión alternativos a los combustibles fósiles. La sociedad actual, y la española en particular, presenta una gran dependencia hacia este tipo de combustibles, especialmente el petróleo y sus derivados, debido a su fácil obtención (de bajo coste hasta hace pocos años), ventajas logísticas, elevada densidad energética, y versatilidad, que permite la obtención de infinidad de productos como los plásticos y los fertilizantes.

El progresivo agotamiento del petróleo ya fue modelizado en 1956 por el geofísico estadounidense Marion King Hubbert, cuya predicción para el máximo de producción en Estados Unidos fue ratificada en 1975 por la National Academy of Sciences, que confirmó la validez de los cálculos de Hubbert. Las predicciones de Hubbert para todo el planeta dan un máximo de producción para principios del siglo XXI. Esto hace que, a diferencia de la crisis energética de los años 70 del siglo pasado, motivada por condicionantes políticos, la crisis financiera actual, de altos precios de la energía y las materias primas, parece obedecer a los condicionantes expuestos por Hubbert, siendo como poco un agravante de otras causas, conflictos geopolíticos incluidos [Deffeyes, 2008]. Hay que reseñar que el constante incremento de la población mundial y la sed energética de las potencias emergentes no pueden sino empeorar la situación. Se estima que el consumo mundial de petróleo se incrementará desde los 92,5 millones de barriles diarios en 2015 hasta los 103,5 en 2040, principalmente debido a la falta de alternativas sencillas para el petróleo en el transporte por carretera y aviación [IEA, 2016]. En el mismo periodo las emisiones de dióxido de carbono aumentarán una media del 0,5 % anual. Todo ello a pesar de que la generación eléctrica basada en energías renovables pasará del 23 % al 37 % y los vehículos eléctricos serán aproximadamente 150 millones en lugar de los 1,3 millones actuales.

Por otro lado, los combustibles fósiles plantean un grave problema medioambiental. Principales causantes del CO₂ en la atmósfera, son por tanto uno de los principales culpables del

calentamiento global. Se estima que en el periodo 1880-2012, la temperatura en nuestro planeta ha aumentado 0,85 °C y se prevé un aumento de entre 0,3 °C y 4,8 °C en 2100, dependiendo del escenario [IPCC, 2014]. Para lograr el objetivo de limitar el aumento de temperatura a 2 °C hasta 2100 será necesario, según el Acuerdo de París de 2015, que el sector de la energía sea neutro en emisiones de CO₂ [Naciones Unidas, 2015]. Otros gases de efecto invernadero responsables del calentamiento global que son generados por este tipo de combustibles son el CH₄, NO₂ y el hexafluoruro de azufre (SF₆). A ello hay que añadir la contaminación acústica provocada por los motores de combustión interna.

Por todo ello urge la búsqueda de nuevas políticas energéticas basadas en la diversificación de las fuentes de energía y su procedencia, el ahorro, y la utilización de sistemas eficientes de conversión y uso de la energía.

Por supuesto, el mundo de la aviación no escapa a las consideraciones anteriores. Al presentar un crecimiento más rápido que otros sectores, también su impacto medioambiental se incrementa en la misma medida, aunque sólo supone un porcentaje pequeño del transporte mundial. Consume el 10 % del combustible mundial dedicado al transporte (y emite el 2 % del dióxido de carbono), y es uno de los mayores costes que tienen que afrontar las aerolíneas comerciales, representando más del 30 % del incremento de los costes operativos en 2010 [OECD, 2012].

Los UAV (*Unmanned Aerial Vehicle*, Vehículo Aéreo No Tripulado; acrónimo indistinto en singular y plural en español) se encuentran en un estado incipiente de desarrollo (de hecho aún está en proceso la elaboración su normativa), pero la implementación de las pilas de combustible en sus sistemas de propulsión y de generación de energía a bordo está más avanzada que en las aeronaves convencionales. Esto es debido a que al no estar tripulados, su peso es comparativamente menor, ya que no necesitan los sistemas de soporte de vida a la tripulación y los pasajeros. En el caso militar, existen otras ventajas operativas y tácticas como el menor ruido producido durante su funcionamiento y su menor firma térmica.

Los UAV han experimentado un impulso extraordinario en los últimos años, alentados por los recientes desarrollos tecnológicos y la gran variedad de aplicaciones, tanto civiles como militares. Han surgido numerosos fabricantes y grupos de investigación en multitud de países. Un UAV es una aeronave que vuela sin tripulación humana a bordo [Wezeman, 2007]. Puede controlarse remotamente desde tierra (*Remotely Piloted Aircraft System*, RPAS) o volar de forma autónoma siguiendo rutas preprogramadas, llegando incluso a tener cierta capacidad de decisión. Por tanto, todos los RPAS son UAV pero no todos los UAV son RPAS. En lo que respecta a esta tesis se tomará el término UAV, invariante en plural. El término dron es más

genérico y de uso más extendido en el ámbito periodístico. Existe una amplia variedad de formas, tamaños, configuraciones y características en el diseño de los UAV.

Una de las alternativas más interesantes a los sistemas de producción de energía que utilizan combustibles fósiles son las pilas de combustible. Puede considerarse tanto para sistemas de energía primarios a bordo (propulsión), como para alimentación secundaria de otros subsistemas. Es una tecnología en auge, con margen de mejora en la reducción de peso, volumen y costes para su aplicación aeroespacial. Son sistemas electroquímicos que convierten directamente en electricidad la energía química almacenada en los combustibles. Pueden alimentarse con diversos combustibles y su nivel de generación de ruido es bajo. Su eficiencia es mayor que en los motores térmicos, pudiendo superar el 50 %. En el caso de ser alimentadas con hidrógeno, no producen gases contaminantes, siendo el agua el único residuo, que es además un producto potencialmente aprovechable. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una pila de combustible no necesita recargarse; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila. Ésta está formada por la unión de monoceldas, constituidas por un ánodo en el que se oxida el combustible (hidrógeno, amoníaco, metanol, etc.), un cátodo en el que se reduce un oxidante (normalmente aire u oxígeno) y un electrolito conductor iónico que separa los dos electrodos anteriores [Larminie, 2003]. Los protones son conducidos a través de la membrana, pero los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía en forma de corriente eléctrica) ya que la membrana está aislada eléctricamente.

Existen distintos tipos de pilas de combustible, que se diferencian en el intervalo de temperatura de operación y en el electrolito utilizado. Las pilas tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) trabajan a baja temperatura (80-90 °C), tienen arranque rápido, utilizan electrolitos poliméricos y proporcionan elevadas densidades de corriente, lo que permite sistemas relativamente ligeros, de bajo coste y volumen en comparación con otros tipos de pilas, por lo que son más aptas para aplicaciones portátiles y automoción [Léon, 2008]. Además, las pilas tipo PEM son las que han alcanzado un mayor grado de madurez en el mercado, donde existen diversas aplicaciones comerciales.

Las pilas tipo PEM, en comparación con otros tipos de pila de combustible, disponen de una gran energía específica y una baja potencia específica, y por tanto ofrecen potenciales ventajas en UAV con baja maniobrabilidad, que son la mayoría de los desarrollados hoy en día (aplicaciones de vigilancia y observación, por ejemplo), y grandes necesidades de autonomía. Además de las ventajas medioambientales y de eficiencia ya analizadas, los bajos niveles de

ruido y firma térmica ofrecen ventajas en el campo militar. El hidrógeno y el metanol son combustibles de interés en este tipo de pilas de combustible.

Las pilas de combustible de metanol directo DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*; subcategoría de las pilas PEM), alimentadas directamente con metanol, tienen del orden de la mitad de eficiencia (mayores pérdidas por calor) y potencia específica que una PEM de hidrógeno (PEMFC), pero mayor energía específica (mayor autonomía) y mayor simplicidad. Asimismo, su sistema de almacenamiento es más ligero que en el caso del hidrógeno y la logística es más sencilla, pudiendo aprovecharse la de los combustibles fósiles. Además, el manejo y el almacenamiento del metanol son mucho más ventajosos que en el caso del hidrógeno, que requiere depósitos pesados que deben resistir altas presiones. El metanol es tóxico, pero esto no es un problema siguiendo los protocolos adecuados. Además, se puede obtener a partir de la biomasa (por destilación de madera, por ejemplo) y por tanto se puede considerar un combustible renovable.

Por tanto, las pilas DMFC podrían tener aplicación en UAV muy ligeros con bajos requisitos de maniobrabilidad. La tendencia en el mercado de UAV es precisamente hacia la miniaturización. Dada su baja potencia específica, será necesario combinarlas con baterías eléctricas formando sistemas híbridos (salvo en sistemas con baja demanda de potencia como por ejemplo los dirigibles), en caso de requisitos puntuales de alta demanda de potencia en sistemas de propulsión. Las baterías más desarrolladas hoy en días son las de Ión-Litio. Tienen altas eficiencias de conversión (hasta 90 %), y mayores potencias específicas que cualquier pila de combustible. Sin embargo, su energía específica es claramente menor, por lo que su autonomía es pequeña, requiriendo además tiempos de carga elevados.

Como se ha mencionado más arriba, una posible aplicación propulsiva de las pilas DMFC, dada su baja potencia específica, son los dirigibles. Existe un renacer de los dirigibles que se traduce en diversos estudios y prototipos, especialmente en el campo de la observación y vigilancia que lleva en el extremo al concepto de pseudo-satélite [Klimenko, 2016], en los que se están incorporando los últimos avances tecnológicos en materiales y navegación. Los requisitos propulsivos de los dirigibles son relativamente modestos, siendo mayores en el despegue y el aterrizaje. Gracias a la flotabilidad que les confiere el helio, son más eficientes y económicos que las aeronaves más pesadas que el aire a la hora de transportar cargas de pago. Tradicionalmente han funcionado con motores de combustión interna, pero no son los más adecuados para largos periodos de tiempo de operación en todos los regímenes, y a potencias muy inferiores a las nominales, lo que los hace menos eficientes [Streetly, 2010]. Por todo ello,

los motores eléctricos ofrecen buenas perspectivas de futuro, y en consecuencia las pilas de combustible pueden jugar un papel importante.

La práctica totalidad de los modelos comerciales de pila de combustible están diseñados para su uso en tierra, y los pocos que se han desarrollado para uso aeronáutico tienen el hidrógeno como combustible. Se ha encontrado escasa literatura en el estudio de condiciones ambientales en pilas de combustible. Además, hasta la fecha se han hecho estos estudios de forma limitada, bien estudiando sólo la influencia de la temperatura y la humedad [Bégot, 2010] o de la altitud (sólo hasta 220 m [Hordé, 2012]. En todos los casos los estudios se han llevado a cabo para pilas de combustible de hidrógeno y no de metanol. Por tanto, no se ha estudiado lo suficiente la operación de pilas de combustible en las condiciones de vuelo, lo que implica el análisis de la influencia de la baja presión, la temperatura o la humedad en su rendimiento.

1.2. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El objetivo general de la tesis doctoral es realizar modelos de simulación y validarlos experimentalmente para poder determinar la influencia de las condiciones ambientales sobre el rendimiento de la pila y de esta forma, poder estudiar la configuración óptima del stack y sistemas auxiliares dependiendo de su aplicación y condiciones de vuelo.

La principal aplicación será la propulsión, pero puede ser cualquier otra aplicación energética o de potencia a bordo del UAV. A continuación se enumeran los principales objetivos específicos:

- Estudiar el estado del arte de la utilización de pilas de combustible en sistemas de propulsión eléctrica para aeronaves no tripuladas (UAV), analizando su interés y la viabilidad del uso de diferentes tipos de pilas de combustible: pila de combustible de metanol directo (DMFC), apenas estudiadas para esta aplicación, y pilas de combustible de hidrógeno tipo PEM.
- Estudiar las condiciones atmosféricas en las que opera el UAV. Para ello se determinan las actuaciones y envolvente de vuelo de UAV susceptibles de utilizar pilas de combustible, llegándose a un modelo de condiciones ambientales según esa envolvente de vuelo.
- Obtener modelos de la curva de polarización de cada tipo de monocelda (PEM de hidrógeno y DMFC) que permitan su potencial utilización en el apilamiento en forma de stacks.

- Desarrollar un banco de ensayos específico en laboratorio que permita la evaluación experimental de las variaciones de condiciones atmosféricas durante la operación de la pila de combustible.
- Simular numéricamente los sistemas, analizando los resultados obtenidos al variar parámetros como altitud, humedad y temperatura atmosféricas y temperatura de operación, lo que permitirá obtener conclusiones sobre la influencia en el rendimiento para los distintos casos de vuelo.
- Ajustar y validar los modelos con los datos experimentales, analizando paramétricamente los datos de interés.

La influencia de las condiciones ambientales sobre el rendimiento de la pila de combustible resulta de interés no sólo en aplicaciones propulsivas, sino también en cualquier aplicación de suministro energético a bordo de la aeronave no tripulada.

En cuanto a las dos pilas de combustible de interés en esta tesis doctoral (PEMFC y DMFC), sus distintos intervalos de potencia específica llevan a estudiar diferentes tipos de UAV a la hora de determinar las condiciones ambientales de operación. Las pilas PEM alimentadas con hidrógeno tienen menos limitaciones; de hecho, ya hay helicópteros UAV en los que se ha implementado ese sistema [Parekh, 2010], además de UAV de tamaño pequeño y mediano de distintas tipologías. Las limitaciones en potencia específica de la pila de metanol inducen a elegir, fundamentalmente, entre dos caminos en cuanto a aplicaciones propulsivas: mini UAV o dirigible.

Para el estudio de las condiciones atmosféricas del vuelo del UAV, se tomarán datos de UAV reales, puesto que un nuevo diseño escapa de los objetivos de la tesis doctoral [Moffitt, 2006]. Para poder considerar distintas altitudes de vuelo, es necesario determinar la influencia de las condiciones atmosféricas del vuelo aeronáutico (presión, temperatura, humedad, etc.) en el rendimiento de la pila de combustible, definiendo los modelos para esas condiciones según la envolvente de vuelo de la aeronave. En vuelo, las condiciones atmosféricas cambian con mayor o menor brusquedad en función del techo del UAV, de su velocidad, del emplazamiento de los aeródromos, etc. La influencia en el rendimiento de la pila de combustible es clara, ya que parámetros como la humedad relativa atmosférica influyen en el funcionamiento de la membrana de la pila, para la que resulta clave el contenido en agua. Existen gráficas empíricas de la influencia de la altitud en una pila de combustible de un UAV con sistema de propulsión basado en una pila PEMFC del fabricante Horizon Energy Systems, pero no se encuentran estudios similares para las pilas DMFC.

Con el fin de estudiar la sensibilidad de dos tipos de pila (PEMFC y DMFC) frente a las mismas condiciones atmosféricas, es necesario modelizar ambos tipos de pilas de combustible. Primero se obtendrán los modelos de curva de polarización de cada tipo de monocelda, considerando las pérdidas por activación, concentración y óhmicas, así como el efecto del *crossover* en el caso de la pila DMFC. Las monoceldas a su vez se agrupan en stacks, que operan incorporando los sistemas auxiliares, que proporcionarán la gestión del calor, agua y combustible, y el control del sistema. Se distingue entre sistemas activos y pasivos, en función del tipo de alimentación de combustible. El bombeo de metanol a presión y el almacenamiento del oxígeno en botella son característicos de sistemas activos, que aunque pueden mejorar las actuaciones de la pila, aumentan el peso del sistema. Es necesario cuantificar cuánto afecta al rendimiento de cada tipo de pila de combustible la variación de presión y de otras condiciones atmosféricas.

Como se ha mencionado anteriormente, un objetivo es experimentar en laboratorio con algunas de esas condiciones (presión, temperatura, humedad relativa) y proponer modelos que puedan ser incorporados en la simulación. A la inversa, los modelos de simulación de la pila de combustible pueden ser validados con resultados de pilas de combustible reales, para comprobar su validez. Para ello un apartado importante dentro de la tesis es el desarrollo de un banco de ensayos específico que permita ensayar las variaciones de condiciones atmosféricas durante la operación de la pila de combustible. Ello exige diseñar y validar mecanismos que reduzcan la presión de forma controlada en la admisión de aire de la pila, así como de otras variables como la temperatura y la humedad relativa. Una vez obtenidos los resultados experimentales, se procede a la validación de los modelos desarrollados [Musio, 2011; Gou, 2010].

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

Esta tesis doctoral se organiza en seis capítulos, que se resumen a continuación:

1. **Introducción:** donde se presenta una visión general de la tesis doctoral y se definen sus objetivos y su estructura.
2. **Estudio del Estado del Arte:** donde se analiza el estado actual de los sistemas de propulsión, especialmente los basados en pila de combustible, en el campo de los UAV, a partir de la literatura existente (libros, artículos, congresos, etc.). También se presenta el estado de los tipos de pila de combustible más adecuados para los UAV, así como los sistemas de almacenamiento y la hibridación con baterías eléctricas. Por último, se revisa la literatura existente sobre la influencia de las condiciones atmosféricas de vuelo en el

rendimiento de una pila de combustible que forme parte del sistema de propulsión de un UAV.

3. **Material y Métodos:** en primer lugar se plantean los modelos matemáticos que permitan simular numéricamente el rendimiento de las monoceldas en distintas condiciones atmosféricas de vuelo. Este rendimiento se puede evaluar obteniendo la curva de polarización en función de los parámetros representativos de las condiciones atmosféricas de vuelo. Para ello es necesario determinar previamente el modelo de atmósfera a partir del análisis de las actuaciones y envolvente de vuelo de los tipos de UAV más representativos. En segundo lugar se presenta el diseño de un banco experimental climatizado de pilas de combustible, en el que poder variar magnitudes como la presión atmosférica, la temperatura o la humedad relativa. Permite ensayar los casos de interés previamente determinados.
4. **Resultados:** se presentan los resultados obtenidos en la simulación numérica de los modelos y en los ensayos realizados en el laboratorio.
5. **Discusión:** se analizan los resultados obtenidos al variar parámetros como presión, humedad relativa y temperatura de operación, lo que permite obtener conclusiones sobre la influencia en el rendimiento para los distintos casos, después de ajustar y validar los modelos numéricos con los resultados experimentales.
6. **Conclusiones:** la tesis doctoral finaliza con la exposición de las conclusiones más relevantes para los objetivos planteados inicialmente. Se analiza el posible impacto de las conclusiones obtenidas y las líneas de investigación futuras que podrían dar continuidad a este trabajo.

CAPÍTULO 2:

ESTADO DEL ARTE

2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analiza el estado del arte, a partir de la literatura científica existente, de los sistemas de propulsión en el campo de los UAV, especialmente los basados en pila de combustible y de los estudios encontrados sobre la influencia de las condiciones atmosféricas de vuelo en el rendimiento de una pila de combustible que forme parte del sistema de propulsión de un UAV.

2.2. SISTEMAS DE PROPULSIÓN EN AERONAVES NO TRIPULADAS

En el ámbito de los UAV, los sistemas de propulsión actuales están basados en diferentes tipos de motores de combustión interna alimentados mediante combustibles fósiles, aunque las baterías y los motores eléctricos van ganando presencia progresivamente. Sin embargo, la situación energética y medioambiental ya comentada ha supuesto un incentivo para el desarrollo de alternativas, de forma que las pilas de combustible han aparecido como opción para los sistemas de propulsión en los UAV. Las pilas de combustible poseen indudables ventajas en términos de autonomía, eficiencia, emisiones y furtividad, que las hacen ideales como aplicación en UAV [Hordeski, 2009].

2.2.1. ELEMENTOS DEL SISTEMA DE PROPULSIÓN

El sistema de propulsión de un UAV consta de los siguientes elementos [Austin, 2010]:

- **Fuente de energía:** combustibles químicos (de origen fósil, biocombustibles), electricidad, energía solar (en conjunción con células solares), hidrógeno, metanol, energía mecánica, energía nuclear, etc.
- **Medios de almacenamiento:** depósitos de combustible, supercondensadores, hidruros metálicos, baterías, volantes de inercia, aire comprimido, etc.
- **Conversor de energía mecánica:** motor de combustión interna, pila de combustible + motor eléctrico, etc.
- **Conversor de empuje/sustentación:** rotor, fan, hélice, motor de reacción, etc.

Los sistemas de conversión de empuje/sustentación están estrechamente relacionados con el tipo de UAV (ala fija, ala rotatoria, más ligeros que el aire, etc.). Además, los sistemas de propulsión incluyen normalmente un control de potencia, control de régimen, sistema de control térmico y el generador auxiliar de potencia eléctrica. Un esquema de sistema de propulsión de UAV se muestra en la Figura 2.1, donde el hidrógeno es la fuente de energía. El sistema de almacenamiento es el depósito de hidrógeno. El conversor de energía mecánica está basado en

la combinación pila de combustible + motor eléctrico y el conversor de empuje/ sustentación conformado por una hélice.

Figura 2.1. Esquema de un sistema de propulsión en UAV.

2.2.2. TIPOS DE SISTEMAS DE PROPULSIÓN EN UAV

A pesar del interés por los sistemas de propulsión limpios (eléctrico, solar, híbrido, combustión interna de hidrógeno, etc.) la gran mayoría de los motores de los UAV actuales pertenecen todavía a la categoría de motores convencionales de combustión interna, usualmente alimentados mediante combustibles fósiles [Austin, 2010]. Como alternativa a estos medios convencionales de propulsión, se pueden considerar tres sistemas de propulsión alternativa para UAV:

- **Sistemas térmicos:** donde se pueden utilizar diferentes ciclos termodinámicos, combustibles o tipos de motor (p. ej. motor alternativo de ignición mediante chispa alimentado por gasolina).
- **Sistemas eléctricos:** donde la potencia requerida se obtiene a través de un motor eléctrico y es generada o almacenada de diferentes formas.
- **Sistemas híbridos:** combinación de cualquiera de los sistemas previos, incluso del mismo tipo; p. ej. combinando una pila de combustible y una batería o también el concepto de pila regenerativa RFC (*Regenerative Fuel Cell*) que combina pila de combustible, batería y células fotovoltaicas.

2.2.3. HIBRIDACIÓN

La hibridación, definida como combinación de distintos tipos de sistemas de propulsión, se puede alcanzar por ejemplo combinando un motor térmico y uno eléctrico con baterías [Hung, 2012] o una pila de combustible y un motor eléctrico con baterías. En cualquier caso, la necesidad de instalar motores, baterías, inversores, sistemas de control, etc., convierte a estos sistemas en más pesados y con un mayor coste que otros. Sin embargo, presentan ventajas, que

particularizando en el caso de UAV consistirían en la adopción definitiva de sistemas alternativos y en la compensación de la baja potencia específica de las pilas de combustible frente a otros sistemas [Hordé, 2012]. Este apoyo mediante baterías eléctricas será especialmente útil en maniobras que demanden más potencia, como los despegues. Según se puede ver en la Figura 2.2, existen dos posibilidades para los sistemas híbridos: configuración en serie y en paralelo [Hung, 2012].

Figura 2.2. Ejemplos de sistemas de propulsión híbrida (A) serie y (B) paralelo [Navarro, 2010].

Figura 2.3. Comparación entre la densidad energética de pilas de combustible y de distintos tipos de baterías.

En cuanto a las baterías eléctricas, se imponen actualmente las de ión de litio (Li-ion) por su buena densidad energética y ligereza, frente a las de níquel metal-hidruro (NiMH) o níquel-cadmio, más pesadas y con problemas de memoria de carga. En particular, las baterías de polímero de ión de litio (LiPo) son las que mejores prestaciones ofrecen, pero su coste es mayor, su carga es más lenta y presentan problemas de explosión por perforación. En la Figura 2.3 se presenta una comparación entre pilas de combustible y distintas clases de baterías eléctricas en términos de densidad energética [Zhao, 2009].

2.2.4. CONVERSIÓN DE ENERGÍA MECÁNICA EN UAV

Los sistemas de propulsión de UAV se pueden clasificar por su tipo de conversión de energía mecánica. El consumo específico de combustible por unidad de empuje (TSFC, *Thrust Specific Fuel Consume*) es con mucho la característica más influyente en la evaluación de un sistema de propulsión de UAV, la relación peso/empuje es la segunda más influyente, y el coste de adquisición del motor es el menos influyente [Nelson, 2003]. Dado que la combustión interna es el método de propulsión usual, este caso se separa a su vez en motores de reacción y motores alternativos (gasolina o diésel):

- **Motores de reacción:** producen empuje y se pueden clasificar en turborreactores y turbofanés. Los turborreactores (18-21 g/(kN·s)), son típicos de los vehículos aéreos no tripulados de combate (*Unmanned Combat Aerial Vehicle*; UAV). Los turbofanés (16-18 g/(kN·s)) [Nelson, 2003], son típicos en alto subsónico y son más utilizados en la aviación comercial que en UAV aunque algunos de tipo C4ISR (*Command, Control, Communications, Computers, Intelligence, Surveillance, and Reconnaissance*) como el Global Hawk HALE UAV los utilizan. Si en lugar de empuje se suministra potencia a un eje que acciona una hélice o un rotor, pueden clasificarse como turbohélices, donde un motor de turbina está conectado a una hélice tradicional (por ejemplo, Predator B UAV MALE, motor Garrett TPE331; 0,325 kg/kWh), y motores turboeje (Allison Model 50, motor del helicóptero Northrop Grumman Fire Scout; 0,468 kg/kWh), típicos de los aviones de ala rotativa. Proporcionan un par más suave y con menos vibración que los motores alternativos, pero no son adecuados para operaciones a baja velocidad debido a su alto consumo en cargas parciales.
- **Motores alternativos o de émbolo:** Existe una gran variedad de acuerdo con el tipo de proceso de combustión (motores de encendido provocado, por compresión, etc.), de ciclo (motores de dos y cuatro tiempos), presión del colector de admisión (motor de aspiración natural y motores sobrealimentados), refrigeración (aire o

agua), etc. En este caso, la clasificación principal está determinada por el tipo de ciclo termodinámico y su correspondiente combustible, por ejemplo gasolina de aviación (Piston-AvGas, Ciclo Otto; 0,3 kg/kWh) o diésel (Piston-Diesel, Ciclo Diesel; 0,24 kg/kWh). Entre sus debilidades se encuentra que pueden existir oscilaciones en la entrega de par, lo cual puede provocar la existencia de vibraciones. Estos motores son adecuados para UAV de pequeño y mediano tamaño y para operaciones de corto alcance, por lo que el peso máximo de despegue (MTOW, *Maximum Take-Off Weight*) es típicamente <1,250 kg (Nano, Micro, Mini, Close Range (CR), *Medium Range* (MR) y *Medium Range Endurance* (MRE)) se incluyen en estas categorías).

- **Motores eléctricos:** éstos convierten la electricidad en energía mecánica moviendo una hélice, un fan o un rotor. La energía eléctrica es suministrada por una batería, una célula fotovoltaica o una pila de combustible. Tienen la ventaja de ser los más silenciosos y tener una de las firmas térmicas más bajas. En la actualidad, los micro y mini UAV son alimentados principalmente por baterías y motores eléctricos [Austin, 2010]. Aunque están experimentando una mejora continua, la demanda de electricidad proviene no sólo del motor, sino también de la carga útil y los sistemas de comunicación, limitando la autonomía o la velocidad. Las pilas de combustible y las células fotovoltaicas ya han sido probadas en vehículos aéreos no tripulados, pero siguen lejos de ser tecnologías maduras.
- **Otros tipos de motores:** como ejemplo, el motor rotativo Wankel, de funcionamiento sencillo y suave, que está ganando aceptación a medida que se resuelven sus problemas de estanqueidad y vibración torsional. Actualmente, el UAV israelí Elbit Hermes 180 y el Hermes 450 con 28 y 38 kW respectivamente, utilizan este tipo de motores; Tienen una alta durabilidad y un consumo específico de 0,35 kg/kWh [Austin, 2010].

2.2.5. EJEMPLOS Y TENDENCIAS. ANÁLISIS

Con el fin de comparar diferentes tipos de elementos de conversión de energía mecánica utilizados en UAV, en términos de potencias específicas, se han recopilado datos técnicos y se han representado en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Potencia específica para distintos sistemas de propulsión de UAV
[González-Espasandín, 2014].

TIPO	FABRICANTE/ MODELO	PESO (kg)	POTENCIA ESPECÍFICA (kW/kg)	APLICACIÓN
Motor Alternativo (dos tiempos)	Rotax 503	33,2	1,11	INTA SIVA UAV (SR)
Turboeje	Honeywell TPE 331- 10	153	4,38	PREDATOR B (MALE)
Turbofán	Pratt & Whitney Canada PW545B	347	10,86	PREDATOR C (MALE, 741 km/h)
Motor Eléctrico	ElectriFly GPMG4805 Brushless DC	1,48	5,68	Avión RC
Batería de Ión Litio	ANR 26650 Cylindrical	-	2,60	Aplicación Portátil
Pila de combustible H ₂	UTRC Gen 1	1,78	0,675	Helicóptero Mini UAV
Pila de combustible H ₂	Protonex Ion Tiger UAV (NRL)	1	0,550	UAV Ala Fija CR
Pila de combustible Metanol	Inha University, Corea del Sur [Kang, 2014]	3,485	0,072	UAV Ala Fija CR
Células Solares	Varios fabricantes	-	0,06	Aplicación Espacial
Wankel	O.S. Engines 49-PI Type II 4.97 cc	0,333	2,8	Motor UAV

Figura 2.4. Evolución 2008-2012 con el % de UAV eléctricos.

