

Efectos de la Membrana de Intercambio de Protones en el Desempeño de una Celda de Combustible H_2/O_2 .

Resumen: Una celda de combustible convierte directamente la energía química de un combustible en electricidad. Su desempeño depende de diferentes parámetros tales como el espesor de la membrana intercambiadora de protones, el contenido de humedad y la temperatura de la celda. Para realizar un estudio sistemático sobre como la variación de estos parámetros afectan la performance de la celda se propone un modelo matemático de poro simple y se aplica en la simulación de las curvas experimentales que muestran la variación del potencial de la celda cuando se drena corriente.

Se observa que la variación del contenido de humedad y el espesor de la membrana intercambiadora de protones tienen un efecto tan pronunciado sobre la curva de polarización a diferencia de la temperatura de funcionamiento de la celda.

Palabras Claves: Celda de Combustible, Hidrógeno, Membrana de Intercambio de Protones, Modelado y simulación.

Abstract: A fuel cell is a device to convert directly the chemical energy of a fuel into electricity. Its performance depends on different parameters such as the thickness of the proton exchange membrane, the water content and the temperature of the cell. In order to study systematically how the variation of these parameters affect the performance of the cell a mathematical model of single pore is proposed and applied in simulating the experimental curves that show the variation of the cell potential when current is drained.

It is noticed that the variation of the moisture content and the thickness of the proton exchange membrane have a pronounced effect on the polarization curve unlike the operating temperature of the cell.

Keywords: Fuel Cell, Hydrogen, Proton Exchange Membrane, Modeling and simulation.

German Cespedes¹, Ana M. Castro Luna^{1,2}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, UTN, Av.60 y 124, sn, 1900, La Plata, Argentina.

²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diag. 113 y 64, sn, 1900, La Plata, Argentina.

Mail: ccespedes@frlp.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustibles (FC) permiten la conversión de la energía química en energía eléctrica, de forma limpia y eficiente, de algunos compuestos tales como hidrógeno, metanol o etanol. Las FC son una alternativa viable para reemplazar los métodos tradicionales, altamente contaminantes de generación de energía. Estos dispositivos resultan de interés para usar en el suministro de energía a poblaciones aisladas, a medios de transporte o a dispositivos portátiles.

Las celdas de combustible que utilizan H₂ y O₂ como reactivos son ampliamente investigadas debido a la alta densidad de energía que presenta el H₂ a bajas temperaturas, buen desempeño bajo condiciones de operación intermitente, sin emisiones de contaminantes (ya que los únicos residuos presentes son agua y calor), rápida respuesta de inicio (start-up) y poco frecuentes problemas con la corrosión y deterioro del electrolito (Hickner, 2010). La eficiencia de las celdas de combustible puede llegar a ser del 85% en comparación a los dispositivos que utilizan derivados del petróleo cuya eficiencia está limitada por el ciclo de Carnot.

El desempeño y la durabilidad de las FC dependen en gran medida de las condiciones de operación, esto es la compresión aplicada a la MEA, composición de los catalizadores, geometría de las placas de flujo de gases, humedad presente, etc. (Zhang et. al., 2013; Vielstich, 2009; Tan et. al., 2009). Debido a esto, es de gran importancia analizar las condiciones de operación, y entender cómo estas afectan al desempeño de las FCs, para poder así establecer las condiciones de trabajo necesarias para generar energía de forma eficiente durante largos periodos de tiempo.

En este trabajo se propone y analiza un modelo matemático de poro simple de la celda de combustible y estudia la influencia en el desempeño de la celda cuando se varía la humedad relativa y el espesor de la

membrana polimérica y la temperatura de funcionamiento de la FC.

ESTRUCTURA DE LA CELDA

Una celda de combustible tiene una estructura consistente en dos electrodos conectados eléctricamente mediante un circuito externo e iónicamente a través del electrolito que separa el ánodo del cátodo, como se muestra en la Figura 1.

