

# COMPARACIÓN DE DOS ENFOQUES DE SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROCESOS DE TRANSPORTE EN UNA PEMFC

Félix Loyola Morales<sup>1\*</sup>, Juan Manuel Sierra Grajeda<sup>2</sup>, Ulises Cano Castillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Eléctricas. Calle Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Energía-UNAM. Privada Xochicalco S/N, Temixco, Morelos C. P. 62580

\* Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, [felix.loyola@iee.org.mx](mailto:felix.loyola@iee.org.mx)

## RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo la comparación de dos enfoques de simulación numérica de los procesos que ocurren al interior de una celda de combustible tipo PEM: El *Simple*, que consiste en simular los perfiles de velocidad y la distribución de concentraciones de gas en canales de flujo y difusor, considerando que en la interfaz difusor-capa catalítica (CL) se encuentra un sumidero de masa simulando el consumo por reacción. Esta simulación, se llevó a cabo usando únicamente la plataforma de Fluent. Por otro lado, el método *Completo* incluye la simulación de procesos como distribución de concentraciones de gas en campos de flujo y difusores, contenido de agua y conductividad protónica en CL y membrana, reacción catalítica y distribución de densidad de corriente. Esta simulación, se llevó a cabo usando el paquete de celdas de combustible que corre sobre la plataforma de Fluent. Los resultados obtenidos mostraron que los perfiles de concentración de gas, son muy similares para ambos enfoques, lo cual indicaría que el enfoque *Simple* es suficiente para analizar y optimizar los perfiles de flujo y distribución de concentraciones a nivel de canales de flujo e incluso de difusor. Sin embargo, al analizar las distribuciones de contenido de agua y conductividad protónica en CL y membrana, se observa que aún cuando las distribuciones de concentración indican mayor concentración de gas en la zona de entrada de los gases, la conductividad protónica y contenido de agua se ve mermada en estas mismas zonas como consecuencia de la mayor capacidad deshidratante que tienen los gases al inicio de su recorrido. El inverso de la conductividad

protónica es una medida de la resistencia que el electrolito ofrecería al transporte de los protones  $H^+$  desde ánodo hasta cátodo, por lo que es un parámetro importante a considerar, ya que junto con la concentración de gas determinan en buena medida la cantidad de reacción que ocurre en la capa catalítica y con ello la distribución de densidad de corriente.

## **1.- Introducción**

Dentro de los diferentes tipos de celdas de combustible, las de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), han llamado mucho la atención en los años recientes por características particulares como son: baja temperatura de operación, alta eficiencia energética y bajo nivel de contaminación, además de su gran versatilidad en aplicaciones potenciales, que van desde pequeños dispositivos como teléfonos móviles hasta plantas de potencia estacionaria; sin olvidar el alto atractivo que representan para aplicaciones vehiculares [1,2].

En las últimas décadas, las PEMFC han sido objeto de numerosos estudios teórico-experimentales cuyos resultados han permitido un mayor conocimiento de estos sistemas, sin embargo aún se necesita de esfuerzos adicionales para lograr un mejor entendimiento del comportamiento de este tipo de sistemas, principalmente al interior de estos, donde difícilmente se puede pensar en una herramienta o técnica experimental que pueda describir los diferentes procesos que ocurren al interior de la celda sin que resulte en una invasión o intrusión al sistema en estudio. La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), ha intentado resolver estas limitantes, sin embargo sus mediciones aún resultan en una descripción global del estado del sistema [3,4], aún en el empleo de sistemas segmentados para su análisis local [5,6], cuya segmentación encuentra un límite en las dimensiones espaciales de la celda. En respuesta a estas limitaciones, el uso de herramientas de simulación computacional de dinámica de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés) representa una posibilidad para el análisis de diversos fenómenos de transporte al interior de una FC como son: concentración de especies, gradientes de temperatura o distribuciones de presión a través de cada componente de la celda, es decir, es posible una

predicción detallada de la vida interna de la celda, de acuerdo a las diferentes condiciones de operación [7].