De bases de datos de UAV en el período 2008-2012, en 2008 había 85 UAV eléctricos, mientras que en 2012 había alrededor de 232 [UVS, 2012] y, como se muestra en la Figura 2.4, siguen una tendencia creciente. Baterías, pilas de combustible y energía solar son englobados dentro de “*Electric*”. En la Figura 2.5 se ha representado el número de UAV alimentados con pilas de combustible. Aunque bastante baja, se observa una tendencia de crecimiento constante.

Figura 2.5. Evolución 2008-2012 con el % de UAV con pila de combustible.

Después de observar la evolución en el uso de motores eléctricos y pilas de combustible en UAV, es importante comprobar el desglose (según [UVS, 2013]) por tipo y tamaño del sistema de propulsión de los UAV existentes en 2012, que se muestra en la Figura 2.6. Como se puede observar hay muchos factores a considerar al elegir la planta de potencia para un UAV. Sin un libro de referencia o guía actualmente disponible, es necesario hacer una evaluación exhaustiva de los requisitos de cada UAV en particular.

En cualquier caso, el motor es sólo un componente del sistema de propulsión. Debe ir montado en el UAV y debe estar provisto de medios de encendido o de arranque, suministro de combustible y, en caso necesario, refrigeración y gestión de gases de entrada y de escape, como puede ser el sistema de humidificación y de gestión del agua. Estos sistemas auxiliares se conocen como *Balance of Plant* (BoP). Todos estos elementos influirán en la elección final del tipo de planta de potencia. Cuando se comparan las potencias y energías específicas no sólo se debe tener en cuenta el peso del motor, sino también el peso del sistema de almacenamiento de energía y los sistemas auxiliares del motor. En grandes UAV, el motor tendrá por lo tanto un gran tamaño y probablemente vendrá asociado a grandes sistemas auxiliares. Sin embargo, en

un UAV de pequeño tamaño probablemente habrá una necesidad de ahorro de espacio y, consecuentemente, una selección posterior de esos sistemas.

Figura 2.6. Histograma de UAV según tamaños y sistema de propulsión. “Eléctrico” incluye baterías, pilas de combustible y energía solar; “Otros” incluye motor cohete, Wankel y H₂.

Con respecto a los sistemas de propulsión eléctrica, las baterías están actualmente limitadas a 150-200 Wh/kg y se espera que muestren un aumento de hasta 300 Wh/kg en los próximos años; un orden de magnitud inferior a la expectativa a largo plazo de la energía específica para las pilas de combustible de hidrógeno [Romeo, 2013]. No se incluye el peso del motor eléctrico y otros sistemas auxiliares y se requiere más información para poder comparar correctamente estos sistemas. Desafortunadamente, muchos autores y fabricantes no dan información detallada sobre estos sistemas; el peso de los depósitos de almacenamiento y sistemas auxiliares, tales como los sistemas de control, son generalmente desconocidos. En el caso de depósitos y baterías, para un sistema de propulsión dado, los fabricantes usualmente ofrecen tamaños diferentes, proporcionando así diferentes valores de autonomía.

Los últimos avances en el ahorro de peso tanto de motores eléctricos como de baterías han permitido que la propulsión eléctrica sea más competitiva. Su principal inconveniente es la baja densidad energética de las baterías, lo que resulta en grandes volúmenes (alrededor de cuatro veces el volumen equivalente de combustibles fósiles para una energía dada). Por lo tanto, redundando en un impacto negativo en la autonomía de los UAV.

Los avances en los motores de combustión interna se centran en la reducción de tamaño y la tecnología HCCI (*Homogeneous Charge Compression Ignition*). Esta tecnología se basa en producir auto-ignición de una mezcla pobre y homogénea (relación aire/combustible > 25) en múltiples puntos en la cámara de combustión [Albrecht, 2007; Blaxill, 2007; Kulzer, 2007]. Los UAV no están tripulados y normalmente llevan cargas útiles ligeras (por ejemplo, vigilancia y comunicaciones en caso de C4ISR), de forma que la suma de pesos del sistema de propulsión y el combustible, por lo general sobrepasa el tercio del peso total del UAV, una proporción mayor que en la aviación convencional. Cualquier ligera reducción en el peso del sistema de propulsión o en el consumo específico puede, por tanto, tener un efecto significativo en el aumento de la autonomía o la reducción de tamaño del UAV. La investigación actual se centra en la mejora de los motores de combustión interna y en el uso de nuevas fuentes o vectores de energía, como por ejemplo el hidrógeno, a través de su utilización mediante pilas de combustible.

2.3. PILAS DE COMBUSTIBLE EN LA PROPULSIÓN DE AERONAVES NO TRIPULADAS

2.3.1. FUNDAMENTOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química asociada a la materia en energía eléctrica. A diferencia de las baterías, una pila de combustible no necesita ser recargada; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la misma. Esto será determinante para sus aplicaciones. La propia pila de combustible consiste en un ánodo donde se oxida un combustible (usualmente hidrógeno, amoníaco o metanol) y un cátodo donde se reduce un oxidante (generalmente aire u oxígeno), separados por un electrolito [Larminie, 2013]. Cuando las pilas de combustible se alimentan con hidrógeno no producen *in situ* gases de efecto invernadero, siendo el agua y el calor los únicos productos, y con un bajo nivel de generación de ruido acústico. El agua, así como el calor y el aire empobrecido en oxígeno, son subproductos que podrían tener otras aplicaciones para compensar las desventajas de peso (particularmente en UAV grandes), como el suministro de agua para otros subsistemas, el deshielo o la inertización de depósitos de combustible fósil [Roessler, 2010]. Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrólisis.

En la Figura 2.7 se representa una monocelda de combustible de tipo *Proton Exchange Membrane* (PEM) alimentada con hidrógeno (PEMFC), donde una membrana polimérica conductora de protones (el electrolito), separa el ánodo del cátodo. El conjunto de membrana y

electrodos, llamado MEA (*Membrane Electrode Assembly*), se encuentra cerrado entre dos placas monopolares con canales por donde se introducen el combustible y el oxidante. Cuando las monoceldas se apilan formando un *stack* las placas están mecanizadas con canales a ambos lados y se denominan placas bipolares. El electrodo (ánodo o cátodo) está formado por la capa de difusión (*Gas Diffusion Layer*, GDL) y la capa catalítica (*Catalyst Layer*, CL). Se suministra hidrógeno de un depósito al ánodo, y oxígeno procedente del aire o un depósito al cátodo. Ambos gases entran a los canales de las placas bipolares y se distribuyen a través de las capas de difusión. El hidrógeno, al llegar al catalizador del ánodo se oxida y se disocia en protones y electrones. Esta disociación está provocada por el catalizador (usualmente platino). Los protones viajan a través de la membrana hasta el cátodo, pero los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía en forma de corriente eléctrica) ya que la membrana está aislada eléctricamente. El catalizador del cátodo se encarga de combinar los iones procedentes de la membrana con el oxígeno (el oxígeno se reduce), dando agua como resultado. La membrana debe contener un mínimo de humedad, por lo que la temperatura de operación de la pila de combustible está limitada a 80-90 °C, también por el riesgo de degradación de la membrana. Las reacciones que tienen lugar durante el proceso son las siguientes:

Reacción en el ánodo: $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Reacción en el cátodo: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Reacción global de la pila: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Figura 2.7. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de tipo PEMFC.

El funcionamiento es totalmente análogo en una pila de combustible de metanol directo DMFC, sólo que los protones provienen del metanol. El esquema está representado en la Figura 2.8. Parte del metanol atraviesa la membrana (típicamente Nafion®) sin disociar, efecto indeseado llamado *crossover* y que reduce el rendimiento de la pila de combustible. En este caso las reacciones del proceso son:

Reacción en el ánodo: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$

Reacción en el cátodo: $3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$

Reacción global de la pila: $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Figura 2.8. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de metanol directo DMFC.

Por lo general, las monoceldas de pilas de combustible producen bajas tensiones (inferior a 1,2 V en circuito abierto para una monocelda) y deben ser apiladas en *stacks* para poder alcanzar la potencia requerida para la mayoría de las aplicaciones de UAV. Dado que las pilas de combustible son por su naturaleza dispositivos modulares, su potencia puede ir de μW a MW, por lo que resultan útiles en multitud de aplicaciones.

Las principales ventajas de las pilas de combustible son sus bajas emisiones, alta eficiencia, modularidad, reversibilidad (esta propiedad es explotada en sistemas RFC) [Romeo, 2013], flexibilidad de combustible, gama de aplicaciones, bajo ruido acústico y baja firma infrarroja. Sin embargo, sus desventajas incluyen coste, sensibilidad al envenenamiento del catalizador de los electrodos, su estado de desarrollo y la falta de disponibilidad de H_2 . En los sistemas alimentados por motores alternativos y de reacción, el combustible sólo contribuye a la propulsión en el 18-25 % de su energía, mientras que en las aeronaves con pilas de combustible esta eficiencia está entorno al 44 % [Renouard-Vallet, 2010].

2.3.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE Y SU IDONEIDAD PARA UAV

Existen distintos tipos de pilas de combustible, que difieren en el intervalo de temperatura de operación y el electrolito utilizado. Combinando estos tipos de pilas de combustible con otros elementos emergen nuevos conceptos como los sistemas RFC, donde la pila de combustible utiliza además su modo de reversibilidad como un electrolizador (p. ej., el UAV solar Helios de la NASA en ciclos día/noche), o sistemas híbridos, que dependen de las baterías cuando se requiere más potencia disponible en maniobra [Fürruter, 2009]. Las diferentes características de cada tipo de pila de combustible definen la aplicación más apropiada. Las pilas de combustible de alta temperatura generalmente no se consideran apropiadas para los vehículos aéreos no tripulados debido a su gran tamaño y peso, alto tiempo de arranque y a los sistemas auxiliares requeridos para gestionar el calor disipado. Sin embargo, ha habido algunos intentos de miniaturización en su aplicación a UAV, utilizando una combinación de RFC y energía solar, adecuada para vuelos de larga duración (hasta 5 años, proyecto Boeing/DARPA con *Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC [Fuel Cell Today, 2013]).

Además de los UAV, la aviación general y las aeronaves de transporte comercial son campo de posibles aplicaciones para pilas de combustible. Varios proyectos como el Antares DLR-H₂, desarrollado en 2009 por el Centro Aeroespacial Alemán, o el primer vuelo de un avión con pila de combustible tripulado realizado por la filial de Boeing en Madrid en 2008 son ejemplos de aplicaciones de Aviación General. Por otro lado, A320 ATRA y ENFICA-FC [25] son proyectos que han explorado la sustitución de elementos de aeronaves comerciales como la Ram Air Turbine (RAT) o Auxiliary Power Unit (APU) [Pratt, 2013].

Las pilas de combustible de tipo PEM funcionan a baja temperatura (típicamente 50-70 °C); el uso de electrolito polimérico proporciona densidades de corriente elevadas. Tienen una puesta en marcha rápida, alta energía específica y baja potencia específica. Por lo tanto, ofrecen ventajas potenciales para UAV de baja maniobrabilidad y gran autonomía, que es el tipo de UAV más desarrollado actualmente (utilizado principalmente en aplicaciones de vigilancia, C4ISR). La razón es que estas propiedades permiten el desarrollo de sistemas relativamente ligeros, de bajo coste y de volumen reducido en comparación con otros tipos de pilas de combustible [Léon, 2008]. Además, las pilas de combustible de tipo PEM han alcanzado un mercado más maduro y ya existen varias aplicaciones comerciales [Hordeski, 2009; Léon, 2008]. Además de lo anterior, la eficiencia y los beneficios medioambientales, su bajo ruido acústico y firma térmica son importantes ventajas en el campo militar. El combustible utilizado es hidrógeno y puede ser almacenado por diferentes medios (compresión, licuefacción, hidruros metálicos o químicos). El hidrógeno se obtiene generalmente a partir de gas natural debido a

razones económicas, pero también es un combustible renovable, ya que puede ser producido a partir de la electrólisis del agua utilizando energía solar o eólica. Las desventajas del hidrógeno incluyen los costes de generación (es un vector de energía, no una fuente de energía), los costes de la compresión/licuefacción en el almacenaje debido al peso adicional y el volumen necesario, la distribución logística y cuestiones de seguridad como el riesgo de explosión. Sin embargo, su principal ventaja es que tiene un alto poder calorífico y que los productos de reacción son sólo agua y calor.

Las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), un subtipo de pilas de combustible PEM alimentadas directamente con metanol (CH_3OH), tienen aproximadamente la mitad de eficiencia (mayores pérdidas de calor) y potencia específica que las pilas de combustible PEM, pero mayor energía específica (mayor autonomía) y sencillez [Larminie, 2003; León, 2008]. Además, el sistema de almacenamiento es más ligero que en el caso del hidrógeno, al ser una disolución líquida de metanol en agua y no haber necesidad de compresión, por lo que la logística es más simple, capaz de aprovechar potencialmente la red de distribución de combustibles fósiles. Sumado a esto, la manipulación y almacenamiento del metanol es mucho más ventajosa que la del hidrógeno, que requiere depósitos pesados que deben soportar altas presiones. Aunque el metanol es tóxico, no es un problema si se siguen los protocolos apropiados. Otra ventaja es que se puede obtener a partir de biomasa (por ejemplo, destilación de madera) y por lo tanto podría considerarse un combustible renovable [Zhao, 2007]. La reacción en la pila de combustible sólo produce agua y CO_2 , y si se obtiene el metanol por destilación vegetal, el CO_2 se reabsorbe por la biomasa producida para generar el nuevo metanol, cerrándose así el ciclo. Con costes inferiores a los del hidrógeno, ya existen pilas de DMFC para aplicaciones terrestres, que podrían aplicarse en UAV de poca maniobrabilidad y muy ligeros. La tendencia del mercado de los UAV es precisamente hacia la miniaturización. Dada su baja potencia específica, en el caso de requisitos específicos de alta demanda de potencia, las pilas de combustible DMFC (y también las PEMFC) probablemente necesitarán combinarse con sistemas híbridos de baterías (excepto en sistemas con baja demanda de energía, como dirigibles).

Las pilas de combustible de tipo SOFC son pilas de combustible de alta temperatura (por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$). El estado de desarrollo de las SOFC es inferior al de las PEM, además de ser más pesadas. Sin embargo, el reformado de queroseno para obtener hidrógeno en SOFC es relativamente simple [Roessler, 2010]. Por lo tanto, podrían tener interés en futuras aplicaciones en aeronaves, ya que el queroseno seguirá siendo el combustible más importante en los próximos años.

En el caso de UAV de muy pequeño tamaño, los sistemas de hidrógeno comprimido no son prácticos, ya que no son escalables hacia abajo. En este caso, es preferible utilizar combustibles líquidos no criogénicos tales como metanol o hidruros químicos, donde el almacenamiento y suministro de combustible se considera más crítico que el propio funcionamiento de la batería. El hidrógeno líquido, debido al peso adicional del aislamiento necesario por la criogenización, que deriva en mayor ineficiencia y coste, no parece el más adecuado para las aplicaciones de UAV. En la Tabla 2.2 se resumen las características de distintos sistemas de almacenamiento [Barbir, 2012; Hoogers, 2003; Larminie, 2003; León, 2008].

Tabla 2.2. Métodos de almacenamiento de hidrógeno.

MÉTODO	VENTAJAS	OBSTÁCULOS
CILINDROS DE GAS COMPRIMIDO	Típico 200 bar, bajo coste, disponibilidad general.	Baja cantidad almacenada hasta 200 bar. Densidades energéticas a 700 bar menores que la gasolina y gasóleo.
DEPÓSITOS DE LÍQUIDO	Conocida; buena densidad de almacenamiento.	A baja T requiere aislamiento extraordinario. Coste elevado. Pérdidas por evaporación. Requiere mucha energía. Energía almacenada inferior a comb. fósiles.
HIDRUROS METÁLICOS	Almacenamiento sólido con formas variables. Muy seguro.	Peso elevado, caro, degradable con t , el relleno exige circuito de refrigeración.
HIDRUROS QUÍMICOS	Existe algún ejemplo en UAV (AEROPAK). Reacciones de formación de hidruros reversibles conocidas, ej. NaBH_4 ; compacto.	Problemas con la manipulación de residuos y en infraestructuras necesarias.
NANOTUBOS DE CARBONO	Pueden llegar a tener elevada densidad de almacenamiento y ser ligeras y baratas.	Ni entendidas ni desarrolladas plenamente. Las promesas iniciales no acaban de materializarse.

Ya existen ejemplos en los que una pila de combustible suministra energía a un motor eléctrico, que a su vez impulsa una hélice o un rotor, tal como un helicóptero UAV propulsado por una pila de combustible PEM alimentada con hidrógeno comprimido [Parekh, 2010]. Los

avances en pilas de combustible PEM alimentadas con hidrógeno comprimido han logrado potencias específicas de hasta 1,4 kW/kg en el entorno de los 100 kW, aunque para el entorno de 1 kW, sólo están disponibles comercialmente 250 W/kg. Estas cifras pierden alrededor de otro 20 % cuando se añade el peso del motor eléctrico, lo que lleva a cifras finales peores que otros sistemas. Además, la masa de hidrógeno, añadida a su sistema de almacenamiento, empeora aún más las cifras con respecto a los combustibles fósiles; los datos sobre los sistemas de metanol no son tan desfavorables con respecto al sistema de almacenamiento. Sin embargo, en las pilas de combustible el proceso de conversión de energía es muy eficiente en comparación con los motores de combustión interna y se consigue una gran autonomía. Esto se debe a su alta energía específica, haciéndolos muy adecuados para misiones de vigilancia de larga duración. Como ejemplo, el Puma UAV equipado con una pila Protonex PEM voló 9 horas, mejorando en 2 horas el vuelo del mismo UAV eléctrico con sólo baterías [New Atlas, 2008]. La Figura 2.9 resume las opciones más viables para implementar sistemas de propulsión de pilas de combustible en UAV.

Figura 2.9. Opciones de implementación de pilas de combustible en sistemas de propulsión de UAV.

Los sistemas auxiliares de un UAV impulsado por pilas de combustible incluyen el sistema de gestión térmico, el sistema de humidificación, depósitos, bombas, controlador, etc. El peso de estos sistemas es muy variable y puede llegar desde el 14,83 % (UTRC UAV helicóptero demostrador) [Parekh, 2010], pasando por el 43,25 % (UAV de desarrollo propio)

[Bradley, 2006] hasta el 83,33 % (Ion Tiger NRL UAV) [Swider-Lyons, 2011]. Los sistemas auxiliares consumen parte de la potencia bruta (aproximadamente un sexto en el avión tripulado Boeing Fuel Cell Demonstrator) [Lapeña-Rey, 2007].

Los dirigibles son también una nueva aplicación potencial para las pilas de combustible. Hay un resurgir de estas aeronaves que está derivando en varios estudios y prototipos, especialmente en el campo de la vigilancia, donde se están incorporando los últimos avances tecnológicos en materiales y navegación [Jennings, 2011]. Los requisitos en la propulsión de estas aeronaves son relativamente modestos, siendo lógicamente más altos para despegue y aterrizaje. Debido a la flotabilidad conferida por el helio, son más eficientes energéticamente y más baratas de operar que las aeronaves más pesadas que el aire (HTA; Heavier-than-air) al transportar cargas útiles. Tradicionalmente, han trabajado con motores de combustión interna, que son adecuados para el tiempo de vuelo largo en todos los regímenes (incluyendo la reversa). Sin embargo, por lo general funcionan con una potencia mucho menor que la nominal, por lo que son ineficientes [Streetly, 2010]. Por lo tanto, los motores eléctricos ofrecen buenas perspectivas y las pilas de combustible podrían desempeñar un papel importante. Específicamente, el tipo DMFC sería adecuado para dirigibles debido a su gran autonomía y baja potencia específica. Un ejemplo es el proyecto de Lockheed Martin, llamado High Altitude Airship, que operará en una posición geoestacionaria por encima de la *jet stream* (una ventaja sobre los motores de combustión interna, que exhiben una altitud operativa máxima), permitiendo su uso como plataforma de vigilancia, a modo de pseudo-satélite. Es un dirigible de 137 m de longitud con un sistema de propulsión RFC solar/ H_2/O_2 que podría permanecer 10 años volando y ser una alternativa a los satélites [Lockheed Martin, 2017]. Su mayor restricción debida a la altitud es la necesidad de almacenar el oxidante a bordo en forma de depósitos de oxígeno comprimido. La mayoría de las pilas de combustible toman sin embargo el oxígeno directamente de la atmósfera para ahorrar peso y volumen de almacenamiento, de forma que también tienen una restricción de altitud.

2.3.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE EN UAV

A partir de lo visto anteriormente, las ventajas de utilizar pilas de combustible para la propulsión de UAV se pueden resumir en:

- Más eficientes que las tecnologías de combustibles fósiles.
- Alta energía específica, que implica mayor autonomía.
- Fiabilidad: escasez de partes móviles y fácil automatización.

- Flexibilidad de funcionamiento: en la medida en que son reversibles, pueden trabajar a alto rendimiento sin interrupción en un amplio intervalo de demandas de potencia, a la que se pueden adaptar rápidamente. De todos modos, esto no es suficiente en caso de maniobras exigentes como el despegue, por lo que la hibridación con baterías es a menudo necesaria.
- Modular y fácil de implementar.
- Conversión directa de energía (sin combustión).
- Ruido acústico y vibraciones insignificantes.
- Bajo o nulo nivel de emisiones contaminantes.
- Variedad de aplicaciones: además de los sistemas de propulsión en UAV, pueden ser utilizados en APU, sistemas de energía auxiliar, estaciones de control en tierra, etc.
- El agua, así como el calor y el aire empobrecido en oxígeno, son productos secundarios de la pila de combustible que podrían tener otras aplicaciones para compensar las desventajas de peso (particularmente en grandes UAV), como el suministro de agua para otros subsistemas, el deshielo o la inertización de depósitos de combustible fósiles.

Las principales desventajas son:

- Alto coste: todavía no es una tecnología madura y utiliza materiales caros como el platino, utilizado como catalizador.
- Sensibilidad a la contaminación del combustible (presencia de CO o CO₂ en el hidrógeno que envenena el catalizador de platino), que requiere costosos sistemas de filtración.
- La necesidad de personal cualificado para el mantenimiento.
- Baja potencia específica en comparación con otros sistemas, especialmente en pilas DMFC.
- Baja disponibilidad del hidrógeno: el H₂, uno de los combustibles utilizados en las pilas de combustible, es naturalmente escaso. Se debe obtener a través de la electrólisis del agua o el reformado de hidrocarburos, definiéndolo como un portador de energía en lugar de una fuente de energía. La infraestructura de

distribución es reducida en la actualidad, solamente reseñable en Japón, Alemania y California.

- Fiabilidad no probada para uso comercial: hay pocos UAV comerciales reales que utilicen pilas de combustible y donde existen, su implementación es muy reciente y su tecnología está por lo tanto lejos de considerarse madura.
- Aspectos de seguridad relacionados con la manipulación del H_2 : el hidrógeno gaseoso forma mezclas explosivas con el aire; el metanol es tóxico. Este hecho tiene influencia, para un entorno militar, en la logística del suministro de combustible en el campo de batalla.

Con las razones expuestas anteriormente, las ventajas y desventajas de un sistema de propulsión de UAV basado en pilas de combustible son prácticamente las mismas que las de la propia pila de pilas de combustible, ligeramente empeorada por la necesidad de añadir el motor eléctrico y por tanto el peso que implica.

2.3.4. EJEMPLOS EN EL MERCADO. ANÁLISIS

En la Figura 2.10 se representa la potencia frente al peso de pilas de combustible comerciales PEM de hidrógeno (PEMFC) y DMFC utilizadas en cualquier tipo de aplicación, mayoritariamente terrestre. Una elipse de color rojo rodea la zona que incluye distintos ejemplos encontrados de aplicación directa en UAV. Esta zona corresponde lógicamente a valores de alta relación potencia-peso.

El peso del depósito de combustible y de otros sistemas auxiliares asociados se incluye cuando este dato está disponible. Se consideran los casos de pilas de combustible PEM en casos de UAV y también en aplicaciones generales de aeronaves. Se puede ver que hay pilas de combustible PEM que podrían adaptarse fácilmente a los UAV, puesto que tienen valores similares de potencia y peso que las ya existentes.

La recopilación de datos técnicos relevantes de pilas de combustible tipo PEM para aplicaciones de UAV se muestra en la Tabla 2.3. Esta tabla permite la comparación entre los diferentes tipos de sistemas de almacenamiento de combustible en relación con los tamaños y las potencias específicas de las pilas de combustible de los distintos UAV relacionados. La forma más común de almacenamiento es el hidrógeno comprimido, aunque existen ejemplos de otros tipos, como los hidruros, el hidrógeno líquido e incluso un ejemplo de metanol.

Figura 2.10. Relación potencia-peso de pilas combustible comerciales de tipo PEMFC y DMFC.

Tabla 2.3. Ejemplos de pilas de combustible tipo PEM en UAV.

COMBUSTIBLE	FABRICANTE /MODELO	PESO (kg)	POT. (W)	POTENCIA ESPECÍFICA (W/kg)	APLICACIÓN/ NOTAS
Cartuchos químicos de hidruro	Horizon Energy Systems/AEROPAK	0,470	200	425,53	IAI Bird Eye 650 LE UAV 10A-21V nominal. 600 W con baterías LiPo. Cartucho Tipo I: 446 Wh/kg. Tipo II: 607 Wh/kg. Tb. Usado en Bluebird Boomerang Mini UAV y Elbit Skylark UAV.
Sodium Borohydride	Protonex/UAV C-250	1,2	250	208,33	500 W pico con baterías. Fuel 833 Wh/kg hidratado. Cartucho 1,8 kg; 1,5 l.
H ₂ comprimido	Protonex/Spider Lion UAV (NRL)	1,77	95	53,67	Spider Lion Micro UAV 2005, 3 horas autonomía
H ₂ comprimido /líquido	Protonex/Ion Tiger UAV (NRL)	1	550	550	Ion Tiger UAV. 550 W FC (1 kg+3,6 kg depósito 0,5 kg H ₂), 26h1m record vuelo en 2009. Peso total planta (incluye fuel y refrigeración)=6 kg; Energía específica 1300 Wh/kg. 26h autonomía. 48h en 2013 con depósito de LH ₂ .
H ₂ comprimido	EnergyOr/EO-310-XLE	3,95	310	78,48	Demostrador Radiant Coral Technologies. 1 ^{er} vuelo UAV 25 febrero 2013. Híbrido. El peso incluye sistemas auxiliares.
H ₂ comprimido	EnergyOr/EO-210-XLE	3,65	250	68,49	El peso incluye sistemas auxiliares.
H ₂ comprimido	DLR/HyFish UAV	3	1000	333,33	HyFish UAV 2007. Vuelo 0,5 horas.
H ₂ comprimido	UTRC/Gen1	1,78	1200	674,16	Helicóptero UAV (11 octubre 2009) FC (675 W/kg) Planta propulsora (500 W/kg) Minicopter Maxi Joker. Vuelo 20 min.
H ₂ comprimido	BCS/BCS500	6,35	500	78.74	Georgia Tech University UAV 2006. Peso planta 12 kg.
H ₂ comprimido	Horizon Energy Systems/H-100	1,36	100	73,53	Johannesburg University Piper Cub UAV
Sodium Borohydride	Protonex/ProCore VI	0,408	800	1960,78	Aerovironment Puma UAV 2008. Autonomía 9h
H ₂ comprimido	Horizon Fuel Cell Technologies	5	650	130	Pterosoar Micro UAV 2008. Oklahoma State y California State Univs. 15,5h autonomía. FC 480 Wh/kg.

COMBUSTIBLE	FABRICANTE /MODELO	PESO (kg)	POT. (W)	POTENCIA ESPECÍFICA (W/kg)	APLICACIÓN/ NOTAS
H ₂ Líquido	NASA/Sensor Technology/Aerovironment	-	-	-	Aerovironment Global Observer (GO-1). 65.000 ft alt., 7 días autonomía. PL 180 kg.
Metanol	Inha University	3,485	251	72,023	Vuelo 11 min en 2013, sistema híbrido en avión RC

En la actualidad, la energía específica de un sistema de pila de combustible PEM es de 700-1000 Wh/kg, lo que ya implica una gran autonomía en tiempo de vuelo, pero se estima que aumentará hasta 10 kWh/kg en los próximos 10-15 años y hasta 20 kWh/kg dentro de 20-30 años, que si se lograra, permitiría el vuelo totalmente eléctrico de un avión comercial de gran tamaño [Romeo, 2013]. En el caso de DMFC, la ventaja en términos de autonomía proviene del almacenamiento del metanol. El contenido energético equivalente a 50 litros de gasolina es, teniendo en cuenta la masa del depósito, 80 kg de metanol, mientras que la cifra análoga respecto al H₂ (300 bar comprimido) es de 442 kg [Hoogers, 2003]. También se debe prestar atención a la posible pérdida de rendimiento en las pilas de combustible, dependiendo de las condiciones ambientales del vuelo de la aeronave (cambios en la presión, temperatura [Bégot, 2010], vibración, humedad, salinidad, radiación, choque, etc.). La mayoría de las pilas de combustible están diseñadas para trabajar en tierra, de manera estática, con condiciones ambiente relativamente estables. Sin embargo, en vuelo, estas condiciones cambian más o menos en función del techo de vuelo operativo del UAV, su velocidad, ubicación del aeródromo, etc. La influencia en el rendimiento es relevante, ya que parámetros como la humedad afectarán el funcionamiento de la membrana de la célula de combustible. Existe poca literatura sobre la influencia de las condiciones ambientales en el rendimiento de un UAV ([Hordé, 2001; Renouard-Vallet, 2010; Bégot, 2010], para las condiciones de vuelo en aviación comercial), aunque la empresa fabricante Horizon Energy Systems ha publicado datos sobre sus especificaciones técnicas (pila de combustible UAV Aeropak, 200 W, cartucho de hidruro metálico [HES, 2012]). El estado del arte de estos aspectos se revisará con más profundidad en el apartado 2.4.