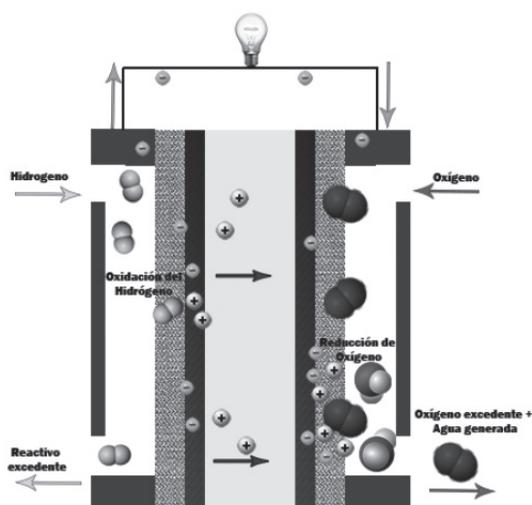


Figura 1 - Esquema de una celda de combustible H₂/O₂.

Las celdas de combustible de bajas temperaturas más populares son las que poseen una membrana delgada de intercambio de protones (PEM), de espesor variable entre 50 y 250 nm. La membrana de Nafion® de DuPont™, que tiene mayor conductividad y vida útil que otras membranas ensayadas, es la membrana de referencia en todos los estudios realizados con las celdas de combustible tipo PEM.

Esta membrana posee una estructura similar al teflón con cadenas laterales con unidades CF₂ terminada en grupos SO₃H unidos a la cadena principal por grupos éter (Figura 2). Los grupos sulfónicos superácidos en un

medio acuoso son los que contribuyen al transporte de protones a través de la membrana.

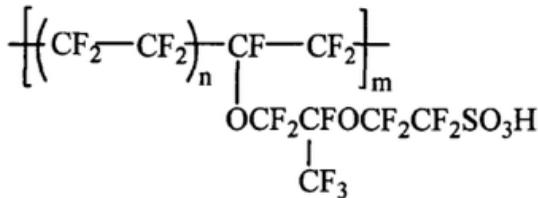


Figura 2 - Estructura del electrolito polimérico Nafion®.

Las membranas de Nafion® tienen buena estabilidad térmica y mecánica, poca conductividad electrónica, alta conductividad iónica (>10 mS cm⁻¹), alta conductividad térmica (>0.1 W m⁻¹ K⁻¹) y limitada permeabilidad a H₂ y O₂.

En una PEMFC el ensamble MEA (electrodo/membrana/electrodo) consiste en una membrana de intercambio protónico como la parte central del ensamble que tiene adherida a ambos lados los electrodos porosos para el ánodo y cátodo. Cada uno de estos electrodos contienen sus respectiva capa catalítica (CL) y difusora de gases (GDL) (Figura 3). En las PEMFC los electrodos deben presentar una estructura porosa para asegurar que los gases o líquidos reactivos alcancen la zona electro-activa, que es aquella donde los metales catalíticos altamente dispersados en un soporte conductor, en contacto con el conductor iónico y electrónico, hacen posible las reacciones electrocatalíticas con la mayor eficiencia.

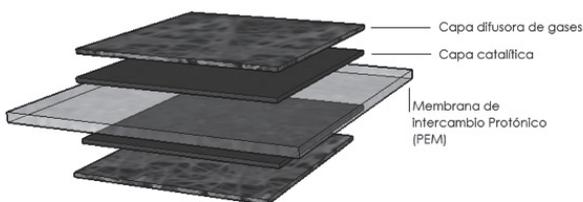


Figura 3 - Estructura del ensamble membrana/electrodo MEA.

Los principales requerimientos de una buena MEA es que pueda existir un buen contacto entre el gas reac-

tivo, la partícula catalítica y el conductor iónico (PEM). Así mismo, las PEMs deberán proporcionar una elevada conductividad protónica, estabilidad térmica y química, entre otros (Carrette et. al.,2001).

Sea una reacción electroquímica



La energía libre de Gibbs (ΔG) para la reacción se escribe como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[R]}{[O]} \tag{2}$$

El trabajo eléctrico que se realiza en la celda se relaciona con energía libre de Gibbs como:

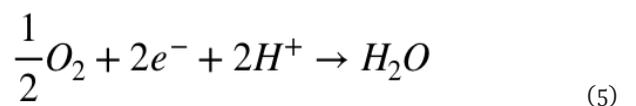
$$\Delta G = -nFE \tag{3}$$

de manera que

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \tag{4}$$

Cada una de las reacciones de electrodo en la celda de H₂/O₂ está caracterizada por un potencial descrito por la ecuación de Nernst.