El uso de herramientas CFD, ha resultado un camino menos costoso, en comparación con el experimental, para analizar y lograr un mejor entendimiento de los diversos procesos de transporte que ocurren al interior de una PEMFC. Dependiendo del tipo de información que se busca, el modelado puede limitarse a sólo algunos componentes de la celda (p. e. canales de flujo, difusor, capa catalítica o membrana de intercambio protónico) o aplicarse a todos en conjunto, incluso a los sistemas auxiliares. Este tipo de decisiones, junto con la elección de los modelos que se emplearán y sus consideraciones correspondientes, definen la complejidad o robustez del modelo final a resolver y con ello los requerimientos de tiempo y recursos computacionales, los cuales, en determinado momento pueden llegar a ser una limitante [8]. En este sentido, en el presente trabajo, se hace una comparación de los resultados obtenidos de la aplicación de dos enfoques de simulación con diferente grado de complejidad; a los que hemos llamado: el *simple* y el *completo*. El objetivo es confrontar las ventajas de uno con las del otro, así como evaluar la validez, utilidad y alcances de la información que se obtiene de ambos.

## **2.- Modelo**

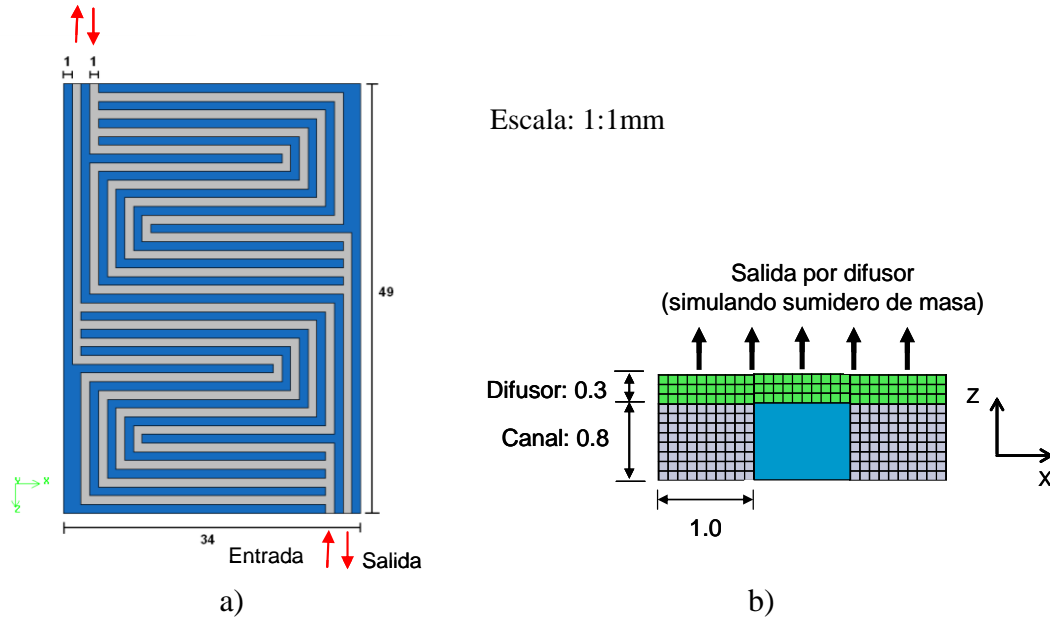
### **2.1. Enfoque Simple**

#### **2.1.1 Dominio Computacional**

El dominio computacional definido para llevar a cabo la simulación consiste en un campo de flujo de canales en serpentin paralelos mostrado en la figura 1a (zona gris)<sup>1</sup>. Los canales de flujo tienen 1.0 mm de ancho y 0.8 mm de profundidad (figura 1b). El dominio computacional incluye a la capa de difusor de 0.3 mm de espesor, la cual cubre todo el campo de flujo y se interconecta con cada uno de los canales. Se puede decir que este enfoque lleva a cabo la simulación en una media celda (cátodo).