2.4. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES ATMOSFÉRICAS DE VUELO EN EL RENDIMIENTO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Existen algunos ejemplos en la literatura de UAV experimentales con pilas de combustible integradas en su sistema de propulsión. Las referencias a la influencia de las condiciones atmosféricas en el rendimiento de las mismas son escasas. La gran mayoría corresponde al caso PEMFC. Yang [2016] presenta un sistema híbrido PEMFC-LiPo con el que realiza un vuelo real de un UAV de 21,19 kg (pila de combustible de 877 W y 2,3 kg, sistema completo de 7,82 kg + 0,85 kg de baterías). Hace mención a la influencia de factores externos como la altitud o la temperatura atmosférica, señalando que pueden perjudicar el rendimiento, pero no cuantifica sus efectos. Swider-Lyons, [2014] expone las conclusiones obtenidas sobre los vuelos del UAV Ion Tiger, del U. S. Naval Research Laboratory. Porta un sistema no híbrido (sin baterías) con una pila de combustible PEMFC de 550 W del fabricante Protonex Technology Corporation, con el que prueban dos tipos de depósito de hidrógeno, gaseoso y líquido, con el que consiguen un récord de 48 horas en vuelo. El sistema dispone de un compresor para aumentar la presión de admisión en el cátodo. Se destaca el mayor rendimiento logrado al aumentar esa presión, y que el compresor supone un mayor gasto energético y una penalización en el peso. En cuanto a la temperatura, se concluye la necesidad de intercambiadores de calor de mayor tamaño cuando las pilas de combustible son de bajo rendimiento, lo que las hace poco adecuadas para la propulsión de UAV, como en este ejemplo, sin el apoyo de baterías. Es el caso de pilas de combustible de baja temperatura, que utilicen catalizadores ineficientes (por ejemplo, sin platino), o DMFC. Rhoads [2010] muestra el diseño y los ensayos de un UAV con una pila de combustible integrada capaz de alcanzar una autonomía en vuelo de 24 horas. Se montan dos pilas de combustible de 300 W tipo PEM del fabricante Horizon Fuel Cells. No se hace referencia a condiciones atmosféricas. Ward [2010] ofrece un planteamiento similar para el UAV Kenyalang, con una pila de combustible de 500 W de H₂. La altitud alcanzada durante los ensayos en vuelo fue muy baja (> 10 m), por lo que las condiciones atmosféricas no adquirieron gran relevancia. Lee [2013] realiza un vuelo real de 22,13 horas con un UAV con un sistema de propulsión híbrido que combina células solares, baterías y una pila de combustible PEMFC de 200 W que toma el oxígeno del aire, mencionándose una altitud alcanzada de 500 m. Kim [2012] describe el diseño, construcción y ensayos en vuelo de una duración de 2 horas de un pequeño UAV propulsado por una pila de combustible tipo PEM. Un generador produce el hidrógeno a partir de borohidruro de sodio. Se realizan ensayos en túnel aerodinámico para evaluar la idoneidad de la toma de aire de la pila de combustible, de forma que admitiera el aire suficiente para la operación y refrigeración sin

necesidad de ventilador. El ensayo en vuelo presenta algunos problemas en la variación de prestaciones de la pila de combustible al variar las condiciones ambiente. De hecho, una de las conclusiones del trabajo es la necesidad de evaluar la operación de la pila de combustible en condiciones climáticas extremas y días de lluvia. Bradley [2006], del Georgia Institute of Technology, muestra los resultados de los ensayos realizados con un UAV de desarrollo propio impulsado por una pila de combustible de tipo PEMFC, también propia, de 448 W. Se mantiene la presión del cátodo constante con flujo variable mediante dos compresores. Al ser un sistema auto-humidificado, el control de flujo permite evitar que la membrana se deshidrate a bajas densidades de corriente, dado que se produce menor cantidad de agua. Realizan ensayos en vuelo a baja altitud (25 m), por lo que las condiciones de la atmósfera no son relevantes. Kang [2014] representa el único vuelo real encontrado de un UAV impulsado con una pila de combustible de tipo DMFC. El sistema es lógicamente híbrido y combina una pila de combustible de 251 W a 71,3 °C con baterías LiPo. Para reducir el peso y el volumen, las placas bipolares están construidas en material compuesto de fibra de carbono, siendo conductoras gracias a la presencia de partículas de grafito. Incluso la tornillería está aligerada mediante la utilización de materiales plásticos en lugar de metálicos. Con esto se consigue un peso de 3,485 kg para la pila de combustible, con una potencia específica resultante de 72,023 W/kg. Las prestaciones no se ven menguadas con este cambio de materiales. El posterior ensayo en vuelo resulta exitoso consiguiéndose el funcionamiento sin baterías en la fase de crucero a 175 m de altitud, en la que incluso la pila de combustible DMFC permite la recarga parcial de las baterías.

Se han encontrado otros trabajos que no se refieren a vuelos reales con UAV, pero sí a ensayos en tierra o a estudios pensados como paso previo. Gong [2016] realiza una serie de simulaciones hardware-in-the-loop (HIL), ensayando en tierra una pila de combustible comercial PEMFC AeroStack de 250 W, en conjunción con un diseño de UAV con sistema de propulsión híbrido. El estudio se centra en introducir parámetros de misión del UAV más complejos que en estudios anteriores. Se hace mención a la influencia de la temperatura de la pila de combustible en su rendimiento (no de la temperatura atmosférica) y a su importancia en el grado de hidratación de la membrana polimérica. Verstraete [2014] ensaya en banco la pila de combustible AeroStack, del fabricante Horizon Energy Systems. Está diseñada para su uso en UAV y es del tipo PEMFC, auto-humidificada. Durante el ensayo no se simulan condiciones ambiente. Una de las conclusiones es que en un sistema híbrido como el ensayado, cuando se trabaja a máxima potencia, la batería protege a la pila de combustible a la hora de evitar la deshidratación de la membrana. Chang [2004] lleva a cabo una serie de ensayos de altitud sobre una pila de combustible comercial de tipo PEMFC. Aunque el objeto de estudio es la aviación general tripulada y no los UAV, resulta interesante la instalación experimental para simular

ensayos en altitud. La cámara de altitud es de tipo abierto y permite controlar la presión, aunque no la temperatura ni la humedad relativa. Se comprueba con los ensayos que la pila de combustible Ballard experimenta una caída de potencia desde los 1.300 W a nivel del mar hasta los 970 W a 5.000 ft. Pratt [2005] evalúa experimentalmente el comportamiento de una pila de combustible de tipo PEMFC en condiciones de altitud. Entre las posibles aplicaciones mencionadas se encuentran los UAV. La cámara climática utilizada es capaz de operar a baja presión y controlar la temperatura y humedad relativa del flujo de entrada. Como conclusión, la disminución de la presión implica una bajada en el rendimiento. A diferencia de otros trabajos, el efecto de la humedad relativa del aire ambiente no mostró ser estadísticamente significativo en los intervalos estudiados. Es posiblemente debido a densidades de corriente bajas durante los ensayos y al diseño único de la pila de combustible. Destaca que el principal efecto de la baja presión se produce sobre las pérdidas por activación. Renau [2015] estudia la utilización de pilas de combustible en un determinado UAV ligero de forma que se puedan alcanzar grandes altitudes. Se trata de sustituir el motor de combustión interna por uno eléctrico alimentado por una pila de combustible de tipo PEMFC, de forma que se logre extender el techo de vuelo operativo hasta los 10.000 m. Se menciona la importancia de las condiciones atmosféricas, señalando que la baja presión presente a grandes altitudes obliga a la utilización de depósitos de oxígeno a bordo en esos casos. Además, la temperatura ambiente influye en el diseño del sistema de refrigeración. En cuanto a otros tipos de pilas de combustible, Chu [2015] presenta un sistema basado en pila SOFC de 300 W con reformado de propano al que realiza un ensayo de larga duración en tierra. Es un sistema pensado para su aplicación directa en un UAV.

Otro tipo de trabajos están centrados en el estudio de la influencia de distintas variables atmosféricas en el rendimiento de pilas de combustible con aplicación aeronáutica en general. Hordé [2012] realiza un estudio experimental y numérico de sensibilidad a la altitud en pilas de combustible PEMFC, centrado en el ámbito de la aviación. El modelo es 0D. El rendimiento de la pila de combustible se analiza a diferentes altitudes variando la presión y la estequiometría, empleando para ello un compresor, concluyendo que las bajas presiones asociadas a grandes altitudes producen una degradación de la curva de polarización. Se concluye que a grandes altitudes como 5.000 m es preferible utilizar sistemas anaeróbicos. Los ensayos no se realizan en cámara climática, sino en los Alpes, a distintas altitudes. Se destaca la escalabilidad del experimento: resultados iguales para una monocelda que para una pila de combustible grande. Se concluye además que a partir de cierta altitud podría no ser posible utilizar un compresor por su deficiente funcionamiento a baja presión y porque se reseca la membrana con un factor estequiométrico tan alto. Esta altitud máxima no se ha determinado. Bégot [2010] efectúa pruebas climáticas centradas en las condiciones de vuelo de los aviones, con respecto a la

variación de temperatura, describiendo malfuncionamientos, sobre todo centrados en el arranque, debidos a la formación de hielo a muy bajas temperaturas. La forma óptima de operar es realizando el arranque en condiciones ambiente normales, de forma que se llega a comprobar en ensayos un funcionamiento posterior a $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ de forma aceptable. Novillo [2010] revisa algunos conceptos sobre la integración de pilas de combustible en aeronaves, señalando la importancia de la gestión del agua para la humidificación de membranas con respecto al rendimiento de la pila de combustible y destacando que la eliminación de la humidificación externa implica una importante reducción en la complejidad del sistema, por lo tanto en el peso. Adicionalmente, la operación a altas temperaturas evita la presencia de múltiples fases de agua, permitiendo diseños más simples de los canales y de los sistemas auxiliares. Fang [2016] desarrolla un modelo de circuito equivalente para una pila de combustible de tipo DMFC, variando la concentración de metanol y la temperatura de funcionamiento y analizando la aplicación del modelo a una pila DMFC implementada en un UAV de pequeño tamaño.

Otras investigaciones no están dirigidas a la aviación, sino que son significativas debido al estudio de la influencia de diferentes variables atmosféricas en el rendimiento de las pilas de combustible. Rinaldi [2006] realiza varias pruebas en cámara climática a una pila de combustible tipo PEMFC bajo diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa. Se prueban tres tipos de membrana; en todos los casos empeora el rendimiento de la pila de combustible al reducirse la humedad relativa atmosférica, especialmente para valores bajos. Entre el 100 % y el 50 % no empeora mucho el rendimiento. Un último ensayo mide la resistencia interna de la pila de combustible al variar la temperatura ambiente. Se comprueba que al bajar ésta, sube la resistencia interna. Barelli [2011] propone un nuevo modelo semi-empírico para analizar el rendimiento de PEMFC en ciertos intervalos de presión, temperatura, humedad relativa y contenido de CO en H_2 . Las variaciones de presión oscilan entre 1 y 3 atm, con lo que no se estudian bajas presiones adaptadas al vuelo. Se observa la conveniencia de una alta humedad relativa cuando se trabaja a altas temperaturas, con el fin de evitar un bajo rendimiento, puesto que la conductividad de la membrana está estrechamente ligada a la humedad relativa. Yuan [2010] desarrolla un modelo 3D multifase de una PEMFC para estudiar los efectos de los parámetros operativos (presión, temperatura, humedad relativa y relación estequiométrica del aire). Se estudian presiones entre 1 y 4 bar. Se observa que el rendimiento de la pila de combustible mejora a medida que sube la presión. Se estudian distintas temperaturas de operación (no de la atmósfera). El aumento de la temperatura incrementa la actividad del catalizador e impulsa las velocidades de las reacciones electroquímicas, además de mejorar la gestión del agua, asumiendo que los gases reactantes están bien humidificados. De lo contrario, se produciría la deshidratación de la membrana. Comenta la importancia de la

humidificación de la membrana, aunque destaca que no es imprescindible un humidificador. Se indica la influencia de la gestión del agua en el rendimiento, sobre todo al operar a altas densidades de corriente, así como el riesgo de inundación en caso de exceso de humidificación. Tohidi [2010] llega a conclusiones similares empleando un modelo 1D de una PEMFC. Estudia el efecto de diversos parámetros en el rendimiento de la pila de combustible: presión, temperatura, humedad relativa de los gases reactantes, espesor de la membrana, fracción molar de nitrógeno, distribución de oxígeno en la capa catalítica del cátodo y estequiometría del aire. Supone que los gases reactantes están saturados de vapor de agua. Destaca la importancia de la gestión térmica y del agua. También que el incremento del factor estequiométrico del aire en el cátodo puede mejorar el rendimiento. Iranzo [2015] lleva a cabo varios ensayos a una pila de combustible PEMFC comercial con diferentes condiciones de operación: humedad relativa (ánodo y cátodo), estequiometría de cátodo y densidad de corriente. Los efectos se evalúan con imágenes de neutrones. Se encuentra que la humedad relativa del cátodo tiene un efecto mucho mayor en el contenido de agua de la membrana y en el rendimiento general que la humedad relativa del ánodo. Salva [2016] valida un modelo 1D con ensayos, que incluyen la variación de condiciones de operación tales como estequiometría de cátodo, humedad relativa y presión en ánodo y cátodo. El modelo analítico se utiliza para predecir las condiciones de funcionamiento que proporcionan la potencia máxima (y mínima) de la pila de combustible PEMFC dada para cada valor de densidad de corriente. Se desarrolla una curva de polarización de rendimiento máximo donde las condiciones de funcionamiento no se fijan para cada densidad de corriente, sino que se modifican para proporcionar la máxima potencia de salida posible para cada valor de densidad de corriente. Abdin [2016] desarrolla un modelo 1D de una pila de combustible PEMFC para estudiar los efectos de la presión, temperatura, humidificación y presión parcial de los reactantes en el rendimiento, revelándose la influencia de la hidratación de la membrana. Se ensayan presiones entre 1 y 5 atm. Zhang [2007] propone la utilización de pilas de combustible operadas a 0 % de humedad relativa. Para ello ensaya una pila de combustible PEMFC comercial a distintas temperaturas. Expone la ventaja de evitar el uso de un humidificador de gases, incrementando la potencia específica. La operación para estos valores es factible bajo ciertas condiciones, resultando perjudicial el incremento de temperatura y el decremento en la presión. El rendimiento a 0 % de humedad relativa es en cualquier caso mucho peor que al 100 %. Se ensayan presiones mayores que la atmosférica.

Yousefi [2013] estudia la influencia de la orientación en una pila de combustible pasiva DMFC en el fenómeno de inundación (*flooding*), y por lo tanto en el rendimiento. También se experimenta la variación de algunas condiciones ambientales: humedad relativa y temperatura. Una de las conclusiones es la necesidad de realizar más investigaciones sobre el efecto de la

presión ambiental sobre el rendimiento de una DMFC pasiva. Xiangling [2010] lleva a cabo distintos ensayos sobre una pila HC-DMFC (*High Concentration DMFC*) pasiva utilizando altas concentraciones de metanol. Se describen los efectos de la humedad relativa y la presión en el cátodo y el flujo de oxígeno sobre la tasa de *crossover* del agua, la eficiencia y el rendimiento general de la pila de combustible. Los resultados mostraron que el contenido de agua en la membrana es el factor predominante en el rendimiento de una HC-DMFC, especialmente a una alta densidad de corriente. Al aumentar la humedad relativa atmosférica mejora el rendimiento. Hay que reseñar que la humedad relativa del aire a la entrada del cátodo se modifica variando la temperatura de ese aire. La inundación de agua en el cátodo no es severa en la HC-DMFC, y se prefiere un bajo flujo de oxígeno para disminuir la pérdida de agua y producir un mejor rendimiento. Las presiones ensayadas son mayores que la atmosférica, y su aumento provoca un empeoramiento en el rendimiento. La presión en el cátodo aumenta las pérdidas óhmicas y disminuye la densidad de corriente límite. Existe un gradiente en la presión del agua entre ánodo y cátodo.

2.5. CONCLUSIONES

Las primeras conclusiones tratan de dar respuesta a la pregunta: ¿podría afirmarse que es viable implementar pilas de combustible en un UAV? A la luz de la revisión del estado del arte sobre el tema, la respuesta corta es que sí aunque, obviamente, no para todas las combinaciones de pilas de combustible y UAV. La siguiente pregunta es cómo afectan las condiciones atmosféricas de vuelo de un UAV al comportamiento de las pilas de combustible:

- La tecnología de pilas de combustible sigue siendo inmadura pero continua mejorando, con margen de mejora en cuanto al peso, volumen y reducción de costes. En comparación con los sistemas de propulsión convencionales, las pilas de combustible ofrecen una mayor energía específica (lo que permite mayor autonomía de vuelo) y menor potencia específica.
- De todos los tipos, las pilas de combustible PEM son las más desarrolladas. El hecho de ser de baja temperatura y tener un tiempo de arranque rápido son características compatibles con los requisitos de la mayoría de los UAV. El reformado de otros combustibles (por ejemplo, gas natural, gasolina, etc.) sigue siendo una opción poco interesante porque habría que añadir el peso y el volumen del reformador. Un reformador de combustible para aviones sólo podría evaluarse en el caso de UAV de gran tamaño [Renouard-Vallet, 2010].

- Existen diferentes sistemas de almacenamiento para cada tipo de pila de combustible. Por lo tanto, en el caso de un UAV, es esencial minimizar el peso total del sistema de propulsión (pila de combustible/sistema de almacenamiento) sin olvidar el peso de los sistemas auxiliares, como el control térmico o los sistemas de gestión del agua.
- Se han encontrado varias aplicaciones de UAV comerciales con pilas de combustible de hidrógeno tipo PEM. Incluso hay ejemplos de helicóptero UAV (demostrador, [Parekh, 2010]). Para el tipo DMFC sólo hay escasos desarrollos experimentales. En la mayoría de los casos, se trata de UAV de pequeño tamaño. Sin embargo, algunos fabricantes ya ofrecen pilas de combustible diseñadas para un tipo general de UAV. Por otro lado hay fabricantes de UAV que han desarrollado un UAV específicamente diseñado para aceptar una planta de propulsión basada en pilas de combustible.
- En comparación con el hidrógeno y a pesar de su toxicidad, que no es un problema importante siguiendo los protocolos adecuados, el metanol presenta ventajas en cuanto a sus sistemas de almacenamiento, especialmente con logística, densidad y coste de energía e incluso en cuestiones de seguridad. Los sistemas de pilas de combustible DMFC tienen menos potencia específica en comparación con otros tipos de pilas de combustible, pero mayor densidad energética. La posibilidad de implementar pilas DMFC en vehículos aéreos no tripulados es considerada una alternativa interesante y a explorar con más profundidad en el futuro.
- Los requisitos de propulsión de un dirigible son relativamente modestos, siendo los mayores en caso de despegue y aterrizaje. Los motores eléctricos ofrecen buenas perspectivas con respecto a los motores de combustión interna actualmente utilizados y, por consiguiente, las pilas de combustible pueden desempeñar un papel importante. Específicamente, el tipo DMFC sería adecuado para estas aeronaves dada su gran autonomía y baja potencia específica.
- Dado que la baja potencia específica es el principal problema de las pilas de combustible, la hibridación con baterías eléctricas sería necesaria en la mayoría de los casos.
- Existen diversos estudios de UAV experimentales con pilas de combustible integradas en su sistema de propulsión. La gran mayoría de los casos corresponde al tipo PEMFC. De hecho, sólo se ha encontrado un caso de DMFC.

- En general, no se analiza el efecto de las condiciones atmosféricas, en muchos casos porque su efecto es despreciable ya que son vuelos a muy baja cota. Sí se han reportado algunos problemas de operación de la pila de combustible en vuelo a causa de las condiciones atmosféricas, así como la necesidad de su estudio.
- Otros trabajos se centran en realizar ensayos en tierra a pilas de combustible PEMFC con posible aplicación al vuelo en un UAV. Se enfocan principalmente hacia los efectos negativos de la baja presión en altitud.
- Otro tipo de investigaciones están centradas en el estudio de la influencia de distintas variables atmosféricas en el rendimiento de pilas de combustible con aplicación aeronáutica en general. Nuevamente se analiza el efecto de la presión y además de la temperatura, señalándose también la conveniencia de evitar el peso de los sistemas de humidificación, aun reconociendo la importancia de su uso.
- Además, existen trabajos que no están dirigidos a la aviación, sino al estudio de la influencia de diferentes variables atmosféricas en el rendimiento de las pilas de combustible, tanto PEMFC como DMFC. En estos estudios se destaca la importancia de la gestión del agua y de la correcta humidificación de la membrana, siendo necesario evitar tanto la desecación de la misma como la inundación de los canales de distribución de los reactantes. Las variables atmosféricas juegan un papel en estos efectos.
- Se destaca el efecto positivo de la presión en el rendimiento de las pilas de combustible pero, en general, las presiones ensayadas o analizadas son mayores que la atmosférica. En concreto, se plantea la necesidad de realizar más investigaciones acerca del efecto de la presión atmosférica sobre el rendimiento de una DMFC pasiva.
- Aunque diferentes autores han investigado la influencia de variables atmosféricas en pilas de combustible PEMFC y DMFC, no se ha encontrado un estudio centrado en las condiciones de vuelo de los UAV (es decir, presiones atmosféricas inferiores a la unidad o humedades relativas relacionadas con la altitud), para ambos tipos de pilas de combustible, en términos comparativos de degradación de su rendimiento en función de la altitud.

CAPÍTULO 3:

MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de esta tesis es desarrollar modelos 1D para investigar el efecto de la presión, la temperatura y la humedad relativa (de forma que estén ligados a la altitud de vuelo del UAV) en el rendimiento de pilas de combustible de tipo PEMFC y DMFC. Alcanzar este objetivo será de utilidad para el desarrollo y operación de UAV con un sistema de propulsión basado en pilas de combustible de esos tipos. Tras el estudio del estado de la técnica y la viabilidad de la aplicación de diferentes tipos de pilas de combustible en UAV, expuesto en el capítulo anterior y desarrollado en González-Espasandín [2014], se ha llevado a cabo un estudio de sensibilidad a la altitud de dos tipos de pilas de combustible, PEMFC y DMFC, con las mismas condiciones atmosféricas.

En los modelos desarrollados y ensayos experimentales llevados a cabo en esta tesis, se consideran pilas de combustible que toman aire de la atmósfera por el cátodo (*air-breathing*), con el objetivo de evitar el peso extra que supone llevar depósitos de oxígeno presurizados a bordo del UAV. Por las mismas razones no se tienen en cuenta los compresores de aire. A alturas muy elevadas (del orden de 10.000 m), es obligatorio el uso de depósitos de oxígeno [Renau, 2015]. Además, se consideran pilas de combustible DMFC pasivas debido a las ventajas que presentan para el vuelo del UAV, especialmente en términos de peso, ausencia de partes móviles, compacidad y disminución de pérdidas de energía debido a la reducción de los dispositivos auxiliares (ausencia de bomba para la solución de metanol). Por lo tanto, su menor rendimiento es compensado en parte por esas ventajas.

Según se describe en el capítulo anterior, la gran mayoría de las pilas de combustible están diseñadas para su operación en tierra, por lo que es de capital interés estudiar cómo la variación de las condiciones atmosféricas durante el vuelo de un UAV afecta el rendimiento de la celda de combustible. Para ello, en este estudio se definen modelos de curva de polarización para ambos tipos de monoceldas (de hidrógeno y de metanol directo), lo que permite su posterior utilización como pilas de combustible. Por lo tanto, el análisis de los resultados obtenidos mediante diversos parámetros como la humedad relativa, la presión atmosférica y la temperatura (tanto atmosférica como de operación) permite llegar a conclusiones sobre la influencia de esos parámetros en el rendimiento de la pila de combustible para diferentes casos de vuelo de UAV. Así pues, es necesario definir previamente qué modelos de atmósfera se emplearán para establecer variaciones de esas magnitudes atmosféricas.

3.2. MODELOS ATMOSFÉRICOS

Son tres las variables atmosféricas que intervienen en los modelos de curva de polarización de una pila de combustible desarrollados en esta tesis: presión, temperatura y humedad relativa. La presión y la temperatura atmosféricas se determinan a partir del modelo de Atmósfera Estándar Internacional ISA, o *International Standard Atmosphere* [ISO 2533:1975] en la que se consideran dos zonas diferentes. Hasta 11.000 m:

$$T = T_0 + \lambda z \quad (3.2.1)$$

siendo $T_0 = 288,15 \text{ K}$ y $\lambda = -6,5 \text{ km/K}$.

$$p = p_0 \left(1 + \lambda z / T_0\right)^{-g/R\lambda} \quad (3.2.2)$$

siendo $p_0 = 101.325 \text{ Pa}$ y $\lambda = -6,5 \text{ km/K}$.

Desde 11.000 m hasta 25.000 m:

$$T = 216,65 \text{ K} \quad (3.2.3)$$

$$p = p_{11000} \exp\left[-g(z - 11.000)/RT\right] \quad (3.2.4)$$

donde $p_{11000} = 22.552 \text{ Pa}$ y z es la altitud.

En la Figura 3.1 se muestran las variaciones de la presión y la temperatura atmosféricas con la altitud.

Figura 3.1. Presión y temperatura atmosféricas ISA.

Este modelo supone que el aire es un gas ideal seco y divide la atmósfera en capas con distribuciones lineales de la temperatura. En concreto, define una disminución lineal de la temperatura con la altitud hasta 11 km y un valor constante desde 11 km hasta 25 km. Como resulta evidente, la presión también disminuye con la altitud de modo que a aproximadamente 5,4 km de se tiene ya la mitad de la presión de referencia al nivel del mar. El modelo ISA es muy utilizado en aviación. De hecho, la Organización de Aviación Civil Internacional publicó el “*ICAO Standard Atmosphere*”, que es el modelo ISA pero ampliado hasta los 80.000 m.

Como ya se ha indicado, el modelo ISA no contempla la humedad relativa de la atmósfera al considerar aire seco. La humedad relativa resulta clave en la humidificación de la membrana de las pilas de combustible, y por tanto en su rendimiento. Para tener en cuenta la humedad relativa se hace uso de un segundo modelo basado en el “*Air Force Geophysics Laboratory (AFGL) Atmospheric Constituent Profiles (0-120 km)*” [Anderson, 1986], que muestra datos empíricos tabulados del contenido de distintos constituyentes atmosféricos en función de la altitud, ver Anexo A, Tabla A.1. Los datos del agua se expresan en ppmv (*parts per million by volume*). Existen medidas para seis regiones climáticas, y se ha elegido para el propósito de este estudio un caso promedio como es el Modelo 6 (*U.S. Standard*). Se ha realizado un ajuste de los datos experimentales en el intervalo de 0 a 15 km mediante la expresión:

$$\text{H}_2\text{O (ppmv)} = A/[1 + \exp(x/B)] + Cx + D \quad (3.2.5)$$

donde x es la altitud en km y las constantes toman los siguientes valores: $A = 16,176$; $B = 2,229$; $C = 20,51$ y $D = -320$. Los datos se representan en la Figura 3.2.

Figura 3.2. Contenido de agua en la atmósfera según datos empíricos del AFGL *Atmospheric Constituent Profiles (0-120 km)* y ajuste correspondiente.

De la definición de ppmv se obtiene la presión parcial del vapor de agua p_{H_2O} , que se emplea posteriormente para calcular la humedad relativa:

$$H_2O \text{ (ppmv)}_{\text{dry}} = 10^6 \frac{p_{H_2O}}{p_{\text{atm}} - p_{H_2O}} \quad (3.2.6)$$

$$RH = 100 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{\text{SAT}}(T_{\text{atm}})} \% \quad (3.2.7)$$

De esta forma se tienen ya definidas las variaciones de presión, temperatura y humedad relativa en función de la altitud. Para elegir las altitudes a utilizar en los distintos casos de estudio, se tienen en cuenta las envolventes de vuelo de los UAV categorizados en la Figura 2.6. Un perfil típico de vuelo se esquematiza en la Figura 3.3, junto con la potencia que suministraría la pila de combustible del sistema de propulsión en cada fase de vuelo.

Figura 3.3. Esquema de un perfil de vuelo típico de un UAV y potencia entregada por la pila de combustible.