En el cátodo de la celda ocurre la reacción de reducción de oxígeno (ORR).



El potencial de electrodo para el cátodo está definido por

$$E_c = E_c^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{pO_2^{\frac{1}{2}} [H^+]^2}{[H_2O]} \right) \quad (6)$$

con $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ}$ y $E^0 = 1.229 \text{ V}$.

En el ánodo de la celda ocurre la reacción de oxidación de hidrogeno (HOR).



El potencial del electrodo para el ánodo

$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{[H^+]^2}{pH_2} \right) \quad (8)$$

La reacción total es



El potencial de la celda (E_{cel}) es

$$E_{cel} = E_{cel}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{pO_2^{\frac{1}{2}} pH_2}{[H_2O]} \right) \quad (10)$$

CURVA DE POLARIZACIÓN

Una curva de polarización da cuenta de la relación entre el voltaje de la celda y la corriente que se drena de la misma, expresada por unidad de área de electrodo como densidad de corriente. Se obtiene aplicando un potencial constante y registrando la respuesta estable de la inten-

sidad de corriente o manteniendo constante la intensidad de corriente y registrando la respuesta de potencial estable.

Para la celda de H_2/O_2 el valor de E^0 a partir de los potenciales termodinámicos de los electrodos involucrados es 1.229 en condiciones normales de presión y temperatura (a 25°C, actividad unitaria y generación de agua líquida). En cualquier otra condición alejada de la normal, la celda en equilibrio presentara un potencial menor al potencial termodinámico.

En condiciones de no flujo de corriente el potencial de la celda puede ser más bajo que el valor termodinámico porque puede ocurrir la aparición de un potencial mixto, por formación de óxidos metálicos superficiales que hace que el potencial de circuito abierto sea inferior al valor termodinámico.

A medida que se drena corriente de la celda, se producen condiciones de no-equilibrio que provocan que el voltaje de la celda se vea afectado. Esta variación del valor de equilibrio se llama sobrepotencial. En general, el voltaje de la celda puede estar afectado por i) la caída óhmica, ii) el sobrepotencial de activación y iii) el sobrepotencial de concentración.

$$E_{cel} = E_{Nernst} + V_{Ohm} + \eta_{act} + \eta_{con} \quad (11)$$

i) Caída Óhmica

La resistencia óhmica es comúnmente debido a dos factores: 1) La resistencia de la membrana de intercambio de protones a la difusión de los protones a través de ella (1), y 2) de la resistencia eléctrica de los electrodos y los colectores de corriente.

Como para los electrodos y las placas colectoras se utilizan materiales altamente conductores, suele ser mucho menor que de la membrana, por lo que la primera puede ser despreciada. La caída óhmica se ve

reflejada principalmente en la parte media de la curva de polarización, se expresa de acuerdo a la ley de Ohm.

$$V_{Ohm} = -iR = -i(R_{Ohm} + R_{elec}) = -iR_{Ohm} \tag{12}$$

Diversos estudios demuestran que la resistencia de la membrana de Nafion® está dada en función de su conductividad y del espesor de la misma siguiendo la siguiente ecuación (Kunusch et. al., 2010; Nguyen et. al., 1993; Springer et. al., 1991):

$$R_{Ohm} = \frac{\delta_{thick}}{\sigma} \tag{13}$$

donde δ = espesor de la membrana y σ = conductividad

ii) Sobrepotencial de Activación

El sobrepotencial de activación se debe a que las reacciones electroquímicas transcurren a una velocidad finita que depende de los materiales de electrodos entre otros. Este sobrepotencial está definido por la suma de los sobrepotenciales de activación de las reacciones catódica y anódica.