En la fase de crucero se representan algunas maniobras, que introducirían transitorios. En este estudio el vuelo del UAV se considera horizontal, rectilíneo y uniforme, dado que no se van a estudiar fenómenos transitorios en la pila de combustible. El caso más desfavorable sería el techo teórico, definido como la altitud máxima a la que es posible el vuelo horizontal rectilíneo y uniforme, aunque los fabricantes suelen dar como dato el techo operativo, definido como altitud máxima en la que una aeronave puede cumplir correctamente las funciones para las que ha sido concebida. Finalmente se seleccionan seis altitudes para el estudio de la variación del rendimiento de la pila de combustible con la altitud: 0 m, 300 m para micro UAV, 1.000 m para mini UAV, 3.000 m para *Short Range* UAV (SR), 5.000 m para *Medium Range* UAV (MR) y 8.000 m para *Medium Altitude Long Endurance* UAV (MALE). El caso *High Altitude*

Long Endurance UAV no se ha tenido en cuenta dado que es necesario el uso de depósitos de oxígeno al alcanzarse techos teóricos mayores de 10.000 m. En la Tabla 3.1 se presentan ejemplos de UAV reales con sus techos operativos correspondientes.

En el caso de la pila de metanol directo DMFC, la operación a grandes altitudes necesita otras consideraciones. El modelo asume que la solución metanol/agua permanece siempre en estado líquido. Sin embargo, a grandes altitudes las bajas presiones podrían provocar que la mezcla llegara a evaporarse si ésta estuviera calefactada a una temperatura demasiado alta. Por el contrario, de no existir ningún sistema de calefacción la mezcla podría congelarse. Así pues, se requiere que la mezcla metanol/agua sea calefactada con un sistema que puede ser el mismo que mantenga el conjunto de la pila de combustible DMFC a una temperatura de operación determinada.

Tabla 3.1. Altitudes seleccionadas para cada categoría de UAV.

ALTITUD SIMULACIÓN	CATEGORÍA	MODELO (FABRICANTE)	TECHO OPERATIVO
0	MSL (Medium Sea Level)	-	-
300	Micro	Mosquito (IAI)	152
1.000	Mini	Pointer (Aerovironment)	300
3.000	Short Range	Albhatros (Indra)	3.000
5.000	Medium Range	SIVA (INTA)	4.000
8.000	MALE	MQ-1 Predator (General Atomics)	7.620
14.000	HALE	RQ-4 Global Hawk (Northrop Grumman)	12.500

Por ejemplo, de acuerdo con el gráfico mostrado en el Anexo B, Figura B.1 las temperaturas de congelación de una solución metanol/agua de baja concentración como las que se utilizan en DMFC se encuentran ligeramente por debajo de los 273,15 K. Para una mezcla metanol/agua 2 molar (2M) el punto de congelación es de 268,15 K al nivel del mar. Como referencia, los 0 °C se alcanzan a 2.308 m de altitud, por lo que en casos extremos se necesita un sistema de calefacción. El caso más crítico contemplado es la temperatura de 236,15 K que corresponde a 8.000 m.

En cuanto al riesgo de evaporación, es necesario estudiar las curvas de equilibrio líquido-vapor de mezclas metanol/agua. Por ejemplo, el punto de burbuja para la misma solución 2M a 8.000 m es 341,15 K, como se señala en la Figura 3.4.

Figura 3.4. Equilibrio líquido-vapor de disoluciones MeOH-H₂O a 341,15 K.

3.3. MODELOS DE MONOCELDA

La mejor forma de investigar los efectos atmosféricos sobre el rendimiento de una pila de combustible es modelizar los mismos en su unidad básica, que es la monocelda. De esa forma se evitan otros efectos que pueden interferir sobre este estudio y que dependen de cada manera particular de apilar las monoceldas hasta llegar al *stack*, como pueden ser efectos térmicos o de la alimentación común de gases reactantes. Los modelos analíticos son una herramienta muy útil a la hora de estimar el efecto de distintas variables en el rendimiento de la pila de combustible. Parte de los parámetros y variables utilizados tienen un origen empírico, por lo que los modelos no son puramente analíticos y se pueden considerar semi-empíricos. El desarrollo de los modelos matemáticos semi-empíricos expuestos en los siguientes apartados asume las siguientes hipótesis:

- Los modelos son unidimensionales.
- Ambos modelos, PEMFC y DMFC consideran que el cátodo toma directamente el aire de la atmósfera (air-breathing).
- Los gases reactantes se consideran gases ideales.

- En el modelo PEMFC, la actividad del agua en el lado del ánodo se mantiene constante, en un valor óptimo, con el fin de evitar la inundación en los canales o el alto nivel de deshidratación de la membrana [Mulyazmi, 2013].
- En el modelo PEMFC, el agua sólo existe en fase vapor, mientras que en el modelo DMFC la fase líquida también está presente.
- La actividad del agua en los canales es el promedio entre los valores de entrada y salida, tanto para el ánodo como para el cátodo [Gholizadeh, 2016].
- Se supone vuelo rectilíneo horizontal del UAV, por lo que no se consideran estados transitorios durante el funcionamiento de la pila de combustible. Las monoceldas funcionan por tanto en condiciones de estado estacionario.
- Existe un sistema de gestión del agua para que el exceso de agua se elimine de los canales para evitar inundaciones. La orientación vertical es útil para este propósito [Yousefi, 2013].
- Las monoceldas funcionan en condiciones isotermas.
- En el modelo DMFC, se tiene en cuenta el *crossover* de metanol. En cambio, el *crossover* del CO₂ se desprecia.

3.3.1. MODELO DE MONOCELDA PEMFC

El rendimiento de una pila de combustible se puede visualizar a través de su característica curva de polarización, que es una representación de la tensión en función de la densidad de corriente [Léon, 2008]. El modelo utilizado para realizar la simulación de la curva de polarización $V - j$ de la monocelda se basa en el modelo de Mann [2000], dado por la siguiente expresión:

$$V = E - V_{\text{act}} - V_{\text{ohm}} - V_{\text{conc}} \quad (3.3.1)$$

donde E es el potencial ideal o de Nernst, V_{act} simboliza las pérdidas por activación, V_{ohm} constituye las pérdidas óhmicas y V_{conc} tiene en cuenta las pérdidas por concentración. El potencial ideal es el potencial termodinámico de la monocelda y representa la tensión reversible, obtenida en circuito abierto. Las pérdidas por activación son una medida de la caída de tensión en ambos electrodos debida a la lentitud en la activación de las reacciones que ocurren en los mismos, que han de superar la energía de activación para producirse. Las pérdidas óhmicas están causadas por la resistencia a la conducción de los protones a través del electrolito y de los electrones que viajan a través del electrodo, incluyendo la resistencia de los contactos. Las

pérdidas por concentración están provocadas por la reducción en la concentración de los reactantes, dadas por la ineficiencia en su transporte y en la evacuación de los productos de las reacciones.

A) POTENCIAL IDEAL

El potencial ideal tiene la siguiente expresión [Mann, 2000]:

$$E = E_{T^0}^0 + \frac{\Delta S_{T^0}^0}{2F}(T - T^0) + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p^a}{p^o} \left(\frac{p^c}{p^o} \right)^{\frac{1}{2}} x_{H_2,cl}^a (x_{O_2,cl}^c)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.3.2)$$

siendo $E_{T^0}^0 = 1,22868 \text{ V}$, $\Delta S_{T^0}^0 / 2F = -0,846 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, $R/2F = 4,308 \cdot 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, T es la temperatura de operación de la pila de combustible, T^0 representa la temperatura de referencia (298,15 K), p^o es la presión estándar (1 atm); p^a y p^c representan la presión del ánodo y el cátodo, respectivamente.

B) SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN

Las pérdidas por activación se pueden calcular, en este caso, según O'Hayre [2009]:

$$V_{act} = \frac{RT}{4\alpha^c F} \ln \frac{j}{j_0^o \frac{p^c}{p^o} x_{O_2,cl}^c} \quad (3.3.3)$$

donde j y j_0^o representan la densidad de corriente y la densidad de corriente de intercambio, respectivamente. La densidad de corriente de intercambio da una medida de la eficiencia del catalizador, por lo que es deseable que tenga un valor lo más alto posible. En este modelo, se obtiene como función de la temperatura a partir de los datos experimentales de Parthasarathy [1992]:

$$j_0^o(T) = 1,256 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[0,10988(T-323,15)] \quad (3.3.4)$$

El coeficiente de transferencia del cátodo α^c se toma de Parthasarathy [1992], pero el primer término (α_0) se obtiene del ajuste de datos experimentales efectuado durante el proceso de validación:

$$\alpha^c = 0,170 + 2,3 \cdot 10^{-3}(T - 298,15) \quad (3.3.5)$$

Las fracciones molares del hidrógeno $x_{H_2,cl}^a$ y el oxígeno $x_{O_2,cl}^c$ en la capa catalítica, en concreto en la interfaz catalizador/gas, se calculan según O'Hayre [2009]:

$$x_{H_2,cl}^a = x_{H_2,in}^a - \frac{l_{bl}^a j RT}{2F p^a D_{H_2,H_2O}^{eff}} \quad (3.3.6)$$

$$x_{O_2,cl}^c = x_{O_2,in}^c - \frac{l_{bl}^c jRT}{4Fp^c D_{O_2,H_2O}^{eff}} \quad (3.3.7)$$

siendo l_a^a y l_a^c los espesores de la capa de difusión del ánodo y del cátodo, respectivamente. Las difusividades efectivas en agua del oxígeno y del hidrógeno, representadas por D_{H_2,H_2O}^{eff} y D_{O_2,H_2O}^{eff} , respectivamente, se calculan a partir de la teoría cinética de los gases de acuerdo con O'Hayre [2009]:

$$D_{H_2,H_2O}^{eff} = 2,13062 \cdot 10^{-6} \varepsilon^{1,5} T^{2,334} / p^a \quad (3.3.8)$$

$$D_{O_2,H_2O}^{eff} = 4,2013 \cdot 10^{-7} \varepsilon^{1,5} T^{2,334} / p^c \quad (3.3.9)$$

donde ε es la porosidad de la capa de difusión. La porosidad representa la ratio del volumen de poros frente al volumen total. Las porosidades suelen tener valores del orden de 0,4, lo que implica que un 40 % del volumen del electrodo está ocupado por poros.

C) SOBREPOTENCIAL ÓHMICO

Las pérdidas óhmicas se producen principalmente debido a la resistencia protónica de la membrana y a la resistencia de contacto de los elementos conductores de la electricidad, tales como capas de difusión de gases y placas bipolares. Se puede expresar como:

$$V_{ohm} = j(R_m + R_{contact}) \quad (3.3.10)$$

La resistencia total de la membrana R_m se calcula promediando el contenido de agua de la membrana λ a través de su espesor l_m . Es conocida la condición de contorno de la humedad relativa (actividad del agua) del hidrógeno en el lado del ánodo, mientras que la condición de contorno en el lado del cátodo (actividad del agua a_w^c) se determina más adelante mediante el balance de agua. La dimensión longitudinal a través de la membrana, de ánodo a cátodo, está representada por z . El valor de R_m depende de T y λ de forma que:

$$R_m = \int_0^{l_m} \frac{dz}{\sigma_m[\lambda(z), T]} \quad (3.3.11)$$

siendo σ_m la conductividad iónica de la membrana.

Chen [2004] propone un modelo constitutivo que predice la conductividad iónica de forma que ésta depende sólo de los volúmenes molares del agua $\bar{V}_w$ y de la membrana seca $\bar{V}_m$. Se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de λ . Así pues, este modelo constitutivo es adecuado para el objeto de este estudio dado el amplio intervalo de humedad

relativa atmosférica que acontece durante el vuelo del UAV y que será estudiado más adelante. Esto, junto al amplio intervalo de temperaturas de operación estudiado, implica un amplio intervalo de valores de λ . Por lo tanto:

$$\sigma_m[\lambda(z), T] = \sigma_{30} \exp \left[1137 \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.3.12)$$

donde $T_{ref} = 303$ K, y σ_{30} :

$$\sigma_{30} = \frac{F^2}{RT} \frac{D_{H^+,w}^0}{\bar{V}_m (1 + \alpha^* \lambda)} \left(\frac{\alpha^* \lambda}{1 + \alpha^* \lambda} - 0,06 \right)^{1,5} \quad (3.3.13)$$

donde $\alpha^* = \bar{V}_w / \bar{V}_m = 0,03287$; $\bar{V}_w = 18,0783$ cm³/mol y $\bar{V}_m = 550$ cm³/mol. La difusividad protónica a dilución infinita en agua se toma como $D_{H^+,w}^0 = 10,571 \cdot 10^{-5}$ cm²/s a 30 °C.

El electrolito más utilizado en pilas de combustible de tipo PEM es el Nafion®. Es un copolímero de Dupont compuesto por tetrafluoroetileno (Teflón) y ácido 3,6-perfluoro-4-dioxa-7-metil-octeno-sulfónico, con unas importantes propiedades de absorción de agua, excepcional resistencia a ambientes corrosivos, buena resistencia mecánica y un buen intervalo de temperaturas de operación. A la estructura de fluoroetileno, que es hidrofóbica, se le añaden los grupos de ácido sulfónico para que pueda absorber el agua que permita el movimiento de los protones a través de la membrana y se pueda producir la reacción electroquímica en el cátodo. Se crean así regiones hidrofílicas dentro de la estructura hidrofóbica, que pueden absorber grandes cantidades de agua, mediante un ambiente ácido diluido que permite el movimiento de los protones. Aunque las regiones hidratadas están separadas, este movimiento es viable a través de la estructura molecular de soporte [Barbir, 2012]. Así pues, el contenido de agua en la membrana se puede definir como:

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{HSO_3^-}} \quad (3.3.14)$$

donde n_{H_2O} es el número de moléculas de agua en la membrana y $n_{HSO_3^-}$ el número de moléculas de ácido sulfónico accesibles a las moléculas de agua en los poros de la membrana.

Los mecanismos de transporte del agua que tienen lugar en la pila de combustible influyen de forma significativa en su rendimiento por ser fundamentales al determinar el contenido de agua de la membrana λ . Este contenido debe ser suficiente para permitir la conductividad protónica. Si λ es bajo, la membrana está deshidratada, la conductividad protónica cae notablemente y el rendimiento de la pila de combustible se verá perjudicado. Por otro lado, el agua generada en la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo puede llegar a

ser perjudicial si un exceso de la misma llega a inundar los canales del cátodo, por lo que debe ser retirada. Se ha observado experimentalmente que la membrana de Nafion[®] continúa absorbiendo agua en condiciones de sobresaturación, fenómeno conocido como paradoja de Schroeder que complica la estimación de λ en presencia de agua en fase líquida. Hasta ahora no se ha obtenido una función manejable de λ en función de la humedad relativa del ambiente. Además, λ no es constante a lo largo del espesor de la membrana, sino que varía en la misma en función de la actividad del agua a ambos lados [Zhang, 2008], por lo que se necesita encontrar una relación entre la difusividad del agua en la membrana y λ para modelizar el transporte de agua a través de la misma.

De acuerdo con los trabajos de Springer [1991] y Zawodzinski [1991], D_λ es el coeficiente de difusión del agua usando un sistema de coordenadas fijo a la superficie de la membrana seca; por tanto, relaciona el flujo de agua con el gradiente de contenido de agua con respecto al sistema de coordenadas de la membrana seca. La relación de D_λ con el coeficiente de intradifusión del agua D' puede expresarse como [Springer 1991]:

$$D_\lambda = \frac{D'\lambda}{(1+s)^2} \frac{d \ln a_w}{d\lambda} \quad (3.3.15)$$

donde s es el factor de expansión debido a la absorción de agua (corrección del espesor para tener en cuenta el hinchamiento de la membrana) y a_w la actividad del agua en el entorno, que está en equilibrio termodinámico con la membrana (es una humedad relativa en tanto por uno). Observando los datos de Springer [1991] el coeficiente de intradifusión frente al contenido de agua de la membrana puede ajustarse con buena precisión a un modelo cooperativo, en el que la presencia de agua absorbida incrementa la movilidad del agua (función de Hill) [Prinz, 2009]:

$$D' = \frac{C\lambda^m}{k^m + \lambda^m} \quad (3.3.16)$$

obteniéndose en el ajuste que $C = 6,49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $k = 5,68$ y $m = 2,14$. En la Figura 3.5 se representa esta expresión junto a los resultados experimentales de Zawodzinski [1991]. En esta figura [Raso, 2016] los datos experimentales corresponden a Zawodzinski [1991], las rectas continuas a la correlación utilizada por Springer [1991] y la línea a trazos al ajuste de la ecuación (3.3.16). La figura evidencia que la correlación de Springer es una potencial fuente de problemas a la hora de implementar la ecuación (3.3.16) en el modelo general de PEMFC (y posteriormente en el de DMFC). Por un lado, se pueden obtener datos inválidos e incluso valores negativos del coeficiente de intradifusión para valores bajos de λ , además de la discontinuidad en la derivada que aparece para valores de λ cercanos a 6. En cambio, el modelo

cooperativo dado por la ecuación (3.3.16) provee de una función de interpolación continua. Las dificultades encontradas durante la simulación numérica del modelo al utilizar la correlación de Springer son las que llevan a la necesidad de encontrar una función alternativa.

Figura 3.5. Coeficiente de intradifusión en la membrana de Nafion® 117.

Para la resolver la ecuación (3.3.11) se va a necesitar la forma de λ en función de a_w . En la bibliografía se encuentra habitualmente una aproximación polinómica de Zawodzinski que conduce a un coeficiente D_λ válido únicamente para valores de λ superiores a 4. Además, la falta de una forma funcional única para las situaciones en las que la cantidad de agua en el ambiente externo a la membrana excede la presión de saturación (es decir, aparece agua líquida) hace que se presuponga una variación lineal de λ con a_w para valores de a_w superiores a la unidad, lo cual implica una discontinuidad en la derivada de λ con a_w que impide el cálculo correcto de D_λ en condiciones de sobresaturación (ver Figura 3.6). Para evitar esta última situación, y para mejorar el ajuste de los valores experimentales medidos, se propone que el contenido de agua en la membrana se trate como si el proceso de humectación de la membrana fuera un proceso de adsorción de tipo IV de acuerdo con la clasificación de Brunauer [Brunauer, 1940], usando la ecuación de Langmuir para describir el proceso de adsorción química y una función de Hill para describir el proceso cooperativo de fisisorción que produce multicapas de líquido hasta el llenado de los poros. Usando una variación lineal de la actividad del agua desde el vapor saturado ($a_w = 1$) hasta el límite de encharcamiento ($a_w = 3$) [Springer 1991], para este modelo se obtiene la expresión:

$$\lambda(a_w, T) = B(T) \left(\frac{Ka_w}{1 + Ka_w} + \frac{Ca_w^n}{a_{w,i}^n + a_w^n} \right) \quad (3.3.17)$$

obteniéndose en el ajuste de los datos experimentales de λ en función de a_w para distintos valores de temperatura tomados de Jalani [2005] los valores: $K = 5,5178$; $C = 1,8844$; $a_{w,i} = 0,94190$; $n = 12,834$ y $B(T) = 5,8593 + 0,10497e^{(0,031776(T-273,15))}$.

El ajuste no sólo predice correctamente el contenido de agua en la membrana en equilibrio isopiéstico (a la misma presión osmótica) con una disolución acuosa (puntos con $a_w \leq 1$) sino también el valor en el límite de encharcamiento dado por Springer [1991], como se puede ver en la Figura 3.6 (puntos con altos a_w).

Figura 3.6. Contenido de agua en la membrana en función de la actividad del agua.

En esta figura [Raso, 2016] se comparan los datos experimentales de Zawodzinski [1991] para una temperatura de 30 °C con el modelo propuesto (en azul, ecuación 3.3.17) con otros dos de diferente origen: la correlación propuesta por Springer [1991] (en rojo) y un modelo sencillo de condensación capilar propuesto por Eikerling [1998]. En la Figura 3.7 se muestra λ en función de a_w según el modelo propuesto en la ecuación (3.3.17) para distintas temperaturas de operación de la pila de combustible contempladas en los distintos casos de simulación. La continuidad de la función de ajuste permite obtener el coeficiente de difusión a partir de la ecuación (3.3.15). Estas nuevas expresiones de D_λ y D' en función de a_w están desarrolladas con más profundidad en el artículo “New expressions to determine the water diffusion coefficient in the membrane of PEM fuel cells” de M. Á. Raso, T. J. Leo, Ó. González-Espasandín, E. Navarro [2016].

Figura 3.7. Ajuste de λ (contenido de agua en la membrana) en función de a_w (actividad del agua) para distintas temperaturas.

Para resolver la ecuación (3.3.17) es necesario establecer el balance de agua (*water balance*) en la pila de combustible, evaluando el agua generada y los diferentes flujos de agua que entran y salen. Debido a que la membrana necesita estar humidificada para funcionar correctamente, debe imponerse la condición de balance de agua para evitar la inundación o la deshidratación de la membrana, por lo que es razonable suponer que $a_w \leq 1$. La gestión del agua (*water management*) es importante para eliminar el exceso de agua o para humidificar la corriente de hidrógeno de entrada. El balance de agua depende del funcionamiento de la pila de combustible y de las condiciones atmosféricas [Izenson, 2005]. En este punto, la humedad relativa HR atmosférica juega un papel clave que afectará al rendimiento de la pila de combustible embarcada en el UAV. Es parte del flujo de agua que entra en la pila de combustible, junto con el contenido de agua del hidrógeno humidificado, y todos ellos, sumados al agua generada, se equilibran con el agua que sale del sistema. De acuerdo con Mulyazmi [2013], el intervalo de HR a la entrada del ánodo para el que se minimiza la cantidad de agua condensada en la salida del ánodo se sitúa entre el 60% y el 78%, por lo que se ha elegido un valor fijo del 70% para el modelo PEMFC ($a_w^a = 0,7$). Además, de esta forma, al fijar a_w^a se pueden aislar mejor los efectos de la HR atmosférica en el cátodo y estudiar así su influencia en la curva de polarización. Para el cátodo, la actividad del agua se toma como el valor medio de su valor para las corrientes de entrada y salida [Gholizadeh, 2016]:

$$a_w^c = \frac{a_{w,in}^c + a_{w,out}^c}{2} \quad (3.3.18)$$

Para establecer el balance de flujos en la pila de combustible es necesario entender cuáles y cuántos flujos de agua $J \left[\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right]$ participan en el proceso:

- Flujo de agua generada $J_{H_2O,gen}$: la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo genera agua en su capa catalítica.
- Flujo de agua que entra al cátodo desde el exterior $J_{H_2O,c}^{in}$: es el agua presente en la atmósfera y medida a través de la humedad relativa atmosférica (ecuación 3.2.7).
- Flujo de agua que sale del cátodo desde el interior $J_{H_2O,c}^{out}$: determinado por el balance de flujos en el cátodo.
- Flujo de agua que entra al ánodo desde el exterior $J_{H_2O,a}^{in}$: proviene de la humidificación del hidrógeno. Esta humidificación es conveniente pero no imprescindible [Zhang, 2007]. En este estudio existe y se fija a un valor óptimo de 0,7 para estudiar mejor los efectos atmosféricos, como ya se ha indicado.
- Flujo de agua que sale del ánodo desde el interior $J_{H_2O,a}^{out}$: determinado por el balance de flujos en el ánodo.
- Flujo de agua debido al arrastre electro-osmótico (*Electro-osmotic Drag*, EOD) J_{EOD} : flujo de agua que va del ánodo al cátodo a través de la membrana. Durante el funcionamiento de la pila de combustible los protones que atraviesan la membrana arrastran moléculas de agua [Larminie, 2013] ($1 \leq n_{H_2O}^{EOD} \leq 5$). Esto implica que a altas densidades de corriente el ánodo se puede secar.
- Flujo de agua debido a la retrodifusión (*Back Diffusion*) J_{BD} : flujo de agua a través de la membrana que va del cátodo al ánodo y que depende del espesor de la membrana y de la humedad relativa a ambos lados [Larminie, 2013].

Así pues, la condición de balance de agua impuesta en el ánodo y en el cátodo resulta:

$$J_{H_2O,c}^{out} = J_{H_2O,c}^{in} + J_{H_2O,gen} + J_{EOD} - J_{BD} \quad (3.3.19)$$

$$J_{H_2O,a}^{out} = J_{H_2O,a}^{in} - J_{EOD} + J_{BD} \quad (3.3.20)$$

Las definiciones de $J_{H_2O,gen}$, J_{EOD} y J_{BD} se toman de O'Hayre [2009]. Calculando el resto de las expresiones resulta:

$$J_{H_2O,a}^{in} = \frac{\xi_{H_2} j}{2F} \frac{\phi_{in}^a p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^a)}{p_{in}^a - \phi_{in}^a p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^a)} \quad (3.3.21)$$

$$J_{H_2O,a}^{out} = \frac{\xi_{H_2} j}{2F} \frac{\phi_{in}^a p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^a)}{p_{in}^a - \phi_{in}^a p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^a)} - \frac{\beta j}{2F} \quad (3.3.22)$$

$$J_{H_2O,gen} = \frac{j}{2F} \quad (3.3.23)$$

$$J_{EOD} = n_{drag}^{SAT} \frac{\lambda j}{22F} \quad (3.3.24)$$

$$J_{BD} = \frac{j\lambda}{2F} \left(\frac{n_{drag}^{SAT}}{11} - \frac{\beta}{\lambda} \right) = -\frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (3.3.25)$$

$$J_{H_2O,c}^{in} = \frac{4,76\xi_{O_2} j}{4F} \frac{\phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c)}{p_{in}^c - \phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c)} \quad (3.3.26)$$

$$J_{H_2O,c}^{out} = \frac{4,76\xi_{O_2} j}{4F} \frac{\phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c)}{p_{in}^c - \phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c)} + \frac{(\beta+1)j}{2F} \quad (3.3.27)$$

donde ϕ_{in}^c es la humedad relativa atmosférica, T_{in}^c la temperatura atmosférica (la del aire que entra al cátodo), p_{in}^c la presión atmosférica, ξ_{O_2} la estequiometría del oxígeno, ξ_{H_2} la estequiometría del hidrógeno, n_{drag}^{SAT} el coeficiente de arrastre electro-osmótico para la membrana de Nafion[®] totalmente hidratada (número de moléculas arrastradas por cada protón a través de la membrana), $p_{H_2O}^{SAT}$ la presión de saturación del agua, ρ_{dry} y M_m la densidad seca y la masa molar de la membrana, respectivamente, y β la ratio del flujo de agua a través de la membrana respecto al flujo de hidrógeno a través de la capa de difusión.

$$\beta = \frac{J^M(H_2O)}{J^A(H_{2,GDL})} \quad (3.3.28)$$

En este estudio, la expresión de la presión de saturación del vapor de agua se toma de Martínez [1992]:

$$p_{H_2O}^{SAT}(T) = \exp\left(16,54 - \frac{3985}{T - 39}\right) \quad (3.3.29)$$

con T en K y $p_{H_2O}^{SAT}$ en kPa.

Los balances de agua en el cátodo (3.3.19) y en el ánodo (3.3.20) no son independientes. Quedan ligados por los flujos de agua a través de la membrana (J_{EOD} y J_{BD}) y por β . La combinación de las expresiones (3.3.15) a (3.3.29) lleva a un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, β y $a_{w,out}^c$:

$$a_{w,out}^c = \frac{(4,76\xi_{O_2} - 2\beta - 2)\phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c) + 2(\beta + 1)p_{in}^c \frac{P_{in}^c}{p_{H_2O}^{SAT}(T_{cell})}}{(4,76\xi_{O_2} + 2\beta + 1)p_{in}^c - (2\beta + 1)\phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c)} \quad (3.3.30)$$

$$\frac{\beta j}{2F} = n_{drag}^{SAT} \frac{\lambda j}{22F} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (3.3.31)$$

La ecuación (3.3.31) puede integrarse conociendo el valor del coeficiente de difusión de agua en la membrana D_λ en función de λ (ecuación 3.3.15), D' en función de λ (ecuación 3.3.16) y a su vez λ en función de a_w (ecuación 3.3.17). Al ser una ecuación de primer orden, su primitiva dependerá de una constante de integración C_{int} . Los valores de esta constante y del parámetro β se obtienen particularizando la solución en ambos extremos de la membrana polimérica y resolviendo el sistema de ecuaciones correspondiente.