$$\eta_{act} = \eta_{act}^{HOR} + \eta_{act}^{ORR} \tag{14}$$

Como la cinética de la HOR es mucho más rápida (Santarelli et. al., 2006), se considera solamente el sobrepotencial de activación para la electro-reducción de O₂ y se expresa de acuerdo a una simplificación de la ecuación de Butler-Volmer:

$$\eta_{act} = \eta_{act}^{ORR} \tag{15}$$

$$\eta_{act} = -\ln\left(\frac{i}{i_0}\right)\left(\frac{RT}{\alpha F}\right) \tag{16}$$

iii) Sobrepotencial de Concentración

El sobrepotencial de concentración se origina por el transporte de masa en la celda. Este sobrepotencial se observa cuando la corriente que se drena en la celda es elevada y la concentración de los reactivos no alcanza la interfase de reacción, aparece en consecuencia una corriente limite que se expresa de acuerdo a las leyes de Fick (Haji, 2011; Färçaşa et. al., 2014; Abderezzak et. al., 2014; Spiegel, 2008).

$$\eta_{conc} = -\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \tag{17}$$

$$i_L = -nF \frac{C_0}{\left(\frac{1}{h_m} + \frac{\delta}{D^{eff} \epsilon^{\frac{1}{2}}}\right)} \tag{18}$$

En la Figura 4 se han separado los diferentes sobrepotenciales y como varían con la corriente

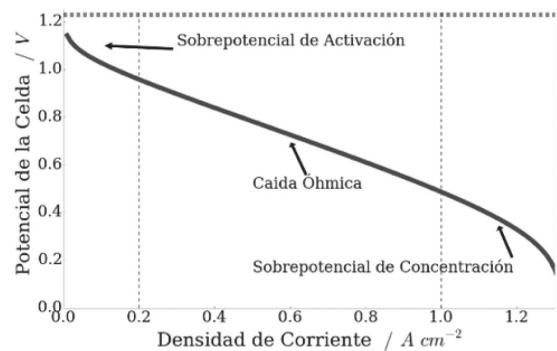


Figura 4 - Contribución de diferentes sobrepotenciales a la curva de polarización. Potencial termodinámico, 1.229 V (- - -); Curva de polarización (—).

COMPORTAMIENTO DEL AGUA EN LA MEA

Las celdas de combustible necesitan un constante suministro de reactivos para que puedan reaccionar en la interfase catalítica y oxidar el H₂ y reducir el O₂. A medida que los reactivos reaccionan para generar electricidad se obtiene agua en el compartimiento catódico que debe ser rigurosamente controlada para evitar la deshidratación de la membrana o la inundación del electrodo poroso que contiene el catalizador. Con fines ilustrativos se puede decir que una celda de combustible de tipo PEM de 1kWh generando electricidad (con un potencial de celda de 0.7V y una eficiencia del 47 %) produce cerca de 0.5 L de agua por hora (Larminie et. al., 2003).

En particular, la conductividad protónica del Nafion® (PEM) depende principalmente de la humedad de la misma. La hidratación necesaria puede alcanzarse mediante un equilibrio de la humidificación de los gases de entrada, la cantidad de agua generada en el cátodo y la cantidad de agua extraída por los gases que no reaccionaron (Figura 5) (Lin et. al., 2012; Kim et. al., 2008). Cuando el Nafion® está completamente hidratado su conductividad es comparable con la de un conductor líquido.

Debido a esto el control del agua en la celda es esencial para mantener la cantidad de agua en la membrana, la que se mide como la cantidad de moléculas de agua por grupo sulfonado en el ionómero.

La relación entre la cantidad de agua con la humedad relativa (RH) en el ionómero puede ser escrita como:

$$\lambda = 0.043 + 17.18RH - 39.85(RH)^2 + 36(RH)^3 \quad (19)$$

donde $RH = p_w/p_{sat}$.

La cantidad de agua para una membrana tipo Nafion® completamente hidratada es de aprox 14 moléculas de agua

por grupo sulfonado. Se puede correlacionar la conductividad σ de la membrana de Nafion® con λ de la siguiente manera (Pramanik et. al., 2010; Fărcașa et. al., 2014; Zawodzinski et. al., 1991; Kunusch et. al., 2010; Beicha, 2012):

$$\sigma = (0.005139 \lambda - 0.00326) \exp(1268(1/303 - 1/T)) \quad (20)$$

donde T es la temperatura de operación de la celda.

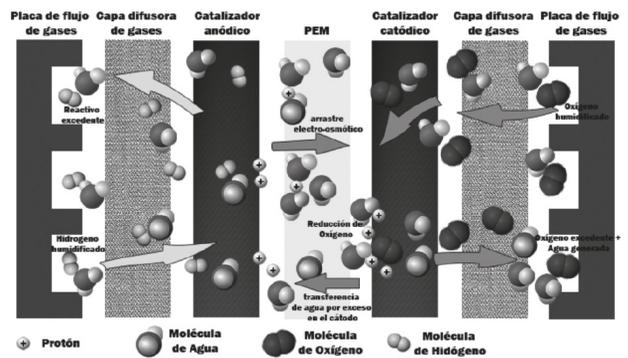


Figura 5 - Figura 6 se puede apr.

En la Figura 6 se puede apreciar el efecto que tiene la humedad relativa de la membrana sobre la resistencia óhmica de la celda. La cantidad de agua en la membrana es un factor crucial en la caída óhmica de la celda, obteniendo los mejores resultados con una membrana completamente hidratada.

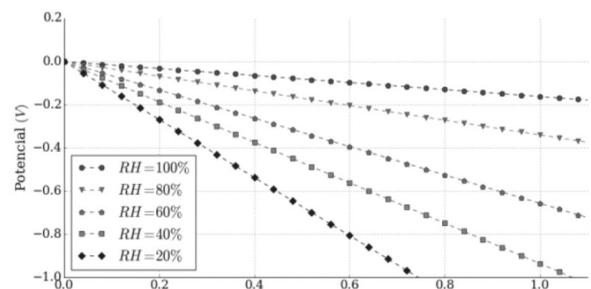


Figura 6 - Influencia en la curva de polarización de la caída óhmica bajo diferentes condiciones de humidificación de la membrana. Espesor = 0.0183 cm (Nafion® 117).

Los resultados que se muestran en la Figura 6 son coincidentes con los resultados obtenidos por Zhang y colaboradores en (Zhang et. al., 2008) donde los autores demuestran que la disminución de la RH de 100% a 25% provoca que la máxima densidad de corriente drenada disminuya de 0.57 a 0.14.

DEPENDENCIA DEL ESPESOR DE LA MEMBRANA POLIMÉRICA

Membrana Nafion® comerciales	E s p e s o r (micrones)
N111	25
N112	51
N115	127
N117	183
N1110	254

Tabla 1 - Nafion® comerciales.

La caída óhmica de la celda está directamente relacionada con la resistencia de la membrana al transporte de los protones del ánodo al cátodo. Una manera de disminuir la resistencia de la membrana es reducir el espesor de la misma. La tabla 1 muestra los espesores más comunes de Nafion® (Yuan et. al., 2010).

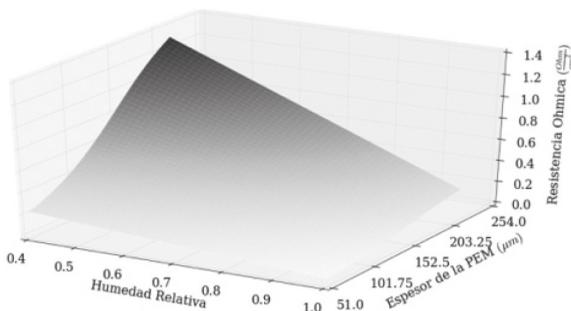


Figura 7 - Cambios en la resistencia óhmica con la humedad relativa y el espesor de la PEM.

Suponiendo espesores de la membrana variando entre 25 y 254 micrones, es posible construir la Figura 7, donde se observa la influencia de la humidificación (RH) y el espesor de la membrana en la resistencia óhmica de la misma. Como puede apreciarse se produce menor resistencia óhmica cuando la membrana está completamente humidificada y se trabaja con membranas delgadas.

Si consideramos ahora una membrana completamente hidratada, entonces podemos ver el efecto del espesor de la membrana en la caída de potencial óhmico de la celda (Figura 8).

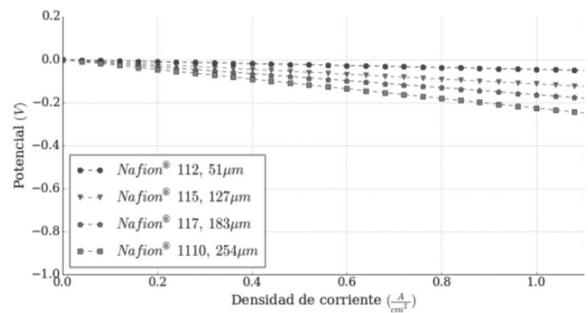


Figura 8 - Efecto en la caída óhmica del espesor de la membrana de Nafion®, RH = 100 %.