La obtención del parámetro β es, matemáticamente hablando, muy compleja. La forma más directa es sustituir la ecuación (3.3.17) en la (3.3.15) y utilizar una correlación empírica sencilla entre D' y λ para resolver la ecuación diferencial (3.3.31), utilizando los valores de a_w del ánodo y el cátodo para calcular β y la constante de integración:

$$\frac{\beta j}{2F} = n_{drag}^{SAT} \frac{\lambda j}{22F} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} \frac{C\lambda^{m+1}}{(1+s\lambda)^2 (k^m + \lambda^m)} \frac{d \ln a_w}{dz} \quad (3.3.32)$$

$$\frac{d \ln a_w}{dz} = \frac{M_m j}{2F \rho_{dry}} \left(\frac{n_{drag}^{SAT}}{11} - \frac{\beta}{\lambda} \right) \frac{(1+s\lambda)^2 (k^m + \lambda^m)}{C\lambda^m} \quad (3.3.33)$$

La dificultad estriba en que la ecuación diferencial no tiene solución analítica y la solución numérica es complicada. Por lo tanto, se resuelve el problema a partir de una aproximación lineal. La razón es que dado que a_w es conocido sólo a ambos lados de la membrana, en la zona adyacente a la capa catalítica, se puede asumir que la siguiente es una buena aproximación, entendiendo que el contenido en agua varía a lo largo del espesor de la membrana de forma lineal:

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 z \quad ; \quad \lambda = \lambda^a + \frac{\lambda^c - \lambda^a}{l_m} z \quad ; \quad \frac{d\lambda}{dz} = \frac{\lambda^c - \lambda^a}{l_m} \quad (3.3.34)$$

donde l_m es el espesor de la membrana. Escribiendo la ecuación (3.3.33) en función de λ :

$$\frac{C\lambda_1 2F\rho_{dry}}{M_m j} \frac{d \ln a_w}{d\lambda} = \left(\frac{n_{drag}^{SAT}}{11} - \frac{\beta}{\lambda} \right) \frac{(1+s\lambda)^2 (k^m + \lambda^m)}{\lambda^m} \quad (3.3.35)$$

e integrando y reordenando, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{C\lambda_1 2F\rho_{dry}}{M_m j} \ln a_w(\lambda) + C_{int} = & \frac{n_{drag}^{SAT}}{11} \lambda \left(\frac{s^2 \lambda^2}{3} + s\lambda + 1 \right) \\ & - \left(\frac{k}{\lambda} \right)^m \frac{n_{drag}^{SAT}}{11} \lambda \left(\frac{s^2 \lambda^2}{(m-3)} + \frac{2s\lambda}{(m-2)} + \frac{1}{(m-1)} \right) \\ & - 2s\lambda\beta \left(\frac{s\lambda}{4} + 1 \right) - \beta \ln(\lambda) + \left(\frac{k}{\lambda} \right)^m \left(\frac{s^2 \lambda^2}{m-2} + \frac{2s\lambda}{m-1} + \frac{1}{m} \right) \beta \end{aligned} \quad (3.3.36)$$

Sustituyendo los valores en el cátodo y en el ánodo, restando y despejando β finalmente se obtiene la ecuación (3.3.37), que resulta ser una ecuación trascendente, ya que el valor de a_w tanto en el ánodo como en el cátodo dependen de β . Una vez calculada β se sustituye en la ecuación (3.3.30), con lo que se obtiene $\alpha_{w,out}^c$ y por tanto las pérdidas óhmicas.

$$\begin{aligned} \beta = & \left\{ \frac{C(\lambda^c - \lambda^a) 2F\rho_{dry}}{l_m M_m j} \ln \frac{a_w^c}{a_w^a} - \frac{n_{drag}^{SAT}}{11} \left[\lambda^c \left(\frac{s^2 \lambda^{c2}}{3} + s\lambda^c + 1 \right) - \lambda^a \left(\frac{s^2 \lambda^{a2}}{3} + s\lambda^a + 1 \right) \right. \right. \\ & \left. \left. - \left(\frac{k}{\lambda^c} \right)^m \lambda^c \left(\frac{s^2 \lambda^{c2}}{(m-3)} + \frac{2s\lambda^c}{(m-2)} + \frac{1}{(m-1)} \right) + \left(\frac{k}{\lambda^a} \right)^m \lambda^a \left(\frac{s^2 \lambda^{a2}}{(m-3)} + \frac{2s\lambda^a}{(m-2)} + \frac{1}{(m-1)} \right) \right] \right\} \\ & \times \left\{ \ln \left(\frac{\lambda^a}{\lambda^c} \right) + 2s\lambda^a \left(\frac{s\lambda^a}{4} + 1 \right) - 2s\lambda^c \left(\frac{s\lambda^c}{4} + 1 \right) \left(\frac{k}{\lambda^c} \right)^m \left(\frac{s^2 \lambda^{c2}}{m-2} + \frac{2s\lambda^c}{m-1} + \frac{1}{m} \right) \right. \\ & \left. - \left(\frac{k}{\lambda^a} \right)^m \left(\frac{s^2 \lambda^{a2}}{m-2} + \frac{2s\lambda^a}{m-1} + \frac{1}{m} \right) \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (3.3.37)$$

D) SOBREPOTENCIAL DE CONCENTRACIÓN

En cuanto a las pérdidas por concentración, se definen para el ánodo y el cátodo de la siguiente forma:

$$V_{conc,a} = \frac{RT}{z_a F} \ln \left(\frac{j_{lim}^a}{j_{lim}^a - j} \right) \quad (3.3.38)$$

$$V_{\text{conc},c} = \frac{RT}{z_c F} \ln \left(\frac{j_{\text{lim}}^c}{j_{\text{lim}}^c - j} \right) \quad (3.3.39)$$

Se ha considerado conveniente incluir las pérdidas por concentración en el modelo a pesar de su bajo valor frente a las pérdidas por activación y las pérdidas óhmicas. El punto de operación de las pilas de combustible PEMFC a implantar en un UAV es muy inferior a la j_{lim} típica para estas pilas de combustible, que es de 1 a 10 A/cm² [O'Hayre 2009]. La densidad de corriente límite j_{lim} es una medida de la velocidad máxima a la que un reactante puede ser suministrado a un electrodo y se obtiene cuando la concentración en la superficie de los electrodos es nula. Se obtiene aplicando la primera ley de Fick imponiendo una concentración igual a cero en la capa catalítica. Suponiendo una difusividad efectiva constante y un flujo uniforme:

$$\frac{j}{zF} = -D^{\text{eff}} \frac{(c_2 - c_1)}{l_{bl}} \quad ; \quad c_2 = 0 \quad ; \quad \frac{j_{\text{lim}}}{zF} = D^{\text{eff}} \frac{c_1}{l_{bl}} \quad (3.3.40)$$

siendo $z = 4$ para el cátodo y $z = 2$ para el ánodo queda:

$$j_{\text{lim}}^a = 2FD_{H_2,H_2O}^{\text{eff}} \frac{c_{H_2,in}}{l_{bl}^a} = 2FD_{H_2,H_2O}^{\text{eff}} \frac{x_{H_2,in}}{RTl_{bl}^a} p^a \quad (3.3.41)$$

$$j_{\text{lim}}^c = 4FD_{O_2,H_2O}^{\text{eff}} \frac{c_{O_2,in}}{l_{bl}^c} = 4FD_{O_2,H_2O}^{\text{eff}} \frac{x_{O_2,in}}{RTl_{bl}^c} p^c \quad (3.3.42)$$

Con estas expresiones quedan definidas las pérdidas por concentración y establecido el modelo de la pila de combustible PEMFC.

3.3.2. MODELO DE MONOCELDA DMFC

El proceso de obtención del modelo de curva de polarización de una monocelda de tipo DMFC es análogo al seguido en el apartado 3.3.1. Sin embargo, existen algunas particularidades que derivan, como es lógico, de la presencia de distintas especies, como el propio metanol y el dióxido de carbono, y al hecho de que en este caso el combustible es una solución que se va a suministrar en fase líquida. En este caso el modelo se basa en el propuesto por Kulikovsky [2010]:

$$\begin{aligned} V &= E - V_{\text{act}} - V_{\text{ohm}} - V_{\text{conc}} \\ &= E - V_{\text{act},a} - V_{\text{act},c} - V_{\text{conc},a} - V_{\text{conc},c} - V_{\text{ohmic}} \end{aligned} \quad (3.3.43)$$

donde E es el potencial ideal o de Nernst, V_{act} representa las pérdidas por activación, V_{ohm} constituye las pérdidas óhmicas y V_{conc} tiene en cuenta las pérdidas por concentración. Las pérdidas por activación y las de concentración se separan en las correspondientes al ánodo y al cátodo.

A) POTENCIAL DE NERNST

El potencial ideal o de Nernst E se expresa de la siguiente forma en las condiciones de operación:

$$E = E_{T^0}^0 + \frac{\Delta S_{T^0}^0}{z_a F} (T - T^0) - \frac{RT}{z_a F} \ln \left(\frac{c_{CO_2}}{c_{CH_3OH} c_{O_2}^{1.5}} \right) \quad (3.3.44)$$

donde $E_{T^0}^0 = 1,214 \text{ V}$, $\Delta S_{T^0}^0 / 6F = -0,140 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, $R/6F = 1,436 \cdot 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ y $z_a = 6$.

Para poder calcular las solubilidades del oxígeno y del dióxido de carbono en agua, c_{O_2} y c_{CO_2} respectivamente, se toman las expresiones siguientes [Lide, 2007]:

$$c_{O_2} = \frac{P_{O_2}^c}{RT_{\text{cell}}} \quad (3.3.45)$$

$$c_{CO_2} = w^a \left[0,18065 + 1,25012 \cdot \exp \left(\frac{(270,867 - T)}{25,94549} \right) \right] \quad (3.3.46)$$

siendo w^a la concentración molar del agua en el canal del ánodo.

La concentración de metanol en la capa catalítica c_{CH_3OH} se calcula de acuerdo con Pramanik [2010] y Jeng [2002], pero multiplicada por el factor $(1 - r_c)$ para poder tener en cuenta la tasa de *crossover* del metanol r_c , donde j_{cross} es la densidad de corriente de *crossover*, que representa el flujo de metanol a través de la membrana:

$$r_c = \frac{j_{\text{cross}}}{j_{\text{cross}} + j} \quad (3.3.47)$$

$$N_{CH_3OH}^d = k^f (c_h^a - c_{CH_3OH}^s) \quad (3.3.48)$$

siendo $N_{CH_3OH}^d$ el flujo de metanol en la capa de difusión, c_h^a la concentración de la solución de metanol/agua en la alimentación (la que proviene del depósito), $c_{CH_3OH}^s$ la concentración en la superficie de la capa de difusión y k^f es el coeficiente de transferencia de masa entre la entrada

y la capa de difusión. La solución de la ecuación de difusión en la capa de difusión (desde la superficie de la capa de difusión hasta la membrana) proporciona $N_{CH_3OH}^d$:

$$N_{CH_3OH}^d = \frac{\left(c_{CH_3OH}^s e^{v^d/k^d} - c_{CH_3OH} \right)}{e^{v^d/k^d} - 1} v^d \quad (3.3.49)$$

siendo c_{CH_3OH} la concentración de metanol en la superficie de la membrana y k^d es el coeficiente de transferencia de masa en la capa de difusión (ver Figura 2.8). Combinando las dos ecuaciones anteriores se tiene la siguiente expresión:

$$c_{CH_3OH}^s = c_h^a - N_{CH_3OH}^d / k^f \quad (3.3.50)$$

de donde se obtiene:

$$N_{CH_3OH}^d = \frac{c_h^a e^{v^d/k^d} - c_{CH_3OH}}{e^{v^d/k^d} \left(\frac{v^d}{k^f} + 1 \right) - 1} v^d \quad (3.3.51)$$

poniendo el flujo de metanol en función de la densidad de corriente:

$$N_{CH_3OH}^d = \frac{c_h^a e^{v^d/k^d} - c_{CH_3OH}}{e^{v^d/k^d} \left(\frac{v^d}{k^f} + 1 \right) - 1} v^d \quad (3.3.52)$$

$$N_{CH_3OH}^d = -\frac{j}{F} \quad (3.3.53)$$

despejando c_{CH_3OH} se llega a:

$$c_{CH_3OH} = c_h^a e^{v^d/k^d} - \frac{j}{nFv^d} \left(-e^{v^d/k^d} \left(\frac{v^d}{k^f} + 1 \right) + 1 \right) \quad (3.3.54)$$

que multiplicada por el factor $(1 - r_c)$ para tener en cuenta la tasa de *crossover* proporciona la expresión final de c_{CH_3OH} :

$$c_{CH_3OH} = \left[c_h^a e^{v^d/k^d} - \frac{j}{nFv^d} \left(-e^{v^d/k^d} \left(\frac{v^d}{k^f} + 1 \right) + 1 \right) \right] (1 - r_c) \quad (3.3.55)$$

siendo v^d la velocidad superficial del agua en la capa de difusión:

$$v^d = \frac{j}{Fw^a} \left(\frac{1}{z_a} + n_d \right) \quad (3.3.56)$$

donde $n_d=3,16$ de acuerdo a Andreadis [2009] y el flujo de metanol a través de la membrana, expresado en términos de densidad de corriente, j_{cross} [Kulikovsky, 2003]:

$$j_{\text{cross}} = \frac{(j_{\text{lim}}^a - j)(\beta^* + n_d j/j_w)}{(1 + \beta^* + n_d j/j_w)}; \quad \beta^* = \frac{D_m l_{bl}^a}{D_b^a l_m^a}; \quad j_w = F D_b^a \frac{w^a}{l_{bl}^a} \quad (3.3.57)$$

donde j_{lim}^a y j_{lim}^c son las densidades de corriente límite de ánodo y cátodo, respectivamente:

$$j_{\text{lim}}^a = z_a F \frac{D_b^a c_{h_2}^a}{l_{bl}^a}; \quad j_{\text{lim}}^c = 4 F \frac{D_b^c c_{o_2}^c}{l_{bl}^c} \quad (3.3.58)$$

En las expresiones anteriores la concentración de oxígeno gaseoso saturado en el flujo de entrada al cátodo se calcula como $c_{o_2}^c = 0,20946 [p^c - p_w(T)] / RT$; l_{bl}^a y l_{bl}^c son los espesores de las capas de difusión del ánodo y el cátodo, respectivamente, y D_b^a , D_b^c representan los coeficientes de difusión del metanol y del oxígeno del aire en sus respectivas capas de difusión. Además, los coeficientes de transferencia de masa tienen las siguientes expresiones:

$$k^f = 1,87 \cdot 10^{-4} \left(\frac{j}{0,003} \right)^{0,32} \quad (3.3.59)$$

$$k^d = \frac{D_b^a}{l_{bl}^a} \quad (3.3.60)$$

B) SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACIÓN

En cuanto a las pérdidas por activación del ánodo [Kulikovsky, 2003, 2010; He, 2009] y el cátodo [Parthasarathy 1992; Kulikovsky, 2003], en función de la densidad de corriente de intercambio j_0 y el coeficiente de transferencia α , están dadas por:

$$V_{act,a} = \frac{RT}{z_a \alpha_a F} \left(\ln \frac{j}{j_{0,a}} \right) \Phi \left(\frac{j}{j_{0,a}} \right) ; \quad V_{act,c} = \frac{RT}{z_c \alpha_c F} \left(\ln \frac{j}{j_{0,c}} \right) \Phi \left(\frac{j}{j_{0,c}} \right) \quad (3.3.61)$$

donde la función $\Phi(j/j_0)$ está definida por Kulikovsky [2010], $\Phi(y) = 1 + \frac{y}{1+y}$.

La densidad de corriente de intercambio en el ánodo $j_{0,a}$ puede estimarse como una función del orden de reacción del ánodo γ_a y la concentración de metanol en la capa catalítica C_{CH_3OH} , mediante la siguiente expresión derivada de Xu [2010] y Chen [2008]:

$$j_{0,a} = l_c \left(\frac{C_{CH_3OH}}{C_{CH_3OH}^{ref}} \right)^{\gamma_a} A_{v,a} j_{0,a}^{ref} \quad (3.3.62)$$

$$A_{v,a} j_{0,a}^{ref} = 0,100 \cdot \exp \left(\frac{35570}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (3.3.63)$$

donde $A_{v,a} j_{0,a}^{ref}$ representa la densidad de corriente de intercambio de referencia multiplicada por la superficie específica en el ánodo Xu [2008].

Análogamente, la densidad de corriente de intercambio en el cátodo $j_{0,c}$:

$$j_{0,c} = l_c \left(\frac{C_{O_2}^c}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} A_{v,c} j_{0,c}^{ref} \quad (3.3.64)$$

$$A_{v,c} j_{0,c}^{ref} = 2111 \cdot \exp \left(\frac{73200}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (3.3.65)$$

donde γ_c es el orden de reacción del cátodo y $A_{v,c} j_{0,c}^{ref}$ representa la densidad de corriente de intercambio de referencia multiplicada por la superficie específica del cátodo [Xu, 2010]. Los parámetros de la expresión de $j_{0,c}$ se han tomado de Xu [2010] y Scott [1997].

C) SOBREPOTENCIAL ÓHMICO

Respecto a las pérdidas óhmicas, las ecuaciones (3.3.10) y (3.3.11) también son válidas para el modelo DMFC. Dado que el tipo de membrana es el mismo (Nafion[®]) y R_m depende únicamente del contenido de agua de la membrana, sus propiedades y temperatura, la metodología utilizada para el modelo PEMFC se considera válida para el modelo DMFC. La diferencia reside en el balance de agua, debido a la existencia de *crossover* de agua, y la expresión para a_w , debido a la presencia de fase líquida (solución de metanol/agua). La condición de balance de agua aplicada al modelo DMFC da lugar a las siguientes expresiones para el cátodo y el ánodo:

$$J_{H_2O,c}^{out} = J_{H_2O,c}^{in} + J_{H_2O,gen} + J_{H_2O}^{cross} + J_{EOD} - J_{BD} \quad (3.3.66)$$

$$J_{H_2O,a}^{out} = J_{H_2O,a}^{in} - J_{EOD} + J_{BD} \quad (3.3.67)$$

$$J_{H_2O}^{cross} = \frac{\beta j}{6F} \quad (3.3.68)$$

que lleva a:

$$\frac{\beta j}{6F} = n_{drag}^{SAT} \frac{\lambda j}{22F} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (3.3.69)$$

El estado líquido de la solución de metanol/agua impone la condición $\lambda(a_w, T) = \lambda(3, T)$ en el lado del ánodo para la membrana. Como consecuencia, a_w^c podría ser mayor que la unidad, incluso con condiciones secas en el lado del cátodo. Definiendo el flujo de agua a la salida del cátodo para condiciones de saturación expresadas como:

$$J_{H_2O,c}^{*,out} = \frac{p_{H_2O}^{SAT}(T_{cell})}{p_{out}^c - p_{H_2O}^{SAT}(T_{cell})} (4,76\xi_{O_2} + 1) \frac{j}{4F} \quad (3.3.70)$$

Entonces, la condición para la existencia tanto de agua líquida como de vapor en el lado del cátodo puede escribirse como:

$$J_{H_2O,c}^{out} - J_{H_2O,c}^{*,out} > 0 \quad \Rightarrow \quad a_w^c = 1 + \frac{n_{liq}}{n_{total}} = \frac{J_{H_2O,c}^{out}}{J_{H_2O,c}^{*,out}} \quad (3.3.71)$$

$$J_{H_2O,c}^{out} = \frac{4,76\xi_{O_2} j}{4F} \frac{\phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c)}{p_{in}^c - \phi_{in}^c p_{H_2O}^{SAT}(T_{in}^c)} + \frac{j + j_{cross}}{2F} + \frac{\beta j}{6F} \quad (3.3.72)$$

siempre que:

$$J_{H_2O,c}^{out} - J_{H_2O,c}^{*,out} \leq 0 \quad (3.3.73)$$

entonces sólo existe vapor y se procede como en el modelo PEMFC.

D) SOBREPOTENCIAL DE CONCENTRACIÓN

Las pérdidas por concentración se calculan siguiendo las expresiones dadas en Kulikovsky [2010].

$$V_{conc,a} = \frac{RT}{z_a F} \ln \left(\frac{j_{lim}^a}{j_{lim}^a - j} (1 + \beta^*) \right) \text{ si } j < j_{lim}^a; \text{ en caso contrario } V_{conc,a} = 0 \quad (3.3.74)$$

$$V_{conc,c} = \frac{RT}{z_c F} \ln \left(\frac{j_{lim}^c}{j_{lim}^c - j - j_{cross}} \right) \text{ si } j < j_{lim}^c; \text{ en caso contrario } V_{conc,c} = 0 \quad (3.3.75)$$

El modelo DMFC asume que la solución metanol/agua está siempre en estado líquido. Recordando la Figura 3.4, este hecho requiere que las condiciones de temperatura de la solución, en función de la presión, sean controladas, especialmente las del depósito. En muchos casos bastará con que exista un aislamiento térmico suficiente. Así se evitaría el congelamiento o la evaporación de la solución en condiciones de vuelo a gran altitud.

3.4. DISEÑO Y MONTAJE DEL BANCO DE ENSAYOS

En la fase experimental de esta tesis se ensayan en tierra distintos casos de interés que deben reproducir en la medida de lo posible las condiciones atmosféricas del vuelo del UAV, variando la presión, la temperatura y la humedad relativa atmosféricas. El elemento central del banco de ensayos es la cámara climática, cuya misión es albergar las pilas de combustible (monoceldas en este caso) a ensayar. Al no disponer de este equipo, se parte de cero en su diseño y fabricación. La cámara climática lleva asociados una serie de equipos auxiliares e instrumentación. En parte se adquieren *ad hoc* para estos ensayos, aunque se aprovechan en parte equipos e instrumentación existente.

Figura 3.8. Esquema general del banco de ensayos de pilas de combustible.

Los medios son puestos a disposición por la Universidad Politécnica de Madrid a través del Departamento de Mecánica de Fluidos y Propulsión Aeroespacial de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, con apoyo del Departamento de Arquitectura, Construcción y Sistemas Oceánicos y Navales de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales.

Se pretende que la obtención de las variables atmosféricas sea reproducible y que los valores de consigna se mantengan de forma estable. Una vez conseguido esto, se obtiene la curva de polarización experimental para cada monocelda (PEMFC y DMFC). El esquema general del banco de ensayos se muestra en la Figura 3.8. A continuación se describe cada elemento del banco de ensayos:

Cámara climática

Es el elemento principal del banco de ensayos. Está construida con planchas de metacrilato de 25 mm de espesor y sus dimensiones interiores son de 360 x 260 x 190 mm (largo x ancho x alto). Este material transparente permite ver el contenido de la cámara en todo momento, lo que resulta útil ante cualquier incidencia. El espacio interior es suficiente para albergar una monocelda PEMFC y otra DMFC a la vez, ya que se pretende ensayar las dos a la vez para poder comparar las actuaciones de ambas bajo las mismas condiciones atmosféricas. El panel superior actúa a modo de tapa y por él se introducirán los elementos que debe albergar. La estanqueidad se garantiza mediante juntas de silicona y de neopreno resistentes a bajas temperaturas (hasta -30 °C), ubicadas entre las planchas, que son atornilladas posteriormente y sellados los huecos de los tornillos.

Posee distintos pasamuros, también sellados, para permitir el paso del cableado de la instrumentación, los sensores de presión, temperatura y humedad relativa), los tubos de alimentación de los reactantes y de salida de gases y las válvulas micrométricas de llenado. En un lateral de la cámara se sitúa el intercambiador de calor, que lleva adosados dos ventiladores para poder conseguir de forma rápida una homogeneización de la temperatura en toda la cámara. En la Figura 3.9 se muestra una fotografía con el montaje de la cámara climática.

El montaje se hace por fases, al igual que la instalación de los distintos elementos, y se realizan ensayos de comprobación y caracterización en cada fase. Se comienza por los ensayos de baja presión, para comprobar la estanqueidad de la cámara. A continuación se realizan los ensayos de temperatura y por último los de humedad relativa. La combinación de ensayos más exigentes se lleva a cabo en último lugar (presión, temperatura y humedad relativa al mismo tiempo y con valores extremos de presión).

Figura 3.9. Montaje de la cámara climática.

La normativa internacional de referencia en el campo de los ensayos ambientales aeronáuticos, ya sea civil o militar, permite la realización de ensayos de presión, temperatura y humedad bien por separado o bien combinados. En concreto, la norma MIL-STD-810G [2008], de ámbito militar y que es seguramente la norma más importante de ensayos ambientales, contiene métodos de ensayo como el 500.5 *Low Pressure (altitude)*, 501.5 *High Temperature*, 502.5 *Low Temperature*, 507.5, *Humidity* o el 520.3 *Temperature, Humidity, Vibration and Altitude*. La posibilidad de ensayar los efectos por separado se debe a que pocas instalaciones poseen la capacidad de aplicar todos los efectos a la vez. La norma RTCA/DO-160 G [2010], de ámbito civil, sigue una filosofía similar, permitiendo ensayar los efectos por separado.

La cámara climática es en realidad de tipo abierto, ya que se produce la renovación continua del aire del interior sin pérdida de presión. Esto se consigue gracias a dos válvulas micrométricas que permiten el paso de un pequeño flujo de aire. Estas válvulas consiguen mantener la presión de consigna con gran precisión (variación de presión $< 0,27\%$ durante los ensayos). Si la cámara fuera completamente estanca y el aire no se renovara, el consumo de oxígeno de las monoceldas haría que descendiera lentamente la presión parcial del mismo. Por motivos de seguridad, los gases reactantes se evacúan al exterior de la cámara.

Bomba de vacío

Para simular la operación en altitud se necesita alcanzar una baja presión en el interior de la cámara, lo que requiere el uso de una bomba de vacío acoplada a la misma. Los requisitos de selección incluyen el sobredimensionamiento del modelo elegido respecto a las necesidades de ensayo, con el fin de obtener una velocidad de bajada de presión suficiente de forma que se evite en la medida de lo posible la variación de otras condiciones atmosféricas mientras se

alcanza la presión de consigna. Además, al ser la cámara abierta, se necesita una potencia de bombeo extra.

Figura 3.10. Bomba de vacío y válvulas micrométricas.

Otra cuestión a tener en cuenta es la alta humedad presente en algunos casos de ensayo, que podría dañar a la bomba de vacío debido al riesgo de mezcla del agua con el aceite de la misma. Además, conviene que tenga una gran estabilidad, que permita mantener la presión de consigna con precisión, y también que pueda resistir la presencia de agentes químicos, en el hipotético caso de una fuga de hidrógeno o metanol.

Tras todas estas consideraciones, la bomba de vacío elegida es el modelo XDD1 del fabricante Edwards. Es de diafragma, sin aceite, y permite alcanzar nominalmente presiones menores a 2 mbar, mucho menor que la que realmente se va a ensayar, con caudal de 1,4 m³/h y una operación con humedades relativas de hasta el 85 %. Se pueden consultar más especificaciones técnicas en el Anexo C, Tabla C.1. En la Figura 3.10 se pueden apreciar dos detalles, con la bomba de vacío acoplada a la cámara climática y con las válvulas micrométricas.

Criotermostato

Para el control de la temperatura en la cámara de ensayos se ha utilizado un criotermostato de circulación Julabo F25-ME que es adecuado para su conexión al intercambiador de calor de la cámara climática mediante un circuito externo y así proporcionar los valores de temperatura necesarios en los casos a ensayar. Con él es posible calentar o enfriar, y posee un control PID interno para alcanzar los valores de consigna. El líquido alcanza la temperatura necesaria en una cubeta interna y se hace circular mediante una bomba a través de tubos conectados al intercambiador de calor de la cámara climática, que lleva dos ventiladores adosados. Su temperatura de operación oscila entre -28 °C y 200 °C, su estabilidad es de $\pm 0,01$

°C, su ajuste/resolución de pantalla de 0,01 °C y el caudal es de 11-16 l/min. Se mantiene la temperatura de consigna con gran precisión (variación < 0,12 K durante los ensayos). En el Anexo C, Figura C.1 se presenta la curva de calentamiento/enfriamiento del líquido (etanol) en función del tiempo.

En los casos de ensayo que combinan temperatura y presión, se atempera primero la cámara climática y una vez alcanzada la temperatura de consigna se extrae el aire del interior hasta conseguir la presión estipulada. La secuencia inversa no es conveniente dado que con una presión baja no existe la convección necesaria para atemperar la cámara a una velocidad adecuada, incluso con la presencia de ventiladores.

Generador de vapor

El generador de vapor de agua consiste en un pequeño depósito de agua líquida conectado a la cámara climática mediante un tubo. Se obliga a pasar a través del tubo el aire a baja presión que circula hasta el interior de la cámara, de forma que ese aire burbujea a través del agua, aumentando su humedad relativa y por tanto del interior de la cámara climática. Una válvula permite regular el flujo de vapor, y otra la mezcla con el aire del ambiente exterior. Este sistema sólo permite la obtención de humedades relativas superiores a las presentes en ese ambiente exterior.

Transductor de presión

Figura 3.11. Sensor de presión y sensor de humedad.

Para la medida de la presión en la cámara se ha utilizado un transductor de presión GM MAP Sensor de 1 bar fabricado por Delphi y que se muestra en la Figura 3.11. El transductor se encuentra en el exterior de la cámara de ensayo y se conecta a ella mediante un taladro realizado en una de las paredes y un tubo de conexión (se puede observar el tubo de color negro en la Figura 3.10). El transductor se conecta también al equipo de adquisición de datos para registrar

la presión y a una fuente de alimentación para su funcionamiento. Su curva de calibración, curvas de error y otras características se pueden consultar en el Anexo C, Figura C.2.

Sensor de temperatura

Se utiliza un termopar tipo K para la medida de los datos de temperatura de la cámara climática. Este tipo de termopares tiene una sensibilidad de $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, muy constante en el intervalo de -200°C a $+1.372^\circ\text{C}$, como se puede observar en el Anexo C, Figura C.3, por lo que resultan adecuados para el intervalo de temperatura ensayado. Posee una buena resistencia a la oxidación, tan sólo presenta problemas en atmósferas de hidrógeno, lo que no resulta problemático dado que el termopar está encapsulado. Además, el hidrógeno se evacúa fuera de la cámara por motivos de seguridad.