Como se ve en el gráfico, al disminuir el espesor de la membrana las curvas de polarización se mantienen estables a mayores densidades de corriente de la celda, esto se debe a que al disminuir el espesor de la membrana se disminuye su resistencia óhmica. Sin embargo, Yuan en (Yuan et. al., 2010) demuestra que las membranas más gruesas (N115 y N117) si bien se degradan con el tiempo como las membranas más finas, estas demuestran mayor resistencia a largos periodos de tiempo al crossover de hidrógeno. En (Zhang et. al., 2006; Baik et. al., 2013) también demuestra, que el crossover de hidrógeno es menor en membranas de Nafion® 117 que en Membranas de Nafion® 112.

ASPECTOS TÉRMICOS DE LA CELDA

En la celda de combustible las reacciones electroquímicas son exotérmicas y la cantidad de calor generado está relacionada con la cantidad de corriente drenada. En la figura 9 se muestra el efecto de la temperatura de la celda en la conductividad protónica del electrolito polimérico relacionándolo a su humedad relativa. Como se puede observar, a mayor temperatura de operación se mejora la conductividad de la membrana, obteniéndose para una temperatura dada la máxima conductividad cuando la membrana está completamente hidratada.

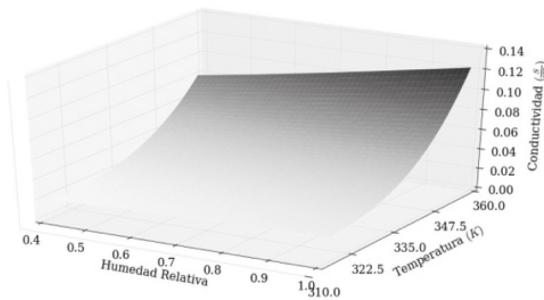


Figura 9 - Cambios en la conductividad de la PEM con la humedad relativa y la temperatura.

Con respecto a la resistencia óhmica de la celda, con la humedad al 100%, se observa el efecto que tiene la temperatura en la caída óhmica de la celda (figura 10).

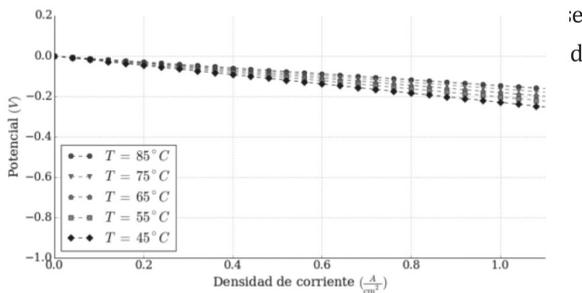


Figura 10 - Efecto de la temperatura en la caída óhmica de la celda. RH = 100 %, Espesor = 0.0183 cm (Nafion® 117).

La variación de la caída óhmica de la celda entre 45 °C y 85 °C no es tan pronunciada a diferencia del caso cuando, a una temperatura dada, se varía la humedad relativa de la membrana entre 20% y 100% (figura 5).

La disminución de la caída óhmica en la celda a altas temperaturas se puede asociar principalmente al incremento de la conductividad protónica de la membrana, ecuación 20.

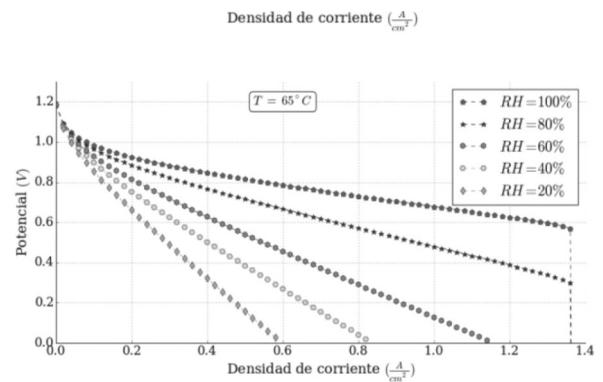


Figura 11 - Influencia de la humedad relativa; T = 65 °C.