Sensor de humedad

Se dispone de un sensor de humedad modelo HD 4901T del fabricante Delta Ohm (ver Figura 3.11). Permite medir entre 0 % HR y 100 % HR en temperaturas de operación que van desde -20°C hasta 80°C . Su precisión es de $\pm 2\%$ (10-90 % HR) y $\pm 2,5\%$ fuera de ese intervalo. El sensor se conecta también al equipo de adquisición de datos para medir la humedad relativa y a una fuente de alimentación para su funcionamiento.

Equipo de adquisición de datos

Figura 3.12. Programa para la adquisición de datos en los ensayos.

Para realizar la medida de presión, temperatura, humedad, voltajes e intensidades se utiliza una unidad multifunción Agilent Technologies, modelo 34980A. El sistema está dotado de un módulo 34921A multiplexor de 40 canales y un terminal 34921T para realizar las conexiones, que dispone de compensación de temperatura para la medida con termopares. El

módulo adquiere 100 canales por segundo y tiene una precisión del 0,004 % en la medida de tensión continua.

Para la medida de las intensidades se utiliza un *shunt* y la carga introducida a las pilas de combustible se realiza mediante cajas de resistencias, que se controlan manualmente, al no disponer de cajas electrónicas.

El sistema de adquisición de datos se comunica con un ordenador vía bus USB, siendo el ordenador el que controla el sistema mediante un software desarrollado para este fin. El software está programado en lenguaje Vee perteneciente a Keysight, siendo éste un entorno de programación gráfico usado en medida y análisis. El programa realiza las medidas y las guarda en archivos para posteriormente importarlas a hojas de cálculo y poder realizar su tratamiento.

MONOCELDA PEMFC

Figura 3.13. Curva de polarización de la monocelda PEMFC FCSU-012.

El modelo disponible de monocelda es el FCSU-012 del fabricante Horizon Fuel Cell Technologies. Se ha encontrado su uso previo en la literatura. DeWitt [2012] desarrolla un sistema de generación de hidrógeno a partir de hidruro de litio que alimenta a cinco monoceldas en serie de ese modelo. La membrana es de Nafion® 115. No se dispone de su curva de polarización, por lo que se procede a su determinación experimental en condiciones ambiente ($p_{amb} = 0,937$ bar, $T_{amb} = 295,15$ K, $HR = 44$ %), que se presenta en la Figura 3.13.

MONOCELDA DMFC

El modelo disponible de monocelda es el F111 del fabricante Horizon Fuel Cell Technologies. La membrana es de Nafion® 115. No se dispone de su curva de polarización, por lo que se determina experimentalmente en condiciones ambiente ($p_{amb} = 0,937$ bar, $T_{amb} = 295,15$ K, $HR = 44$ %) y se muestra en la Figura 3.14.

Figura 3.14. Curva de polarización de la monocelda DMFC F111.

Figura 3.15. Monoceldas FSCU-012 (azul) y F111 (transparente).

Otros equipos utilizados en el banco ensayos son las dos cargas idénticas acopladas a las dos monoceldas, con el fin de cerrar el circuito eléctrico y variar su resistencia para obtener distintos puntos de la curva de polarización, y también la fuente de alimentación que suministra corriente continua al electrolizador y a los sensores de presión y humedad relativa. El electrolizador es del modelo FCSU-010 del fabricante Horizon Fuel Cell Technologies. Se conecta a la fuente de alimentación a una tensión continua de 1,8-3 V y una intensidad de 1,5 A y produce hidrógeno a una tasa de 7 ml·min⁻¹ a 1 A. En la Figura 3.15 se muestran las dos monoceldas situadas en el interior de la cámara climática, donde también se puede observar al fondo el termopar tipo K y el electrolizador. En la Figura 3.16 se muestran las dos cargas variables que cierran los dos circuitos del banco de ensayos, y en la Figura 3.17 se presenta una vista general del banco de ensayos. Por último, en la Tabla 3.2 se listan los equipos e instrumentación descritos.

Figura 3.16. Cargas resistivas.

Figura 3.17. Vista general del banco de ensayos de pilas de combustible.

Tabla 3.2. Relación de equipos e instrumentación utilizados.

EQUIPO	MODELO/ FABRICANTE	CARACTERÍSTICAS
Cámara climática	Diseño y construcción propios	Dimensiones interiores 360 x 260 x 230 mm (largo x ancho x alto)
Bomba de vacío	XDD1 Edwards	Alcanza presiones < 2 mb Caudal: 1,4 m ³ /h, opera hasta HR 85 %
Criotermostato de circulación	F25-ME Julabo	Entre -28 °C y 200 °C Estabilidad: ±0,01 °C; Caudal: 11-16 l/min
Generador de vapor de agua	Diseño y construcción propios	Sólo para valores de HR > HR _{amb}
Sensor de presión	GM MAP Sensor Delphi	Opera entre 40 y 304 kPa Error: ±8 kPa [40-71 kPa], ±4,7 kPa [71-240 kPa]
Sensor de temperatura	Termopar tipo K	Sensibilidad 41 µV/°C, muy constante de -200 °C a +1.372 °C
Sensor de humedad	HD 4901T Delta Ohm	0 % HR a 100 % HR, precisión ±2% [10-90 % HR] y ±2,5% fuera de ese intervalo, operando entre -20 °C hasta 80 °C
Adquisición de datos	Agilent 34980A Módulo 34921A Terminal 34921T	100 canales por segundo Módulo de 40 canales
Software de adquisición	Agilent Vee Pro	v9.21
Carga	DC Resistor ZX-93 H. Tinsley & Company	0,1 Ω a 9.000 Ω
Fuente de alimentación	Itesal	Estabilizada
Electrolizador	Horizon Fuel Cell Technologies FCSU-010	1,8-3 V; 1,5 A Producción de hidrógeno: 7 ml/min
Monocelda PEMFC	Horizon Fuel Cell Technologies FCSU-012	Curva de polarización determinada experimentalmente
Monocelda DMFC	Horizon Fuel Cell Technologies F111	Curva de polarización determinada experimentalmente

CAPÍTULO 4:

RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos mediante la simulación y el ensayo de distintos casos de interés, utilizando los modelos matemáticos y el banco de ensayos descritos en el capítulo anterior. Los modelos 1D desarrollados en esta tesis tienen la suficiente precisión como para dar respuesta a los objetivos de este estudio, donde las conclusiones pueden afectar a parámetros globales del UAV como pueden ser la autonomía o la potencia.

Para la simulación de los modelos se utiliza el programa Matlab/Simulink® en su última versión. La elección de ese programa se debe principalmente a su modularidad, potencia y flexibilidad para variar parámetros. Además, se encuentran casos en la literatura que también hacen uso de Matlab/Simulink® para sus simulaciones [Abdin, 2016; Musio, 2011]. En la Figura 4.1 se muestra el detalle de uno de los modelos implementados.

Figura 4.1. Detalle del modelo DMFC en Matlab/Simulink®.

Sin embargo, se pueden presentar problemas en la ejecución que hacen necesario un conocimiento profundo de los sistemas a simular para llegar obtener resultados satisfactorios. Un claro ejemplo es la discontinuidad en la derivada encontrada inicialmente en las ecuaciones (3.3.16) y (3.3.17), Figuras 3.5 y 3.6, al utilizar las expresiones encontradas en la literatura, que llevaban también a valores negativos del coeficiente de intradifusión para algunos casos. De este hecho deriva la necesidad de encontrar nuevas expresiones que carezcan de esos inconvenientes, razón por la que el estudio del sobrepotencial óhmico es más exhaustivo.

4.1. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS

El paso previo a la simulación de los distintos casos de interés es la validación de los modelos de simulación. Para ello hay que hacer uso de datos experimentales contrastados. Después de una búsqueda exhaustiva en la literatura, el modelo PEMFC se valida con datos experimentales de Yuan [2010] y el modelo DMFC con datos experimentales de Xu [2010]. La

principal razón para proceder de esta forma es la necesidad de disponer de datos detallados de ensayos reales para su inclusión en el modelo, como pueden ser las características de la membrana, capa catalítica, capa de difusión de los gases o ciertas condiciones de ensayo que no siempre están disponibles o son alcanzables con los medios propios, mientras se pone a punto la instalación experimental. Finalmente, los parámetros utilizados en ambos modelos, incluyendo los tomados de Yuan [2010], Xu [2010] y los parámetros de ajuste, se presentan en la Tabla 4.1.

Así pues, el modelo PEMFC se valida con los datos experimentales de Yuan [2010], datos con los que este autor valida su propio modelo. Para ello realiza un ensayo sobre un caso base (*base-case test*) en una monocelda y luego lleva a cabo un estudio paramétrico con el modelo ya validado. En la Figura 4.1 se muestran los resultados de la validación de los modelos de esta tesis. La curva de polarización se ajusta con dos parámetros, $\alpha_0 = 0,170$ y $R_{contact}$. La figura muestra una buena correlación entre el modelo propuesto y los resultados experimentales ($R^2 = 0,9912$). En consecuencia, el modelo se considera válido. De manera similar al razonamiento de Yuan, esta validez se extiende a la predicción de los efectos cuando se modifican las condiciones atmosféricas.

Tabla 4.1. Parámetros de los modelos PEMFC y DMFC.

PARÁMETRO	PEMFC	DMFC
Número de celdas n	1	1
Espesor de la GDL del ánodo l_H^a (cm)	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$300 \cdot 10^{-4}$
Espesor de la GDL del cátodo l_H^c (cm)	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$300 \cdot 10^{-4}$
Espesor de la membrana l_m (cm)	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$
Espesor de la capa catalítica l_c (cm)	-	$2 \cdot 10^{-3}$
Porosidad ε	0,55	-
Densidad seca del Nafion® ρ_{dry} (kg/cm ³)	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$
Peso equivalente del Nafion® M_m (kg/mol)	1,1	1,0
Presión del depósito de H ₂ (bar)	1,56	-
Coeficiente de difusión del metanol en la GDL del ánodo D_b^a (cm ² ·s ⁻¹)	-	$1,48 \cdot 10^{-5}$
Coeficiente de difusión del O ₂ en la GDL del cátodo D_b^c (cm ² ·s ⁻¹)	-	$3,38 \cdot 10^{-1}$
Coeficiente de difusión del metanol en la membrana D_m (cm ² ·s ⁻¹)	-	$2,148 \cdot 10^{-5}$

PARÁMETRO	PEMFC	DMFC
Coefficiente de arrastre electro-osmótico n_d	2,5	3,16
Resistencia de contacto $R_{contact}$ (ohm·cm ²)	$2,90 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-1}$
Tensión en circuito abierto $E_{T^0}^0$ (V)	1,229	1,214
Estequiometría del O ₂	1,1	1,1
Estequiometría del H ₂	2	-
Concentración de metanol a la entrada C_h^d (mol/dm ³)	-	2
Concentración de referencia del metanol $C_{alc,a}^{ref}$ (mol/dm ³)	-	4
Concentración de referencia del O ₂ $C_{O_2,c}^{ref}$ (mol/dm ³)	-	$3,65 \cdot 10^{-2}$
Coefficiente de transferencia de electrones en el ánodo α_a	-	0,177
Coefficiente de transferencia de electrones en el cátodo α_c	-	0,561
Orden de la reacción en el ánodo γ_a	-	0,50
Orden de la reacción en el cátodo γ_c	-	1

Figura 4.2. Resultados del modelo PEMFC comparados con los resultados experimentales de Yuan [2010].

Figura 4.3. Resultados del modelo DMFC comparados con los resultados experimentales de Xu [2010].

En la Figura 4.3 se compara la simulación del modelo DMFC con los resultados experimentales de Xu [2010], obtenidos en un ensayo con una monocelda DMFC pasiva. Algunos parámetros no disponibles en el trabajo de Xu se obtienen de Shrivastava [2016], que valida su modelo con los datos experimentales de Xu. En este caso se han ajustado los valores de $R_{contact}$, D_b^a , α_a , α_c y γ_a . De nuevo, existe una buena correlación entre el modelo propuesto y los resultados experimentales, siendo el coeficiente de correlación $R^2=0,9973$.

4.2. SIMULACIÓN: EFECTOS AL VARIAR p , T , HR

Con los ajustes anteriores se procede a simular las curvas de polarización de las monoceldas PEMFC y DMFC variando de forma independiente la presión, la temperatura y la humedad relativa atmosféricas para sus correspondientes altitudes. Las variables que se dejan fijas toman los valores correspondientes al nivel del mar. En cuanto a las variables atmosféricas, se eligen los valores correspondientes a las altitudes descritas en la Tabla 3.1, salvo el caso HALE por necesitar depósitos de oxígeno. Respecto a la temperatura de operación, se eligen dos valores para las variaciones anteriores, uno para alta temperatura (353,15 K) y otro para baja temperatura (323,15 K), de forma que se puedan contrastar sus efectos. Finalmente, se estudia la variación independiente de la temperatura de operación de la pila de combustible a nivel del mar para ocho valores de T_{cell} : 353,15 K, 348,15 K, 343,15 K, 338,15 K, 333,15 K, 328,15 K y

323,15 K. Los casos estudiados en este apartado son por tanto casos simulados que no se corresponden con lo que ocurriría en la realidad, donde todas las variables atmosféricas van cambiando con la altitud. En los casos de vuelo los efectos de estas variables son combinados, debido a que son función de la altitud de vuelo y todas las variables atmosféricas varían con la misma. Resulta interesante estudiar los efectos por separado para poder entender mejor la combinación de los mismos posteriormente. En las Figuras 4.5 a 4.10 se muestran los resultados.

Figura 4.4. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15 K$ en función de p_{amb} a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.5. Variaciones de la curva de polarización a $T_{\text{cell}} = 323,15 \text{ K}$ en función de p_{amb} a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.6. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15$ K en función de T_{amb} a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.7. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K en función de T_{amb} a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.8. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15 K$ en función de HR_{amb} , a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.9. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K en función de HR_{amb} a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.10. Variaciones de la curva de polarización en función de T_{cell} a) PEMFC b) DMFC.

4.3. SIMULACIÓN: ESCENARIOS DE VUELO DE UAV

De los posibles escenarios de interés en el estudio de un UAV en vuelo se seleccionan dos, que se simulan para los dos tipos de pilas de combustible. Además de estudiar el efecto de las distintas altitudes de vuelo de la Tabla 3.1, resulta interesante analizar una variación de la humedad relativa en condiciones meteorológicas muy variables, (por ejemplo en presencia de nubes), que pueden modificar considerablemente los valores promedio dados por el modelo AFGL. Se toma como altitud 2.500 m, donde pueden existir nimbostratos o cumulonimbos.

- Escenario 1: PEMFC, suponiendo T_{cell} constante y variando la altitud. Se consideran distintos valores de T_{cell} . Además, $p^a = p_{H_2}$ y $p^c = p(z)$. La HR atmosférica es dada por el modelo AFGL descrito en el apartado 3.2.
- Escenario 2: PEMFC en vuelo horizontal a 2.500 m, una altitud típica para UAV de corto alcance (SR). Se consideran distintos valores de T_{cell} . Además, $p^a = p_{H_2}$ y $p^c = p(2.500)$. Se estudia el efecto de diferentes valores fijos de humedad relativa atmosférica desde $HR = 0\%$ a $HR = 100\%$ (es decir, UAV que pasa a través de nubes).
- Escenario 3: DMFC, $p^a = p^c = p(z)$, suponiendo constante T_{cell} y variando la altitud. Se consideran distintos valores de T_{cell} . La HR atmosférica viene dada por el modelo AFGL descrito en el apartado 3.2.
- Escenario 4: DMFC en vuelo horizontal (2.500 m). Se consideran distintos valores de T_{cell} . Además, $p^a = p^c = p(2.500)$. Se estudia el efecto de diferentes valores fijos de humedad relativa atmosférica desde $HR = 0\%$ a $HR = 100\%$. Es decir, se tiene en cuenta el caso de un UAV que pasa a través de nubes.

Las seis altitudes consideradas para los Escenarios 1 y 3 (0 m, 300 m, 1.000 m, 3.000 m, 5.000 m y 8.000 m) así como la altitud de vuelo horizontal cruzando nubes (2.500 m) están de acuerdo con las condiciones atmosféricas estándar descritas en el apartado 3.2, salvo las humedades relativas atmosféricas del vuelo horizontal, que están fijadas. En todos los casos, la presión del cátodo corresponde a $p(z)$. Los cuatro escenarios de simulación descritos ilustran el rendimiento de la pila de combustible mediante el comportamiento de la curva de polarización para cada caso. Estos datos permitirán una comparación entre PEMFC y DMFC en su rendimiento al variar las condiciones de vuelo del UAV. Se han estudiado diferentes valores

predeterminados de T_{cell} : 353,15 K, 348,15 K, 343,15 K, 338,15 K, 333,15 K, 328,15 K y 323,15 K. Estos valores descienden gradualmente desde el valor máximo típico encontrado en la literatura, que corresponde a 80 °C (353,15 K).

Dado que la temperatura atmosférica disminuye con la altitud, la suposición $T_{cell} = T(z)$ implica una enorme caída en el rendimiento de la pila de combustible a medida que se incrementa la altitud [González-Espasandín, 2013]. Cuando es compatible con los requisitos de peso y autonomía del UAV, es conveniente diseñar un sistema a bordo que mantenga una temperatura de operación óptima constante independientemente de la altitud. Por lo tanto, debe fijarse este valor por medio de un sistema de control de temperatura, con el fin de evitar la pérdida de rendimiento debido a las variaciones de $T(z)$. El diseño del sistema de control de temperatura está fuera del alcance de este trabajo. En la Figura 4.11 se muestra la condición $T_{cell} = T(z)$ para PEMFC y DMFC.

Los resultados obtenidos de las simulaciones (Escenarios 1 a 4) se presentan en las Figuras 4.12 a 4.15. La estequiometría del oxígeno se ha reducido a 1,1 durante las simulaciones para adaptar el modelo a un escenario más realista de UAV, con ausencia de compresor o depósitos.

Figura 4.11. Resultados para la condición $T_{cell} = T(z)$ a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.12. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15 \text{ K}$ a) PEMFC (Escenario 1) b) DMFC (Escenario 3).

Figura 4.13. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K a) PEMFC (Escenario 1) b) DMFC (Escenario 3).

Figura 4.14. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 353,15 K$ a) PEMFC (Escenario 2) b) DMFC (Escenario 4).

Figura 4.15. Variaciones de la curva de polarización a $T_{cell} = 323,15$ K a) PEMFC (Escenario 2) b) DMFC (Escenario 4).

4.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Todos los ensayos cuyos resultados se muestran en este apartado se realizan en el banco de ensayos descrito en el apartado 3.4, ubicado en el Laboratorio de Pilas de Combustible. En la Tabla 4.2 se resumen los ensayos realizados, indicando las condiciones atmosféricas alcanzadas en la cámara climática.

Tabla 4.2. Resumen de los ensayos realizados y sus condiciones atmosféricas.

#	p [bar]	T [°C]	HR [%]
1	0,94	28,9	50
2	0,67	28,1	25
3	0,55	28,5	20
4	0,94	7,0	69
5	0,55	7,0	63
6	0,94	50,1	30
7	0,94	50,4	98
8	0,94	27,5	71
9	0,94	50,2	79
10	0,55	28,4	30
11	0,55	7,0	76
12	0,94	50,1	71

Los ensayos se llevan a cabo al mismo tiempo con ambas monoceldas. En cada uno de ellos, ambas monoceldas (PEMFC y DMFC) se sitúan en el interior de la cámara climática. Una vez alcanzadas las condiciones de consigna en la misma, se procede a la determinación de las respectivas curvas de polarización. Para ello, se varía la carga entre circuito abierto y $9.000\ \Omega$ a $0,5\ \Omega$.

El control de presión y de temperatura se muestra preciso. Se consiguen valores estables de humedad relativa, pero para algunos casos los incrementos conseguidos mediante el sistema de generación de vapor resultan modestos.

En ambas monoceldas el cátodo está abierto al aire, por lo que su presión es la de la cámara climática. En la monocelda DMFC, la presión en el ánodo se mantiene en un valor constante e igual al de la atmósfera simulando que o bien se utiliza una bomba de impulsión o se mantiene el depósito de combustible cerrado y hermético para evitar evaporaciones. En el caso de la monocelda PEMFC la presión de alimentación es la del electrolizador, que es la de la atmósfera externa a la cámara. La humedad relativa a la entrada del ánodo para la monocelda PEMFC es del 100%, debido al burbujeo del hidrógeno en el electrolizador. La temperatura de funcionamiento de las monoceldas también es la de la cámara climática, por lo que la temperatura de operación coincide con la atmosférica en los ensayos.

Se plantean algunas dificultades a lo largo de la campaña de ensayos, como la pérdida de estanqueidad de la cámara climática debido a la degradación del sellante a causa de los ciclos de ensayo, o la deformación de algunos conductos provocada por los cambios de presión, que produce problemas en la alimentación de las monoceldas. Todos estos problemas son solventados pudiendo completarse los ensayos.

Los resultados no se presentan caso por caso, sino agrupados para su comparación según criterios de interés, como puede ser la variación de una de las condiciones atmosféricas mientras se mantienen constantes las otras dos. Nótese que en los casos en los que se mantiene libre la humedad relativa, ésta cambia de valor al variar la presión o la temperatura, al depender de éstas.

Figura 4.16. Resultados experimentales a T_{amb} , HR_{amb} y distintas presiones a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.17. Resultados experimentales a p_{amb} , HR_{amb} y distintas temperaturas
a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.18. Resultados experimentales a baja temperatura a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.19. Resultados experimentales a alta temperatura a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.20. Resultados experimentales en condiciones ambiente variando la humedad
a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.21. Resultados experimentales a baja presión a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.22. Resultados experimentales para la monocelda PEMFC.

Figura 4.23. Resultados experimentales para la monocelda DMFC.

4.5. SIMULACIONES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

El siguiente paso es replicar mediante simulaciones el comportamiento de las monoceldas ensayadas en los doce casos de ensayo ya citados. Siguiendo la metodología de ajuste llevada a cabo con los resultados experimentales de Yuan [2010] y Xu [2010], se toma como caso base el Caso 1 para el ajuste. La Tabla 4.3 recoge los parámetros utilizados.

Tabla 4.3. Parámetros de los modelos para la simulación de ensayos.

PARÁMETRO	PEMFC	DMFC
Número de celdas n	1	1
Espesor de la GDL del ánodo l_h^a (cm)	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$
Espesor de la GDL del cátodo l_h^c (cm)	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$
Espesor de la membrana l_m (cm)	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$
Espesor de la capa catalítica l_c (cm)	-	$2 \cdot 10^{-3}$
Porosidad ε	0,55	-
Densidad seca del Nafion® ρ_{dry} (kg/cm ³)	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$
Peso equivalente del Nafion® M_m (kg/mol)	1,1	1,0
Presión del H ₂ del electrolizador (bar)	0,94	-
Coeficiente de difusión del metanol en la GDL del ánodo D_b^a (cm ² ·s ⁻¹)	-	$1,82 \cdot 10^{-6}$
Coeficiente de difusión del O ₂ en la GDL del cátodo D_b^c (cm ² ·s ⁻¹)	-	$3,38 \cdot 10^{-1}$
Coeficiente de difusión del metanol en la membrana D_m (cm ² ·s ⁻¹)	-	$2,148 \cdot 10^{-5}$
Coeficiente de arrastre electro-osmótico n_d	2,5	3,16
Resistencia de contacto $R_{contact}$ (ohm·cm ²)	3,48	4,8
Tensión en circuito abierto $E_{T^0}^0$ (V)	1,229	1,214
Estequiometría del O ₂	1	1
Estequiometría del H ₂	1	-
Concentración de metanol a la entrada c_h^a (mol/dm ³)	-	1
Concentración de referencia del metanol $c_{alc,a}^{ref}$ (mol/dm ³)	-	4
Concentración de referencia del O ₂ $c_{O_2,c}^{ref}$ (mol/dm ³)	-	$3,65 \cdot 10^{-2}$
Coeficiente de transferencia de electrones en el ánodo α_a	-	0,130

Coeficiente de transferencia de electrones en el cátodo α_c	-	0,305
Orden de la reacción en el ánodo γ_a	-	0,28
Orden de la reacción en el cátodo γ_c	-	1

En el modelo PEMFC se ajusta además el coeficiente de transferencia en el cátodo $\alpha^c = 0,255 - 1,1 \cdot 10^{-3} (T - 298,15)$. La Figura 4.24a muestra la validación llevada a cabo. Se observa un buen acuerdo entre el modelo propuesto y los resultados experimentales, obteniéndose un coeficiente de correlación de $R^2=0,9853$.

Figura 4.24. Validación de ensayos realizados a) PEMFC b) DMFC.

Igualmente, en la Figura 4.24b se compara la simulación del modelo DMFC con el Caso 1, siendo el coeficiente de correlación $R^2=0,9317$. Para permitir el análisis comparativo, en las Figuras 4.25 a 4.30 se muestran las simulaciones correspondientes a las condiciones atmosféricas de los ensayos mostrados en las Figuras 4.16 a 4.21.

Figura 4.25. Simulación de ensayos a T_{amb} , HR_{amb} y distintas presiones a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.26. Simulación de ensayos a p_{amb} , HR_{amb} y distintas temperaturas a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.27. Simulación de ensayos a baja temperatura a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.28. Simulación de ensayos a alta temperatura a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.29. Simulación de ensayos en condiciones ambiente variando la humedad
a) PEMFC b) DMFC.

Figura 4.30. Simulación de ensayos a baja presión a) PEMFC b) DMFC.

CAPÍTULO 5:

DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados expuestos en el capítulo anterior, obtenidos a partir de las simulaciones y de los ensayos en banco. El examen en profundidad de los datos obtenidos conduce a un mejor entendimiento de la influencia de las condiciones atmosféricas en el rendimiento de las monoceldas estudiadas, que en general se puede extender a las pilas de combustible.

5.1. DISCUSIÓN SOBRE LAS SIMULACIONES PREVIAS A LOS ENSAYOS

La primera discusión trata sobre las simulaciones en las que se varían individualmente las variables atmosféricas (presión, temperatura y humedad relativa), expuestas en el apartado 4.2 en las Figuras 4.4 a 4.10, que incluyen la simulación en la que se varía únicamente la temperatura de operación de la pila de combustible, que puede ser distinta de la temperatura atmosférica.

En la Figura 4.4 se muestran las curvas de polarización de los casos PEMFC y DMFC al variar la presión atmosférica para una temperatura de operación (la de la pila de combustible) de 353,15 K. En la monocelda PEMFC (Figura 4.4a) la caída de la presión atmosférica con la altitud provoca varios efectos. Al considerar monoceldas de cátodo abierto la presión en el cátodo p^c es igual a la presión atmosférica. Por un lado, un valor más alto de p^c provoca un aumento del potencial ideal, como pone de manifiesto la ecuación 3.3.2, donde interviene en el logaritmo (y elevado a 0,5), de modo que la influencia no será tan grande en esa expresión como la de la temperatura de operación. Este hecho contribuye a que los efectos de la bajada de presión se vean amortiguados para una temperatura de operación netamente inferior (323,15 K), como puede observarse en la Figura 4.5a. Las variaciones que se están realizando son independientes, pero están determinadas también por la temperatura de operación, por lo que se han utilizado esas dos temperaturas al exponer cada caso. Por otro lado, el valor de p^c interviene en las pérdidas por activación a través de la ecuación 3.3.3. La dependencia también es logarítmica, pero inversa a la anterior al aparecer p^c en el denominador: al disminuir la presión atmosférica aumentan las pérdidas por activación. En esta misma expresión también aparece la influencia de la presión atmosférica en la fracción molar de oxígeno en la capa catalítica $x_{O_2,c}^c$, a través de la difusividad efectiva en agua del oxígeno D_{O_2,H_2O}^{eff} (ecuaciones 3.3.7 y 3.3.9). En este caso una reducción de la presión atmosférica mejora la difusividad efectiva en agua del oxígeno y esto disminuye las pérdidas por activación, por lo que es un efecto contrapuesto al anterior. En cuanto a las pérdidas óhmicas, la presión atmosférica influye en la humidificación de la membrana a través de la

actividad del agua en el cátodo (ecuación 3.3.30). Esto se debe en definitiva a la variación de la humedad relativa con la presión y la temperatura. Una presión atmosférica más alta tiene en este caso un efecto positivo sobre la humidificación de la membrana y por tanto reduce las pérdidas óhmicas. Las pérdidas por concentración, aunque se han modelizado, son despreciables en el caso PEMFC y no existe por tanto una influencia destacable de la presión atmosférica, aunque su aumento incrementa la corriente límite en el cátodo (ecuación 3.3.42) por lo que disminuyen las pérdidas por concentración (ecuación 3.3.39). Los depósitos de combustible, tanto para PEMFC como para DMFC, no están influenciados por la presión atmosférica al ser herméticos, de forma que la presión en el ánodo viene determinada por la presión en los depósitos. Así pues, tanto en la Figura 4.4a como en la 4.5a se observa la progresiva degradación de la curva de polarización al disminuir la presión atmosférica, mayor cuanto mayor sea la temperatura de operación. En la Figura 4.5a se observa un fenómeno curioso para la curva de presión atmosférica correspondiente a 5.000 m, que se separa inicialmente en mayor medida y posteriormente vuelve a transcurrir paralela a las curvas de presión inferior. Esto puede atribuirse a la variación del contenido de agua en la membrana (el “salto” que puede observarse en la Figura 3.7), que afecta a la conductividad protónica de la misma y por tanto a las pérdidas óhmicas, menores cuanto mejor esté hidratada la membrana, aunque un exceso de hidratación podría provocar un encharcamiento de los canales que dificultase el acceso del oxígeno al cátodo, disminuyendo el rendimiento. Al aumentar la densidad de corriente se genera más agua, lo que altera su balance, y para ciertos casos (como el aludido de la curva de 5.000 m) la actividad del agua se incrementa (favorecida por la baja temperatura de operación en este caso) de forma que en la curva de la Figura 3.7 se alcanza un aumento notable del contenido de agua en la membrana para valores próximos a $a_w=1$. Así pues, la zona de “salto” en contenido de agua en función de la actividad del agua que se observa en la Figura 3.7 se traduce en separaciones más grandes entre curvas de polarización. Este fenómeno también se observa en la Figura 4.4a, pero en esta ocasión la alta temperatura de operación (353,15 K) no favorece la humidificación y las curvas de polarización no consiguen hacerse paralelas para altos valores de densidad de corriente.

Respecto al caso DMFC (Figuras 4.4b y 4.5b), la presión atmosférica interviene de forma análoga en el potencial ideal, ahora a través de la solubilidad del oxígeno en el agua (ecuación 3.3.44), por lo que un incremento de presión resulta beneficioso. En cuanto a las pérdidas óhmicas la conclusión es la misma que en PEMFC puesto que la membrana es la misma y por eso se ha utilizado el mismo modelo. La diferencia ahora se encuentra en el estado líquido del combustible, que produce una mejor hidratación de la membrana, reduciendo las pérdidas óhmicas siempre que no haya un excesivo encharcamiento. Esta es

una de las causas por las que ahora las curvas aparecen menos separadas que en PEMFC. Con respecto a las pérdidas por concentración (ahora un poco más relevantes que en PEMFC) la presión juega un efecto similar en la corriente límite, incrementándola (ecuación 3.3.58) y reduciendo esas pérdidas.

Siguiendo con los efectos de la temperatura atmosférica, que es la temperatura del aire a la entrada del cátodo (Figuras 4.6 y 4.7), en el caso PEMFC tiene influencia principalmente en las pérdidas óhmicas, al afectar a la actividad del agua en el cátodo (ecuación 3.3.30). Una temperatura atmosférica más alta disminuye dicha actividad, aumentando las pérdidas óhmicas y empeorando el rendimiento. En la Figura 4.6a (temperatura de operación igual a 353,15 K) las curvas suben progresivamente al disminuir la temperatura, que se representa con la altitud asociada. En la Figura 4.7a (temperatura de operación igual a 323,15 K), la baja temperatura (323,15 K) hace que la actividad del agua no se vea prácticamente afectada y las curvas de polarización tiendan a superponerse. Este efecto ocurre de una manera mucho más evidente en el caso DMFC (Figuras 4.6b y 4.7b), dada la presencia ya comentada de solución líquida que mantiene humidificada la membrana incluso a altas temperaturas.

A continuación se pueden observar los efectos de la humedad relativa atmosférica en la Figuras 4.8 y 4.9. La humedad relativa se representa con la altitud asociada según la Figura 3.2. Tanto en PEMFC como en DMFC, el principal efecto ocurre nuevamente en las pérdidas óhmicas, en concreto en la expresión de la actividad del agua en el cátodo (ecuación 3.3.30, donde interviene como ϕ_m^c). En esa misma ecuación se observa que la humedad relativa atmosférica no es la única fuente de agua en la operación de una pila de combustible; al realizar el balance de agua entran también en juego el agua generada en la reacción y la que proviene de la humidificación del hidrógeno o de la solución de metanol-agua. Por tanto, el papel de la humedad relativa atmosférica es significativo pero no el único a la hora de calcular la actividad del agua en el cátodo. A altas temperaturas de operación, Figura 4.8, su importancia aumenta puesto que resulta vital a la hora de disminuir las pérdidas óhmicas mediante la correcta humidificación de la membrana. Por ello en la Figura 4.8a las curvas de polarización mejoran con una mayor humedad relativa atmosférica, asociada a altitudes más bajas. En el caso DMFC, de forma análoga a lo visto con la temperatura atmosférica, la influencia de la humedad relativa es muy baja a ambas temperaturas.

Por último, se analiza el efecto de la temperatura de operación en las curvas de polarización, representado en la Figura 4.10. Esta variable no es atmosférica pero ya se ha observado su influencia al estudiar los efectos atmosféricos de forma individual para dos temperaturas de operación concretas en cada caso. Interviene en todos los tipos de pérdidas,

teniendo en general un efecto positivo al aumentar su valor, aunque no es así en el potencial ideal. La cinética de las reacciones mejora con la temperatura, y en la Figura 3.7 se puede ver cómo mejora con la temperatura el contenido de agua en la membrana en función de la actividad del agua. Así pues, las curvas suben progresivamente en todos los casos cuando aumenta la temperatura de operación, aunque el efecto es mayor en el caso PEMFC. Sin embargo, como se sabe, la temperatura de operación no se puede incrementar indefinidamente buscando un mejor rendimiento debido a limitaciones físicas de los materiales, como puede ser la degradación de la membrana, además del consumo energético que implica.

En la Figura 4.11 se muestra el caso previo de vuelo del UAV en ausencia de un sistema de calefacción en la pila de combustible, por lo que la temperatura de la misma coincide con la atmosférica (suposición $T_{cell} = T(z)$). Se observa una importante caída en el rendimiento, especialmente en el caso PEMFC (Figura 4.11a), que justifica la instalación de un sistema que controle la temperatura de operación. En el caso DMFC (Figura 4.11b) los efectos están más amortiguados, como ya lo estaban con las variaciones individuales de presión, temperatura y humedad relativa. A la influencia ya analizada de la temperatura de operación se suman los efectos de las variables atmosféricas cuando se incrementa la altitud.

El siguiente paso es el análisis de las simulaciones de los casos de vuelo, donde se combinan en buena medida los efectos anteriores. Para el Escenario 1 (PEMFC) las curvas de polarización se presentan en las Figura 4.12a y 4.13a. Cuando la altitud varía siendo $T_{cell} = 353,15$ K (ver Figura 4.12a), el efecto combinado de la presión atmosférica, la humedad relativa y la temperatura dan como resultado un rendimiento inferior. Se puede observar que el efecto es no lineal. Uno de los principales efectos no lineales se observa en la Figura 3.7, determinante a la hora de explicar la hidratación de la membrana en términos del contenido de agua λ , y por lo tanto en la conductividad protónica (debido a que esta depende de λ) de importante contribución en las pérdidas óhmicas (son una función de la conductividad protónica). Además de la variación de la HR con la altitud observada en la Figura 3.2, la Figura 3.7 es muy relevante en la explicación de los efectos de la variación del contenido de agua en el cátodo. Otra razón, en menor medida, para explicar el menor rendimiento obtenido se encuentra en el efecto directo de la baja presión en el cátodo, que afecta al potencial ideal y a las pérdidas por activación. Además, la temperatura externa (que también depende de la altitud) modifica la humedad relativa del caudal de entrada de aire al cátodo. Valores inferiores de T_{cell} provocan una progresiva aproximación de las curvas. En concreto, en la Figura 4.13a el bajo valor de la temperatura de operación ($T_{cell} = 323,15$ K) explica el hecho

de que las curvas se aproximen, debido a la mejor hidratación de la membrana causada por el aumento de la actividad del agua en el cátodo. La menor temperatura provoca un rendimiento inferior y el conjunto de las curvas se observa a un potencial más bajo que las de la Figura 4.12a.

Por otro lado, los valores constantes de altitud y T_{cell} dan paso al Escenario 2 (PEMFC), presentado en la Figura 4.14a (2.500 m, $T_{cell} = 353,15$ K). A una altitud constante, tanto la presión como la temperatura atmosféricas permanecen constantes. Se estudia el efecto de variar la humedad relativa atmosférica en un gran intervalo (0% a 100%), de forma que se pueda simular un vuelo entre nubes, no cumpliéndose por tanto el modelo AFGL de la Figura 3.2. Bajos valores de humedad relativa atmosférica implican, a este alto valor de T_{cell} , una baja actividad de agua en el cátodo (se produce un efecto de secado), empeorando el rendimiento debido a la disminución de la conductividad protónica en la membrana, incrementándose al mismo tiempo las pérdidas óhmicas. Sin embargo, en la Figura 4.15a, el efecto previo es muy inferior debido a las bajas temperaturas ($T_{cell} = 323,15$ K) que favorecen altos valores de actividad del agua en el cátodo, incluso en presencia de una atmósfera con baja humedad relativa.

En cuanto a los escenarios de vuelo que se refieren a DMFC, (Escenarios 3 y 4), mostrados en las Figuras 4.12b a 4.15b, los efectos de las variables atmosféricas quedan muy amortiguados con respecto a los observados en PEMFC. La membrana está ahora mejor hidratada por la mezcla metanol-agua en estado líquido reduciéndose así las pérdidas óhmicas. Las pérdidas por activación y el potencial ideal se ven afectados por la presión atmosférica.

En la Figura 4.12b se observa una separación de las curvas a medida que aumenta la altitud, separación que análogamente al caso PEMFC (Figura 4.12a) se reduce progresivamente al disminuir la temperatura de operación (Figura 4.13b). A altitud constante desaparece el efecto de la presión y temperatura atmosféricas, por tanto el efecto de la humedad relativa atmosférica básicamente no existe, como se aprecia en las Figuras 4.14b y 4.15b, de forma que la presencia de vapor de agua atmosférico en el cátodo presenta un efecto prácticamente despreciable; la membrana está siempre saturada de agua. Se obtienen resultados similares para otros valores de altitud. Las pérdidas por concentración son muy bajas en todos los casos para esta monocelda. Por lo tanto, la separación de las curvas representadas en la Figura 4.12a no es consecuencia de la HR atmosférica, sino de la presión y temperatura atmosféricas que provocan diferencias en la actividad del agua en el lado del cátodo.

Al comparar los dos tipos de monocelda, PEMFC y DMFC en términos de rendimiento en función de la altitud, resulta que la monocelda DMFC presenta un mejor comportamiento según ponen de manifiesto los resultados que se muestran en las Figuras 4.11 a 4.15. El efecto de la humedad relativa atmosférica en una pila de combustible DMFC es insignificante y esta monocelda posee un mejor rendimiento a baja presión cuando se compara con la pila de combustible PEMFC. Considerando las densidades de corriente para las que se obtiene la máxima potencia, la caída de tensión a 8.000 m de altitud respecto al nivel del mar a una temperatura de operación de 353,15 K es del 22,7 % para el caso PEMFC y del 13,5 % para el caso DMFC ($j=0,70 \text{ A/cm}^2$ y $j=0,21 \text{ A/cm}^2$, respectivamente; Figuras 4.12a y 4.12b).

5.2. DISCUSIÓN SOBRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se analizan los resultados experimentales expuestos en el apartado 4.4 (mediante las Figuras 4.16 a 4.23), estando los casos de ensayo resumidos en la Tabla 4.2. En las Figuras 4.22 y 4.23 se muestran las curvas de polarización de todos los ensayos realizados a las monoceldas PEMFC y DMFC. Para facilitar el análisis se agrupan los casos en la Figuras 4.16 a 4.21.

En la Figura 4.16 se exponen las curvas de polarización de los Casos 1, 2 y 3, en los que se mantienen las condiciones ambiente en la cámara climática a excepción de la presión atmosférica, que se reduce progresivamente. Esta reducción provoca que la humedad relativa, que se deja libre (no hay humidificación forzada) también se vea reducida debido a su dependencia con la presión atmosférica. En la monocelda PEMFC (Figura 4.16a) se observa una bajada de la curva de polarización a medida que disminuye la presión atmosférica. Cabe destacar la caída final más brusca para la curva del Caso 3, que se produce para valores de densidad de corriente menores que en los otros dos casos. El comportamiento relativo entre curvas de polarización es similar en la monocelda DMFC (Figura 4.16b).

En la Figura 4.17 se presentan las curvas de polarización de los Casos 1, 4 y 6, en los que se varía la temperatura atmosférica manteniendo la presión ambiente y dejando libre la humedad relativa. En la monocelda PEMFC (Figura 4.17a) el rendimiento mejora al incrementarse la temperatura (según lo esperado), pero se observa un peor rendimiento a la temperatura más alta, siendo la curva que cae con más anterioridad. Esto es debido principalmente a la baja humedad relativa alcanzada, que no permite una correcta humidificación de la membrana aumentando así las pérdidas óhmicas. Para condiciones ambiente se obtienen mejores valores, aunque la curva se extiende un poco menos que en el

caso de baja temperatura. En cambio, la temperatura favorece en este caso el rendimiento de la monocelda DMFC (Figura 4.17b), aunque en el caso de más alta temperatura la curva llega a su fin prematuramente. La solución líquida mantiene bien humidificada la membrana, pero hasta un límite de temperatura. Hay que destacar que la monocelda DMFC utilizada es de cátodo abierto (al igual que la de tipo PEMFC), de modo que unas ranuras comunican directamente la membrana con la atmósfera (Figura 3.15). Además, existe una fuerte convección dentro de la cámara climática, provocada por los ventiladores, con el fin de homogeneizar la temperatura de la misma. Por todo ello los altos valores teóricos de humidificación no se alcanzan en toda su medida en esta monocelda DMFC en particular. Puede ser la causa de que la separación entre las curvas de polarización sea mayor de lo esperado, puesto que las pérdidas óhmicas aumentarían y con ello la pendiente de la curva.

En la Figura 4.18 se muestran las curvas de polarización de los Casos 4, 5 y 11, que comparten una temperatura de operación de 7 °C. Las humedades relativas no son iguales pero son similares. En el caso de la monocelda PEMFC (Figura 4.18a) las curvas de polarización discurren cercanas, estando finalmente por encima la realizada a presión ambiente dado su mayor valor de presión. En comparación con los casos comentados donde se variaba la presión a temperatura ambiente (Casos 1, 2 y 3), las curvas están ahora más juntas, debido a la baja temperatura de operación; salvo para valores altos de densidad de corriente, donde las curvas a baja temperatura comienzan a curvarse, lo que indica que las pérdidas por concentración no serían despreciables en este caso (baja presión y baja temperatura). Por otro lado, la monocelda DMFC (Figura 4.18b) sigue un comportamiento análogo, pero las curvas de polarización apenas se separan en el tramo final.

En la Figura 4.19 se presentan las curvas de polarización de los Casos 6, 7, 9 y 12, correspondientes a ensayos en los que se ha mantenido la operación a presión ambiente, a una temperatura en el entorno de los 50 °C, variando la humedad relativa. Dado que la temperatura y la presión son iguales en todos los casos, las diferencias se explican por los distintos valores de pérdidas óhmicas. Con respecto a los ensayos realizados en la monocelda PEMFC (Figura 4.19a), se observa que la curva de polarización correspondiente a la humedad relativa más alta (Caso 7, $HR=98\%$) consigue los más altos valores de densidad de corriente de los 12 casos, y por tanto de potencia entregada. Esto ocurre para el caso de mayor presión, temperatura y humedad relativa, como cabe esperar. El Caso 6, de menor humidificación en la atmósfera circundante, tiene valores levemente inferiores, cayendo la curva prematuramente. Se encuentran anomalías en las curvas 9 y 12, con valores intermedios de humedad relativa. Esto puede deberse a la degradación de la monocelda, dado que son los últimos ensayos realizados de esta serie. Hay que tener en cuenta que esta monocelda es comercial y diseñada para su

operación en condiciones ambiente, y que condiciones más extremas como las de estos ensayos, especialmente la diferencia de presiones a ambos lados de la membrana y la operación en condiciones de baja humidificación de la misma, pueden conducir a una degradación prematura de los materiales que la constituyen. En cuanto a la monocelda DMFC (Figura 4.19b), las curvas decaen progresivamente a medida que disminuye la humedad relativa atmosférica. A diferencia de lo teóricamente esperado, ésta tiene una gran influencia en el comportamiento de este tipo de monocelda. Como ya se ha comentado, esto ocurre para esta monocelda ensayada en particular, dadas sus características y geometría de membrana abierta a la atmósfera en el cátodo, por lo que puede ser muy sensible a la fuerte convección presente en la cámara climática, especialmente a altas temperaturas.

En la Figura 4.20 se muestran las curvas de polarización de los Casos 1 y 8, realizados en condiciones ambiente variando moderadamente la humedad relativa. En ambos casos las curvas de polarización transcurren muy próximas, dejando patente la escasa influencia de la humedad relativa para estos valores de temperatura de operación.

Por último, en la Figura 4.21 se presentan las curvas de polarización de los Casos 3, 5 y 10, realizados a baja presión atmosférica (0,55 bar) y con distintos valores de temperatura y humedad relativa. En el caso de la monocelda PEMFC (Figura 4.21a), los casos de baja humedad relativa y temperatura ambiente son similares. La humedad relativa sólo se diferencia en un 10 % para esos dos casos (3 y 10). El caso de menor temperatura (Caso 10) parte de una mayor tensión en circuito abierto dada su baja temperatura pero debido a la misma la curva decae con más rapidez que en los otros dos casos, aunque alcanza mayores valores de densidad de corriente, debido a la mejor humidificación de la membrana a causa de la mayor humedad relativa atmosférica, que unida a la baja temperatura provoca mayores actividades del agua en el cátodo. En cuanto a la monocelda DMFC (Figura 4.21b), nuevamente la temperatura de operación influye más de lo esperado, estando la curva de menor temperatura por debajo de las otras dos; a estas temperaturas de operación la humedad relativa tiene escasa influencia como se ha visto en casos anteriores.

5.3. DISCUSIÓN SOBRE LAS SIMULACIONES DE ENSAYOS

Una vez realizada la discusión sobre los resultados experimentales, se procede a analizar los resultados de las simulaciones correspondientes a esos ensayos. Las curvas de polarización correspondientes a estas simulaciones se muestran en las figuras que van desde la 4.25 a la 4.30.

Comenzando por la Figura 4.25 (Casos 1, 2 y 3), donde se parte de condiciones ambiente y se reduce la presión atmosférica, se analiza primero el caso PEMFC (Figura 4.25a). Para esta monocelda, la tendencia al descenso de las curvas de polarización es reproducida por la simulación. En el Caso 3 el descenso de la curva es ligeramente superior en los ensayos. La curva simulada se ha representado con menor longitud para facilitar la visualización, pero la simulación no reproduce las caídas bruscas que se producen en algunos casos de ensayos con la monocelda PEMFC. Estas caídas se producen sin una curvatura previa descendente, por lo que no parecen estar causadas por pérdidas por concentración. Siguiendo con el caso DMFC (Figura 4.25b), se observa de nuevo la misma tendencia que en los ensayos, cayendo de nuevo la curva correspondiente al Caso 3 en mayor medida en los resultados experimentales. En este caso sí existe una curvatura que parece ser causada por pérdidas por concentración.

En cuanto a la Figura 4.26 (Casos 1, 4 y 6), donde se varía la temperatura atmosférica manteniendo la presión ambiente y dejando libre la humedad relativa, la monocelda PEMFC se representa en la Figura 4.26a. En ella se observa una buena correlación entre ensayos y simulación, que también reproduce el peor comportamiento del caso a mayor temperatura. En este caso más extremo nuevamente se produce una caída brusca final en la curva que no reproduce la simulación, aunque de nuevo se ha simulado solamente hasta ese punto. Para la monocelda DMFC (Figura 4.26b) también se obtiene la misma tendencia observada en los ensayos. Sin embargo, el caso de mayor temperatura y menor humedad relativa cae para valores de densidad de corriente de menores en los ensayos, hecho no captado por la simulación debido probablemente al fenómeno ya comentado del efecto de la ventilación de la cámara climática sobre el cátodo abierto de la monocelda DMFC.

La Figura 4.27 (Casos 4, 5 y 11) se corresponde con los ensayos realizados a baja temperatura (7 °C). El caso PEMFC (Figura 4.27a) predice el mejor comportamiento del Caso 4 (el de mayor presión), siendo los otros dos casos casi idénticos, al igual que ocurre en los ensayos. Se observa una separación mayor entre las curvas del Caso 4 y las de los Casos 5 y 11 en la parte final en las curvas. En cuanto al Caso DMFC (Figura 4.27b), se observa una escasa separación entre curvas de polarización al igual que en la realidad, aunque en los ensayos las curvas caen más en la parte final.

La Figura 4.28 constituye los Casos 6, 7, 9 y 12, que representan los ensayos realizados a alta temperatura, variando la humedad relativa atmosférica (en el entorno de los 50 °C). En el caso PEMFC (Figura 4.28a) se obtienen curvas que transcurren sin apenas separación, al igual que en los ensayos. A pesar de ser la temperatura más alta ensayada, es

relativamente baja para que exista influencia de la humedad relativa atmosférica. De hecho, los ensayos de Yuan [2010], con los que se ha realizado la validación previa, están realizados con una temperatura de operación de 80 °C. En la Figura 4.8a sí se observa una influencia de la humedad relativa atmosférica a esa temperatura. Volviendo a la Figura 4.28a, de nuevo no se predicen las caídas bruscas finales para los casos más extremos en términos de humidificación de la membrana (a baja humedad relativa), aunque como ya se ha comentado es posible que existan signos de degradación de la monocelda en los Casos 9 y 12. Con respecto al caso DMFC, la simulación no reproduce la separación observada en los resultados experimentales, probablemente debido de nuevo al efecto de la ventilación a alta temperatura.

La Figura 4.29 representa los Casos 1 y 8, correspondientes a condiciones ambiente desde las que se varía moderadamente la humedad relativa. Las curvas de polarización obtenidas en la simulación tienen valores muy similares a los resultados experimentales, y en ambos casos transcurren muy próximas, con una separación ligeramente mayor en los resultados experimentales que se corresponden con el caso PEMFC (Figura 4.20a). Se hace de nuevo patente la escasa influencia de la humedad relativa para estos valores de temperatura de operación en ambos tipos de monoceldas.

Por último, en la Figura 4.30 se muestran los Casos 3, 5 y 10, que representan los ensayos realizados a más baja presión (0,55 bar), variando la temperatura y humedad relativa. Para la monocelda PEMFC (Figura 4.30a), al igual que en los resultados experimentales, los casos de baja humedad relativa y temperatura ambiente (Casos 3 y 10) tienen un comportamiento similar. Nuevamente la simulación no predice el final brusco de estas curvas de polarización. El Caso 5 vuelve a resultar el de mejor comportamiento en la simulación. En el caso de la monocelda DMFC (Figura 4.30b), se predice correctamente el peor rendimiento de la curva correspondiente al Caso 5, de menor temperatura, mientras que las curvas de los Casos 3 y 10 transcurren casi idénticas, de forma similar a los resultados experimentales. La zona correspondiente a altas densidades de corriente, dominada por las pérdidas por concentración, sigue dando problemas de estimación.

Los principales problemas observados en la simulación de los casos experimentales son las dificultades a la hora de predecir el comportamiento en la parte final de las curvas de polarización. En el caso PEMFC se producen caídas bruscas y prematuras para casos de ensayo en condiciones extremas y en el caso DMFC parece que existen pérdidas por concentración de cierta importancia, o fenómenos que producen efectos similares en la parte final de las curvas (como problemas en la humidificación), separándose más de lo esperado teóricamente. Ambos efectos podrían explicarse por el excesivo secado de la membrana

provocado por la ventilación de la cámara climática, especialmente para las condiciones más extremas en cuanto a la humidificación de la membrana. Así, las caídas serían más bruscas en la monocelda PEMFC ya que podrían atribuirse a un descenso muy intenso de la conductividad protónica derivado de un secado repentino de la membrana, favorecido por condiciones extremas de baja presión, alta temperatura o baja humedad relativa, que son los casos en los que ocurre este fenómeno. En el caso DMFC esta caída sería más progresiva al estar la membrana mejor humidificada por la presencia de la solución metanol-agua en estado líquido. Por tanto, este fenómeno, que parece tener explicación común para ambos tipos de monocelda, parece estar reproducido en la simulación debido a la naturaleza de la monocelda utilizada en el ensayo, con la membrana abierta en el cátodo. El modelo es válido y es capaz de explicar el fenómeno, el problema está en que no se cumplen las hipótesis de partida, que suponen una humidificación óptima en el ánodo de la monocelda PEMFC ($a_w^a = 0,7$) y una saturación en el ánodo de la monocelda DMFC ($a_w^a = 3$). Es posible que tampoco se cumplan las condiciones estacionarias.

Por otro lado, se puede observar que las monoceldas utilizadas se corresponden con valores bajos de densidad de corriente, y este bajo rendimiento se explica por ineficiencias no contempladas en el modelo, que pueden ser debidas a la propia construcción de la monocelda. Además, en las simulaciones de los resultados experimentales algunos datos de entrada no están disponibles, como las estequiometrías del oxígeno y del hidrógeno, que se suponen iguales a la unidad, o la humidificación del hidrógeno a la entrada, que se supone del 100 % dado que se burbujea el agua a la salida del electrolizador.

CAPÍTULO 6:

CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES

A partir del estudio del estado del arte se llega a conclusiones ya expuestas en el correspondiente capítulo, que se resumen en la viabilidad de la utilización de pilas de combustible de tipo PEMFC y DMFC en aeronaves no tripuladas bajo ciertas condiciones (especialmente en el caso DMFC, dada su baja potencia específica). Para este tipo de pila de combustible apenas existen desarrollos en el campo de los UAV. Se encuentran estudios sobre la influencia de las variables atmosféricas en pilas de combustible PEMFC y DMFC, pero no se centran en las condiciones de vuelo de los UAV (es decir, presiones atmosféricas inferiores a la correspondiente a nivel del mar o humedades relativas relacionadas con la altitud), para ambos tipos de pilas de combustible (PEMFC y DMFC), en términos comparativos de degradación de su rendimiento en función de la altitud. A partir de este punto se logran dos desarrollos en este trabajo que permiten estudiar la influencia de las condiciones atmosféricas (presión, temperatura y humedad relativa) en el vuelo de una aeronave no tripulada en la que se ha implementado una pila de combustible en su sistema de propulsión:

- Un modelo matemático 1D donde se introducen modelos de atmósfera para tener en cuenta la variación de las condiciones atmosféricas con la altitud de vuelo del UAV, en el que se consideran dos tipos de pila de combustible (PEMFC y DMFC de tipo pasivo de cátodo abierto) con sus irreversibilidades. El modelo matemático ha requerido el desarrollo de nuevas expresiones para determinar el coeficiente de difusión del agua en la membrana polimérica, que constituye el electrolito de la pila de combustible. Estas nuevas expresiones mejoran las existentes en la literatura, y permiten optimizar los modelos numéricos de simulación de la curva de polarización de la pila de combustible.
- Un banco de ensayos para realizar ensayos de pilas de combustible en distintas condiciones estables de presión, temperatura y humedad relativa. Para ello cuenta con una cámara climática que permite controlar y registrar las condiciones atmosféricas (presión, temperatura y humedad relativa) en las que se llevan a cabo los ensayos.

Estas dos herramientas permiten realizar simulaciones y ensayos de distintos casos, con los que se puede analizar la influencia de las variables atmosféricas de forma individual o combinada. Los resultados demuestran la influencia de las condiciones atmosféricas (presión, temperatura y humedad relativa) en el rendimiento de pilas de combustible PEMFC y DMFC pasivas, ambas de cátodo abierto. Al ser de este tipo se evita el peso de sistemas auxiliares como compresores, bombas y depósitos de oxígeno presurizado, lo que compensa la pérdida de rendimiento. Estos resultados podrían aplicarse a diferentes tipos de UAV, clasificados por tamaño y peso, tomando las altitudes operativas típicas para esas categorías. Los estudios se

realizan sobre monoceldas, de modo que sean escalables a pilas de combustible, analizando el rendimiento por medio de su curva de polarización.

Para monoceldas de tipo PEMFC, los modelos desarrollados muestran un deterioro de la curva de polarización con la altitud debido a la reducción de la presión, la variabilidad de la humedad relativa y de la temperatura atmosférica. Para el tipo DMFC, la influencia de la humedad relativa atmosférica es muy baja. En este caso, la presión y la temperatura atmosféricas tienen un efecto significativo, pero inferior al del caso PEMFC.

Es conveniente la utilización de un sistema de control de temperatura para evitar una gran disminución del rendimiento y para evitar la congelación de la solución metanol-agua a grandes altitudes. Es viable su ausencia para bajas altitudes. Asumiendo la existencia del sistema de calefacción, la reducción de la temperatura de operación afecta negativamente al rendimiento de ambas monoceldas.

El efecto de la humedad relativa atmosférica es significativo para PEMFC y sólo ocurre para valores altos de temperatura de operación, lo que provoca la deshidratación de la membrana y la subsiguiente reducción de la conductividad protónica. Sin embargo, es insignificante en general para el caso DMFC, debido al estado líquido permanente de la mezcla metanol-agua en el lado del ánodo que permite una buena humidificación de la membrana.