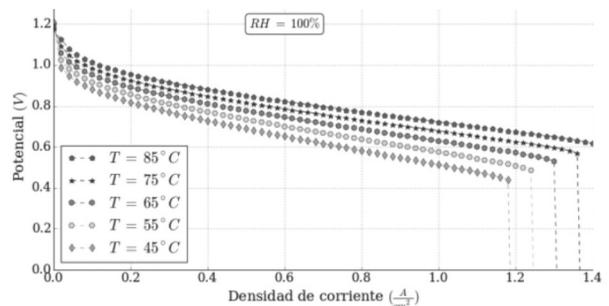


Figura 12 - Influencia de la temperatura; HR = 100 %.

La temperatura de operación de la celda es un factor importante para un buen desempeño de la misma, y afecta directamente a la cinética de las reacciones, transporte de agua, transporte de reactivos, nivel de humedad, conductividad de la membrana, a la tolerancia a venenos catalíticos, al stress térmico de la membrana, etc. (Abdezzak et. al., 2014; Zhang et. al., 2013). Por otra parte,

cuando se usa Nafion® como PEM hay que considerar que la temperatura puede provocar algunos efectos adversos en la performance de la celda. A altas temperaturas de operación (mayores a 80°C) la membrana se deshidrata (Tang et. al., 2006), aumenta de crossover de hidrógeno y la mayor probabilidad de in-homogeneidad de temperatura en la PEM (hot-points) provocando perforaciones (pin-holes) en la membrana (Cheng et. al., 2007) ya que la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno es exotérmica. Es por esto que se debe buscar un balance entre la temperatura de funcionamiento de la celda, y la estabilidad conductiva y mecánica de la membrana. Se ha determinado que la celda presenta las mejores condiciones de funcionamiento cuando la temperatura de operación es de entre 60° y 70° C (Kim et. al., 2008).

Las figuras 11 y 12 muestran respectivamente cual es el efecto de humedad relativa y la temperatura en la performance de la celda a través de las curvas de polarización. Los datos presentados demuestran que la celda se ve fuertemente influenciada por la temperatura y la humedad, aunque se ve afectado en menor medida por la temperatura, y las condiciones de humedad afecta seriamente su funcionamiento.

CONCLUSIONES

Se ha presentado un modelo de poro simple de la curva de polarización para una celda de combustible H₂/O₂ y se ha analizado la influencia de diferentes parámetros de operación de la celda (temperatura de operación, humedad presente y espesor de la PEM) en el desempeño de la misma. Se ha encontrado que la influencia de la humidificación de la membrana tiene significativa importancia en las prestaciones de la membrana de intercambio polimérico y afecta directamente al potencial de salida de la celda. Se determinó también que la temperatura de funcionamiento de la celda y su espesor afectan en menor medida a la conductividad protónica, y por ende no contribuyen significativamente al desempeño de la PEM.

AGRADECIMIENTOS

AMCL, investigadora independiente de la CICPBA, y GC becario doctoral de la CICPBA agradecen el financiamiento de la UTN-FRLP para la realización de este trabajo.

APENDICE 1 - NOMENCLATURA

E_{cell}	Potencial de la celda (V).
E_{Nernst}	Potencial de Nernst (V).
V_{Ohm}	Caída Óhmica (V).
η_{act}	Sobrepotencial de Activación (V).
η_{act}^{HOR}	Sobrepotencial de Concentración anódico(V).
η_{act}^{ORR}	Sobrepotencial de Concentración catódico(V).
η_{conc}	Sobrepotencial de Concentración (V).
R_{ohm}	Resistencia óhmica (ohm cm-2).
R_{elec}	Resistencia eléctrica (ohm).
σ	conductividad iónica (S cm-1).
λ	Contenido de agua.
RH	Humedad relativa de la membrana de intercambio de protones.
R	Constante de los gases ideales 8.31434 (J K-1 mol-1).
n	Número de electrones involucrados.
F	Constante de Faraday 96500 (Cmol-1).
T	Temperatura (K).
pw	Presión del agua.
$psat$	Presión de saturación.
i	Densidad de corriente (A cm-2).
i_L	Densidad de corriente limite (A cm-2).
i_o	Densidad de corriente de intercambio (A cm-2).
ε	Porosidad del electrodo.
ΔG	Energía libre de Gibbs.
δ_{thick}	Espesor de la membrana (cm).
C_o	Concentración de entrada del gas (mol m-3).
h_m	Coefficiente de transferencia de masa.
D^{eff}	Coefficiente de difusión efectiva.

REFERENCIAS

- Abderezak, Khelidj y Abbes. "Performances prediction study for proton exchange membrane fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 15206-15214, (2014).
- Baik, Hong y Kim. "Effects of operating parameters on hydrogen crossover rate through Nafion membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells". *Renewable Energy*, 57, 234-239, (2013).
- Beicha. "Modeling and simulation of proton exchange membrane fuel cell systems". *Journal of Power Sources*, 205, 335-339, (2012).
- Carrette, Friedrich y Stimming. "Fuel Cells: Fundamentals and Applications". *Review: FUEL CELLS*, 1, 1-39, (2001).
- Cheng, Zhang, Tang, Song, Shen, Song y Zhang. "Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells". *J Power Sources*, 167, 25-31, (2007).
- Fărcașa y Dobra. "Adaptive control of membrane conductivity of PEM fuel cell". *Procedia Technology*, 12, 42-49, (2014).
- Haji. "Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve". *Renewable Energy*, 36, 451-458, (2011).
- Hickner. "Ion-containing polymers: new energy & clean water". *Materials Today*, 13, 34-41, (2010).
- Kim y Hong. "Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 357-364, (2008).
- Kunusch, Puleston, Mayosky y More. "Characterization and experimental results in PEM fuel cell electrical behavior". *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5876-5881, (2010).
- Larminie y Dicks. "Fuel cell systems explained". 2nd ed. Chichester; John Wiley & Sons; ISBN 0-470-84857-X, (2003).
- Lin, Cao, Maa, Gülzow y Friedrich. "Optimizing the relative humidity to improve the stability of a proton exchange membrane by segmented fuel cell technology". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3373-3381, (2012).
- Nguyen y White. "A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells". *Journal of Electrochemical Society*, 140, 2178-2186, (1993).
- Pramanik y Basu. "Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell". *Chemical Engineering and Processing*, 49, 635-642, (2010).
- Santarelli, Torchio y Cochis. "Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature". *Journal of Power Sources*, 159, 824-835, (2006).
- Spiegel. "PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB®". Libro. Elsevier. ISBN: 978-0-12-374259-9, (2008)
- Springer; Zawodzinski y Gottesfeld. "Polymer electrolyte fuel cell model". *Journal of Electrochemical Society*, 138, 2334-2342, (1991).
- Tan, Chao, Yang, Lee y Van Zee. "Chemical and mechanical stability of a Silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment". *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1846-1852, (2011).
- Tang, Zhang, Song, Liu, Zhang, Wang, Mackinnon, Peckham, Li, McDermid y Kozak. "Temperature Dependent Performance and In Situ AC Impedance of High-Temperature PEM Fuel Cells Using the Nafion-112 Membrane". *J Electrochem Soc*, 153, A2036-A2043, (2006).
- Vielstich. "Handbook of Fuel Cells, 6 Volume Set". Libro. Wiley. ISBN: 978-0-470-74151-1, (2009).
- Yuan, Zhang, Wang, Wu, Suna, Hiesgen, Friedrich, Schulze y Haug. "Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion_ membranes of different thicknesses: Part I". *In situ diagnosis. J Power Sources*, 195, 7594-7599, (2010).
- Zawodzinski, Springer y Gottesfeld. "Polymer electrolyte fuel cell model". *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2334-2342, (1991).
- Zhang, Zhang, Wu y Zhang. "PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis". Libro. Elsevier; ISBN: 978-0-444-53688-4, (2013).
- Zhang, Tang, Song, Zhang y Wang. "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C". *J Power Sources*, 163, 532-537, (2006).
- Zhang, Tang, Song, Xia, Li, Wang y Zhang. "PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures". *Electrochimica Acta*, 53, 5315-5321, (2008).