Por lo tanto, se puede concluir que el efecto de las condiciones de vuelo atmosférico es más significativo para PEMFC que para DMFC. A pesar de la pérdida de rendimiento, es posible operar pilas de combustible en sistemas de propulsión de UAV en ausencia de humidificación de cátodo, compresores, bombas de metanol o depósitos de oxígeno comprimido, a bajas y medias altitudes.

Los resultados experimentales confirman estas tendencias, salvo en casos extremos para la humidificación de la membrana (baja presión, alta temperatura, baja humedad relativa), donde las curvas de polarización caen bruscamente para el caso PEMFC y se separan más de lo esperado para el caso DMFC. Esto podría atribuirse a la naturaleza de las monoceldas ensayadas, que tienen el cátodo abierto, de forma que la fuerte ventilación en la cámara climática, necesaria para homogeneizar la temperatura en la misma, provoca que para esas condiciones extremas las hipótesis de partida de humidificación óptima de la membrana en el ánodo no se cumplan, al secarse en exceso la membrana. Por consiguiente, el modelo es válido y explica este fenómeno, pero hay que enfatizar que los modelos matemáticos en pilas de combustible deben ser ajustados para cada caso en particular, puesto que el diseño condiciona los parámetros del mismo y las hipótesis de partida. Por tanto, el efecto de la ventilación resulta de importancia a la hora de determinar el tipo de toma de aire que alimenta al cátodo de la pila

de combustible y su posición en el fuselaje del UAV. Así pues, los resultados experimentales también reflejan un peor comportamiento del caso PEMFC frente al caso respecto al DMFC ante las condiciones atmosféricas extremas ya comentadas (baja presión, alta temperatura, baja humedad relativa), puesto que en las primeras la caída de la curva de polarización es más brusca y prematura. Este mejor comportamiento relativo en altitud de las pilas de combustible de tipo DMFC puede compensar en parte su baja potencia específica frente a las de tipo PEMFC.

Un hecho a destacar es que este trabajo abre una línea de investigación que permite la continuidad en el futuro, una vez desarrollado el modelo 1D y el banco de ensayos. En el siguiente apartado se analizan las pautas a seguir en el futuro.

6.2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

La tesis doctoral debe llegar a su fin, pero quedan lecciones aprendidas de las que surgen posibles mejoras, además de nuevas ideas que nacen durante el camino y que permiten una posible y futura continuación.

Por un lado, se puede refinar el modelo incluyendo la influencia de las variables atmosféricas en algunos parámetros empíricos y constantes extraídos de la literatura, que seguramente han sido obtenidos en condiciones ambiente. También se puede estudiar la influencia de la diferencia de presiones a ambos lados de la membrana en el *crossover* para el caso de DMFC, en distintas condiciones de temperatura y humidificación.

En cuanto al banco de ensayos, se pueden realizar mejoras con vistas a su mayor automatización, como pueden ser la incorporación de una doble carga electrónica, una sonda PT100 para el control externo del criotermostato de circulación o un control de humedad. También se puede introducir la calefacción de las monoceldas, para poder ensayarlas a temperaturas de operación diferentes de la temperatura atmosférica.

Con respecto a los tipos de ensayo, resulta interesante estudiar la influencia de las condiciones de vuelo en el deterioro de las actuaciones de las monoceldas con el tiempo, realizando ensayos de envejecimiento, separando los efectos de la presión, la temperatura y la humedad relativa en operación, en componentes clave de las monoceldas como pueden ser la membrana o los electrodos.

Por último, se puede dar un paso más y llegar a una aplicación directa a un UAV como puede ser estudiar la posible implementación, primero simulada y luego real de una pila de combustible de tipo DMFC en un dirigible UAV.

BIBLIOGRAFÍA

- Z. Abdin, C. J. Webb, E. M. Gray. PEM fuel cell model and simulation in Matlab-Simulink based on physical parameters. *Energy*, Volume 116, 2016, pp. 1131-1144. doi:10.1016/j.energy.2016.10.033.
- A. Albrecht, O. Grondin, G. Corde. HCCI Diesel Engine Control Design, AutoTechnology. *International Magazine for Engineering, Production and Management*, Volume 7, 2007, pp. 60-63. ISSN: 1616-8216.
- G. P. Anderson et al. Air Force Geophysics Laboratory (AFGL) Atmospheric Constituent Profiles (0-120 km). AFGL-TR-86-0110, Environmental Research Papers, No. 954. *Air Force Geophysics Laboratory*, Optical Physics Division, Hanscom AFB. 15 May 1986.
- G. Andreadis, A. Podias, P. Tsiakaras. A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, Volume 194, 2009, pp. 397-407. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.04.064.
- R. Austin. Unmanned Aircraft Systems: UAVs Design, Development and Deployment. *John Wiley & Sons Ltd*: Chichester, United Kingdom: 2010; pp. 102-106. ISBN: 9780470058190.
- F. Barbir. PEM Fuel Cells, Theory and Practice. *Elsevier*, 2012. ISBN: 9780123877109.
- L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, A. Ottaviano. Analysis of the operating conditions influence on PEMFC performances by means of a novel semi-empirical model. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, 2011, pp. 10434-10442. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.032.
- H. Blaxill, A. Cairns, Production-Feasible Controlled Auto-Ignition, AutoTechnology. *International Magazine for Engineering, Production and Management*, Volume 7, 2007, pp. 28-31. ISSN: 1616-8216.
- S. Bégot, F. Harel, D. Candusso, X. François et al. Fuel cell climatic tests designed for new configured aircraft application. *Energy Conversion and Management*. 2010, Vol. 51, March 2010, pp. 1522-1535. doi: 10.1016/j.enconman.2010.02.011.
- T. H. Bradley, B. A. Moffitt, R. W. Thomas, D. Mavris, D. E. Parekh. Test Results for a Fuel Cell-Powered Demonstration Aircraft. *SAE International*, 2006, Publication No. 2006-01-3092.
- S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, Volume 62, pp. 1723-1732. doi: 10.1021/ja01864a025.
- V. Chang, J. Gallman. Altitude Testing of Fuel Cell Systems for Aircraft Applications. Power Systems Conference Reno, Nevada November 2-4, *SAE International*, 2004. ISSN 0148-7191.
- K. S. Chen, M. A. Hickner. A new constitutive model for predicting proton conductivity in polymer electrolytes. Proceedings of IMECE04, ASME 2004 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 13-20, 2004, Anamheim, California USA, pp. 425-431. doi: 10.1115/IMECE2004-60848.
- R. Chen, T. S. Zhao, W. W. Yang, C. Xu. Two-dimensional two-phase thermal model for passive direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, Volume 175, 2008, pp. 276-287. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.09.086.

D. Chu, R. Jiang, Z. Dunbar, K. Grew et al. Fuel Cell Powered Small Unmanned Aerial Systems (UASs) For Extended Endurance Flights. *Unmanned Systems Technology XVII*, Proc. of SPIE Vol. 9468 94680E-1, 2015. doi: 10.1117/12.2087336.

K. S. Deffeyes. Hubbert's Peak: The Impending World Oil. *Princeton University Press*, 2008. ISBN: 978-1-4008-2907-1.

D. DeWitt. MsC Thesis. Development of a Lithium Hydride Powered Hydrogen Generator for Use in Long Life, Low Power PEM Fuel Cell Power Supplies. *Massachusetts Institute of Technology*. June 2012.

M. Duff, J. Towey. Two Ways to Measure Temperature Using Thermocouples Feature Simplicity, Accuracy, and Flexibility. *Revista digital Analog Dialog*, Volume 44, October 2010. <http://www.analog.com/en/analog-dialogue/articles/measuring-temp-using-thermocouples.html> (último acceso 12 de mayo de 2017)

M. Eikerling, Y. M. Kharkhats, A. A. Kornyshev, Y. M. Volfkovich. Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton-Conducting Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 145, 1998, pp. 2684-2699. doi: 10.1149/1.1838700.

S. Fang, Z. Ma, H. Chen, Y. Zhang et al. An Equivalent Circuit Model of Direct Methanol Fuel Cell for Polarization Analysis. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Volume 31, 2016, pp. 187-195. doi: 10.1109/TEC.2015.2463733.

Fuel Cell Today. <http://www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2010/december/versa-power-wins-boeingarpa-contract-to-supply-sofc-for-uav> (último acceso 12 de abril de 2017).

M. K. Furruter, J. Meyer. Small Fuel Cell Powering an Unmanned Aerial Vehicle. *IEEE AFRICON*, Nairobi, Kenya, 2009; pp. 1-6.

M. Gholizadeh, M. Ghazikhani, I. Khazaei. Effect of changing the water balance on electro-osmotic flow in an elliptical single proton exchange membrane fuel cell. *Energy Conversion and Management*, Volume 120, 2016, pp. 44-50. doi:10.1016/j.enconman.2016.04.094.

Ó. González-Espasandín, E. Navarro, M. Á. Raso, T. J. Leo. Comparación de las actuaciones de pilas de combustible DMFC y PEM/H₂/O₂ para aplicaciones aeronáuticas en diversas condiciones ambiente. *Libro de actas del VII Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica*; Burgos, 19-21 de junio de 2013, pp. 643-651. ISBN: 978-84-92681-62-4.

Ó. González-Espasandín, T. J. Leo, E. Navarro. Fuel Cells: A Real Option for Unmanned Aerial Vehicles Propulsion. *Hindawi Publishing Corporation; Scientific World Journal (Aerospace Engineering)*, 2014, Volume 2014, Article ID 497642, 12 pages. doi: 10.1155/2014/497642.

A. Gong, J. L. Palmer, G. Brian, J. R. Harvey, D. Verstraete. Performance of a hybrid, fuel-cell-based power system during simulated small unmanned aircraft missions. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 41, 2016, pp. 11418-11426. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.044.

B. Gou, W. Ki Na, B. Diong. Fuel Cells: Modeling, Control and Application. CRC Press 2010, ISBN: 978-1-4200-7161-0.

Y. L. He, X. Li, Z. Miao, Y. Liu. Two-phase modelling of mass transfer characteristics of a direct methanol fuel cell. *Applied Thermal Engineering*, Volume 29, 2009, pp. 1998-2008. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2008.10.004.

G. Hoogers (Editor). Fuel Cell Technology Handbook; CRC Press LLC: Boca Raton, USA, 2003; pp. 120. ISBN 9780849308772.

T. Hordé, P. Achard, R. Metkemeijer. PEMFC application for aviation: Experimental and numerical study of sensitivity to altitude. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 37, Issue 14, July 2012, pp. 10818-10829. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.085.

M. F. Hordeski. Hydrogen & fuel cells: Advances in Transportation and Power. *The Fairmont Press, Inc.* Lilburn, GA, 2009; pp. 21-26. ISBN: 978-1420071566.

Horizon Energy Systems. AEROPAK Technical Data Sheet, December 2012 version.

J. Y. Hung, L. F. Gonzalez. On parallel hybrid-electric propulsion system for unmanned aerial vehicles. *Progress in Aerospace Sciences* Vol. 51, 2012, pp. 1-17. doi: 10.1016/j.paerosci.2011.12.001.

International Civil Aviation Organisation. *Manual of the ICAO Standard Atmosphere (extended to 80 kilometres (262 500 feet))*. Doc 7488-CD, Third Edition, 1993. ISBN: 92-9194-004-6.

International Energy Agency, IEA. *World Energy Outlook 2014, Resumen Ejecutivo*. <http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html>.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. *Cambio climático 2014. Informe de síntesis. Resumen para responsables de políticas*. http://www.ipcc.ch/home_languages_main_spanish.shtml.

A. Iranzo, P. Boillat, J. Biesforf, A. Salva. Investigation of the liquid water distributions in a 50 cm² PEM fuel cell: Effects of reactants relative humidity, current density, and cathode stoichiometry. *Energy*, Volume 82, 2015, pp. 914-921. doi:10.1016/j.energy.2016.01.101.

International Organization for Standardization. *ISO 2533:1975. Standard Atmosphere*. Geneva, Switzerland, 1975.

M. G. Izenzon, R. W. Hill. Water Balance in PEM and Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Volume 2, 2005, pp. 1-8. doi:10.1115/1.1840758.

N. H. Jalani, P. Choi, R. Datta. TEOM: A novel technique for investigating sorption in proton-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 254, 2005, pp. 31-38. doi: 10.1016/j.memsci.2004.12.020.

K. T. Jeng, C. W. Chen. Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode. *Journal of Power Sources*, Volume 112, 2002, pp. 367-375.

G. Jennings. Staying power. *Jane's Defence Weekly* Volume 48, 2011, pp. 45-48. ISSN: 0265 3818.

K. Kang, S. Park, S.-O. Cho, K. Choi, H. Ju. Development of Lightweight 200-W Direct Methanol Fuel Cell System for Unmanned Aerial Vehicle Applications and Flight Demonstration. *Fuel Cells*, Volume 14, 2014, pp. 694-700. doi:10.1002/fuce.201300244.

T. Kim, S. Kwon. Design and development of a fuel cell-powered small unmanned aircraft. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 37, 2012, pp. 615-622. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.051.

N. N. Klimenko. Preliminary design of pseudo-satellites. Basic methods and feasibility criterions. *Vestnik. Cosmonautics and Rocket Engineering*. 2015 (1) 27, pp. 55-65. ISSN: 2075-6941.

A. A. Kulikovskiy. A method for analysis of DMFC performance curves. *Electrochemistry Communications*, Volume 5, 2003, pp. 1030-1036. doi: 10.1016/j.elecom.2003.10.002.

A. A. Kulikovskiy. *Analytical modelling of fuel cells*. 1st ed. Elsevier, Amsterdam, Netherlands 2010. ISBN 0444535608.

A. Kulzer, A. Kufferath, A. Christ, J. Hathout, K. Benninger. Controlled Auto-Ignition, AutoTechnology, *International Magazine for Engineering, Production and Management*, Volume 7, 2007, pp. 56-59. ISSN: 1616-8216.

J. Larminie, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained (Second edition)*. Wiley, 2013. ISBN: 9780470848579.

N. Lapeña-Rey, J. Mosquera, E. Bataller, F. Ortí. The Boeing Fuel Cell Demonstrator Airplane. *SAE Technical Paper 2007-01-3906*, 2007, doi:10.4271/2007-01-3906.

B. Lee, P. Park, K. Kim, S. Kwon. The flight test and power simulations of an UAV powered by solar cells, a fuel cell and batteries. *Journal of Mechanical Science and Technology*, Volume 28 (1), 2014, pp. 399-405. doi: 10.1007/s12206-013-0936-7.

A. Léon. *Hydrogen Technology. Mobile and Portable Applications*. Springer-Verlag, 2008. ISBN: 978-3-540-79027-3.

D. R. Lide, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 87th. Ed. Boulder: CRC 2007, pp. 8-84. ISBN-10: 0849304873.

Lockheed Martin. High Altitude Airship (HAA[®]) Project. <http://www.lockheedmartin.com/us/products/lighter-than-air-vehicles/haa.html#> (último acceso 12 de abril de 2013).

R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen et al. Development and application of a generalized steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, Volume 86, 2000, pp. 173-80. doi: 10.1016/S0378-7753(99)00484-X.

I. Martínez. *Termodinámica básica y aplicada*. Editorial Dossat, Madrid 1992. ISBN: 84-237-0810-1.

MIL-STD-810G. *Environmental Engineering Considerations and Laboratory Tests*. Department of Defense Test Method Standard. 31 October 2008.

B. A. Moffitt, T. H. Bradley, D. E. Parekh, D. Mavris. Design and Performance Validation of a Fuel Cell Unmanned Aerial Vehicle. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, June 9-12, 2006, 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, pp. 823-832. doi: 10.2514/6.2006-823.

N. Mulyazmi, W. R. W. Daud, E. H. Majlan, M. I. Rosli. Water balance for the design of a PEM fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, 2013, pp. 9409-9420. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.014.

F. Musio, F. Tacchi, L. Omati, P. G. Stampino et al. PEMFC system simulation in MATLAB-Simulink environment. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 36, 2011, pp. 8045-8052. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.093.

Naciones Unidas. *Convención Marco sobre el Cambio Climático. Aprobación del Acuerdo de París*, 2015. FCCC/CP/2015/L.9.

E. Navarro Arévalo, O. Mosquera, A. Di Bernardi. Diferentes opciones de propulsión para una futura aviación general con sensibilidad ambiental. *2º Congreso Argentino de Ingeniería Aeronáutica*, 2010. Córdoba, Argentina, 24-26 de noviembre de 2010.

J. R. Nelson, D. M. Dix. Development of engines for UAV: Some factors to be considered. Institute for Defense Analyses, 2003, Fig. 15. IDA Document D-2788.

New Atlas. AeroVironment's hybrid fuel cell UAV sets flight record. 6-3-2008. <http://newatlas.com/aerovironment-puma-hybrid-fuel-cell-uav-flight-record/8948/> (último acceso 12 de abril de 2013).

E. Novillo, M Pardo, A. García-Luis. *Novel Approaches for the Integration of High Temperature PEM Fuel Cells Into Aircrafts*. ASME 2010 8th International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference: Volume 2, 2010, pp. 479-487. doi:10.1115/FuelCell2010-33090.

OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development. *Green Growth and the Future of Aviation*. Paper prepared for the 27th Round Table on Sustainable Development, 23-24 January 2012. OECD Headquarters, Paris. <http://www.oecd.org/sd-roundtable/papersandpublications/49482790.pdf>.

D. E. Parekh. Fuel Cell Revolution. *Aerospace Testing International*. March 2010, pp. 26-30. ISSN: 1478-2774.

A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, C. R. Martin. Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Pt-Nafion[®] Interface - A Microelectrode Investigation. *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 139, 1992, pp. 2530-2537. doi: 10.1149/1.2221258.

H. Pramanik, S. Basu. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. *Chemical Engineering and Processing*, Volume 49, 2010, pp. 635-642. doi: 10.1016/j.cep.2009.10.015.

- J. W. Pratt, J. Brouwer, G. S. Samuelsen. *Experimental Performance of an Air-Breathing Experimental Performance of an Air-Breathing*. 43th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 10-13 January 2005, Reno, NV, AIAA 2005-953
- J. W. Pratt, L. E. Klebanoff, K. Munoz-Ramos, A. A. Akhil et al. Proton exchange membrane fuel cells for electrical power generation on-board commercial airplanes. *Applied Energy*, Volume 101, 2013, pp. 776-96. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.08.003.
- H. Prinz. Hill coefficients, dose-response curves and allosteric mechanisms. *Journal of Chemical Biology*, Volume 3, 2010, pp. 37-44. doi:10.1007/s12154-009-0029-3.
- M. Á. Raso, T. J. Leo, Ó. González-Espasandín, E. Navarro. New expressions to determine the water diffusion coefficient in the membrane of PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, 2016, pp. 19766-19770. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.075.
- J. Renau, A. Lozano, J. Barroso, J. Miralles et al. Use of fuel cell stacks to achieve high altitudes in light unmanned aerial vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 40, 2015, pp. 14573-14583. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.071.
- G. Renouard-Vallet, M. Saballus, G. Schmithals, J. Schirmer et al. Improving the environmental impact of civil aircraft by fuel cell technology: concepts and technological progress. *Energy & Environmental Science*, Volume 3, 2010, pp. 1458-1468. doi: 10.1039/B925930A.
- G. D. Rhoads, N. A. Wagner, B. J. Taylor, D. B. Keen. *Design and Flight Test Results for a 24 Hour Fuel Cell Unmanned Aerial Vehicle*. 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 25-28 July 2010, Nashville, TN, AIAA 2010-6690.
- F. Rinaldi, R. Marchesi. PEMFC Characterization Test Under Variable Temperature and Relative Humidity Conditions. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Volume 4, 2006, pp. 231-237. doi:10.1115/1.2713786.
- C. Roessler, J. Shoemann, H. Baier. Aerospace Applications of Hydrogen and Fuel Cells. In Stolten D., editor. *Hydrogen and Fuel Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010; pp. 661-680. ISBN: 978-3-527-32711-9.
- G. Romeo, F. Borello, G. Correa, E. Cestino. ENFICA-FC: Design of transport aircraft powered by fuel cell & flight test of zero emission 2-seater aircraft powered by fuel cells fuelled by hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, 2013, pp. 469-479. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.064.
- RTCA/DO-160G. *Environmental Conditions and Test Procedures for Airborne Equipment*. Radio Technical Commission for Aeronautics. RTCA, inc., December 8, 2010.
- A. Salva, A. Iranzo, F. Rosa, E. Tapia. Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: obtaining the maximum performance polarization curve. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, 2016, pp. 19713-19723. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.136.
- K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank. Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, Volume 65, 1997, pp. 159-171. doi: 10.1016/S0378-7753(97)02485-3.

- N. K. Shrivastava, S. B. Thombre, K. L. Wasewa. A real-time simulating non-isothermal mathematical model for the passive feed direct methanol fuel cell. *International Journal of Green Energy*, Volume 13, 2016, pp. 213-228. doi: 10.1080/15435075.2014.916220.
- T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 138, 1991, pp. 334-2342. doi: 10.1149/1.2085971.
- M. Streetly, N. Brown. Eyes down: at last a viable role for airships? *Jane's International Defence Review*. November 2010, Vol. 43, pp. 52-55.
- K. E. Swider-Lyons, J. A. MacKrell, J. A. Rodgers, G. S. Page et al. Hydrogen Fuel Cell Propulsion for Long Endurance Small UAVs. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*. AIAA Centennial of Naval Aviation Forum "100 Years of Achievement and Progress", 21-22 September 2011, Virginia Beach, VA. AIAA 2011-6975.
- K. E. Swider-Lyons, R. O. Stroman, B. D. Gould, J. A. Rodgers et al. Hydrogen Fuel Cells for Small Unmanned Air Vehicles, *ECS Transactions*, Volume 64 (3), 2014, pp. 963-972. doi: 10.1149/06403.0963ecst.
- M. Tohidi, S. H. Mansouri, H. Amiri. Effect of primary parameters on the performance of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, 2010, pp. 9338-9348. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.112.
- UVS International. *Remotely Piloted Aircraft Systems in development/production*. In *UAS Unmanned aircraft systems Yearbook : the Global Perspective*, 10th & 11th ed. Blyenburgh, Paris, 2012/2013; pp. 156-192. ISSN: 1967-1709.
- D. Verstraete, K. Lehmkuehler, A. Gong, J.R. Harvey et al. Characterisation of a hybrid, fuel-cell-based propulsion system for small unmanned aircraft. *Journal of Power Sources*, Volume 250, 2014, pp. 204-211. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.017.
- T. A. Ward, N. bin Jenal. Design and initial flight tests of a hydrogen fuel cell powered Unmanned Air Vehicle (UAV). *ECS Transactions*, Volume 26 (1), 2010, pp. 433-444 (2010). doi: 10.1149/1.3429016.
- S. Wezeman. *UAVs and UCAVs: Developments in the European Union*. Directorate-General for External Policies of the Union. European Parliament, 2007. EP/EXPO/B/SEDE/FWC/2006-10/Lot4/05 PE 381.405.
- C. Xu, A. Faghri. Water transport characteristics in a passive liquid-feed DMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 53, 2010, pp. 1951-1966. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.12.060.
- C. Xu, T. S. Zhao, W. W. Yang. Modelling of water transport through the membrane electrode assembly for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, Volume 178, 2008, pp. 291-308. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.098.
- C. Yang, S. Moon, Y. Kim. A fuel cell/battery hybrid power system for an unmanned aerial vehicle. *Journal of Mechanical Science and Technology*, Volume 30, pp. 2379-2385. doi: 10.1007/s12206-016-0448-3.

S. Yousefi, M. Shakeri, K. Sedighi. The effect of cell orientations and environmental conditions on the performance of a passive DMFC single cell. *Ionics*, 2013, pp. 19-1637. doi: 10.1007/s11581-013-0889-y.

W. Yuan, Y. Tang, M. Pan, Z. Li, B. Tang. Model prediction of effects of operating parameters on PEMFC performance. *Renewable Energy*, Volume 35, 2010, pp. 656–666. doi:10.1016/j.renene.2009.08.017.

T. A. Zawodzinski Jr., M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, Volume 95, 1991, pp. 6040-6044. doi: 10.1021/j100168a060.

J. Zhang, Y. Tang, C. Song, X. Cheng et al. PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23-120 °C. *Electrochimica Acta*, Volume 52, 2007, pp. 5095–5101. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.002.

Z. Zhang, A. E. Marble, E. McMillan, Promislow K et al. Spatial and temporal mapping of water content across Nafion membranes under wetting and drying conditions. *Journal of Magnetic Resonance*, Volume 194, 2008, pp. 245-253. doi: 10.1016/j.jmr.2008.07.011

T. S. Zhao, K-D. Kreuer, T. Van Nguyen.. *Advances in fuel cells*. Volume 1; Elsevier Ltd.: Oxford, UK, 2007; pp. 191, 425. ISBN: 9780080453941.

T. S. Zhao. Micro Fuel Cells. Principles and Applications. *Elsevier*, 2009. ISBN: 978-0-12-374713-6.

ANEXOS

ANEXO A. TABLA 2a, AFGL CONSTITUENT PROFILES H₂O**Tabla A.1. Tabla 2a, AFGL Constituent Profiles (ppmv), H₂O.**

Table 2a, Constituent Profiles (ppmv), H ₂ O Reference Atmospheric Model Profile, Model 6. U. S. Standard		
ALTITUD (m)	ALTITUD (km)	H ₂ O (ppmv) _{dry}
0	0,0	7,75E+03
1.000	1,0	6,07E+03
2.000	2,0	4,63E+03
3.000	3,0	3,18E+03
4.000	4,0	2,16E+03
5.000	5,0	1,40E+03
6.000	6,0	9,25E+02
7.000	7,0	5,72E+02
8.000	8,0	3,67E+02
9.000	9,0	1,58E+02
10.000	10,0	7,00E+01
11.000	11,0	3,61E+01
12.000	12,0	1,91E+01
13.000	13,0	1,09E+01
14.000	14,0	5,93E+00
15.000	15,0	5,00E+00
16.000	16,0	3,95E+00
17.000	17,0	3,85E+00
18.000	18,0	3,83E+00
19.000	19,0	3,85E+00
20.000	20,0	3,90E+00
21.000	21,0	3,98E+00
22.000	22,0	4,07E+00
23.000	23,0	4,20E+00
24.000	24,0	4,30E+00
25.000	25,0	4,43E+00
27.500	27,5	4,58E+00
30.000	30,0	4,73E+00
32.500	32,5	4,83E+00
35.000	35,0	4,90E+00
37.500	37,5	4,95E+00
40.000	40,0	5,03E+00
42.500	42,5	5,15E+00
45.000	45,0	5,23E+00
47.500	47,5	5,25E+00

50.000	50,0	5,23E+00
55.000	55,0	5,10E+00
60.000	60,0	4,75E+00
65.000	65,0	4,20E+00
70.000	70,0	3,50E+00
75.000	75,0	2,83E+00
80.000	80,0	2,05E+00
85.000	85,0	1,33E+00
90.000	90,0	8,50E-01
95.000	95,0	5,40E-01
100.000	100,0	4,00E-01
105.000	105,0	3,40E-01
110.000	110,0	2,80E-01
115.000	115,0	2,40E-01
120.000	120,0	2,00E-01

ANEXO B. PUNTOS DE CONGELACIÓN DE SOLUCIONES METANOL-AGUA

FREEZING POINTS OF METHANOL -WATER SOLUTIONS, % BY WEIGHT AND % BY VOLUME

Figura B.1. Puntos de congelación de soluciones metanol/agua.

Obtenida de la dirección <http://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/FreezingPointsMethanol-WaterSolutions.pdf> (último acceso: 02-05-2017).

ANEXO C: INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS DE ENSAYO

Salvo indicación contraria, los datos de este anexo se han obtenido de los manuales o sitios de internet de los fabricantes.

Tabla C.1. Especificaciones técnicas de la bomba de vacío Edwards XDD1.

Table 2 - Performance data

Parameter		XDD1 115/230 V 50/60 Hz	XDD1 24 V DC
Pumping speed (ISO 21360)	m ³ /h	1.2 / 1.4	1.7 (2200 rpm) 1.4 (1700 rpm)*
Ultimate vacuum (absolute)	mbar	1.5	< 1.0 (700 rpm)
No-load speed	min ⁻¹	1500 / 1800	100 - 2200
Maximum permissible outlet pressure (absolute)	bar	1.1	
Maximum pressure difference between inlet and outlet	bar	1.1	

* Factory set

Table 3 - Environmental operating and storage data

Parameter		XDD1 115/230 V	XDD1 24 V DC
Degree of protection IEC 529		IP 40	IP 20
Permitted ambient temperature storage / operation	°C	-10 to +60 / +10 to +40	
Permitted relative atmospheric moisture during operation (no condensation)	%	30 to 85	
Maximum operating altitude	m	2000	
IEC rated pollution degree		2	
Sound level	dBA	45	
Area of use		Indoor use only

Figura C.1. Tiempo de calentamiento/enfriamiento del líquido de circulación (etanol) del criostermotato de circulación Julabo F25-ME.

Figura C.2. Curva de calibración, características y errores del sensor de presión GM MAP Sensor de 1 bar.

Figura C.3. Variación de la sensibilidad del termopar tipo K (en verde) con la temperatura [Duff, 2010].