---

<sup>1</sup> El campo de flujo mostrado en la figura 1a, corresponde a una sección de una placa bipolar completa. Algunas de las medidas, han sido modificadas para beneficio de la simulación.



## 2.1.2 Modelo

### Consideraciones

(i) Se consideró que el fluido que pasa a través del canal y difusor es oxígeno; (ii) régimen laminar; (iii) estado estacionario; (iv) condición isotérmica; (v) medio poroso homogéneo (difusor), Permeabilidad =  $2.66 \times 10^{-11} \text{ m}^2$  (Resistencia viscosa =  $3.76 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ ).

### Ecuaciones resueltas

Las ecuaciones que gobiernan la dinámica de fluidos en el canal, son las leyes de conservación de momento y masa:

$$\nabla(\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \left( \rho \vec{v} \vec{v} - \tau + P \right) = 0 \quad (2)$$

La caída de presión debido al paso del fluido a través del medio poroso fue cuantificada a partir de la siguiente expresión:

$$\vec{\nabla} P = \frac{\mu}{\rho} \vec{\nabla} \vec{v} + \frac{1}{2} C \rho |\vec{v}| \vec{v} \quad (3)$$

donde el primer y segundo términos del lado derecho corresponden a las pérdidas viscosas e inerciales, respectivamente. Las pérdidas viscosas, expresadas por la ley de Darcy, son proporcionales a la velocidad y el coeficiente de resistencia depende de la permeabilidad del medio  $\alpha$ . En tanto que las pérdidas inerciales son proporcionales al cuadrado de la velocidad. A velocidades de flujo pequeñas, como las esperadas en los canales a modelar (0.021 m/s), la caída de presión será dominada principalmente por el término viscoso, por lo que el inercial puede despreciarse. De esta manera, la ecuación de momento a resolverse para el medio poroso queda:

$$\vec{\nabla} \left( \rho \vec{v} \vec{v} - \tau + P \right) - \frac{\mu}{\rho} \vec{\nabla}^2 \vec{v} = 0 \quad (4)$$

Las ecuaciones se resolvieron en estado estacionario usando el método *Segregado*, un esquema de primer orden y el algoritmo *SIMPLE*

### 2.1.3 Condiciones de frontera

*Entrada a canales:* La condición de frontera de entrada se definió en el simulador como “Mass flow inlet”. El valor de flujo másico de oxígeno de entrada de  $1.2 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$  se calculó a partir de las densidades de corriente típicas producidas en una celda ( $0.6 \text{ A/cm}^2$ ) y estequiometría de 1.5.

*Salida del lado del difusor:* El simulador de dinámica de flujo de fluidos Fluent, no tiene capacidad para incluir la reacción electroquímica que ocurre en la celda. Una forma de incluir el efecto de la reacción química es a través de la definición de funciones por parte del usuario o usando el módulo de celdas de combustible. En este enfoque (*Simple*) la condición de frontera en la superficie del difusor (la cual se encuentra en contacto físico con la capa de catalizador en la configuración real de la celda) se estableció como “Pressure outlet = 0”, como una aproximación al hecho de que en la superficie reactiva la concentración del gas es muy pequeña.

*Condición de frontera de salida del canal:* La condición de frontera de salida del canal, se estableció también como “Pressure outlet = 0”, indicando que la salida del canal se encuentra abierta a la presión atmosférica.

## 2.2 Enfoque completo

### 2.2.1 Dominio computacional

El dominio computacional en 3D de la celda de combustible completa simulada, incluye dos platos monopolares con campos de flujo: canales paralelos en el ánodo (figura 2a) y canales de serpentín en paralelo en cátodo (mismo campo de flujo simulado en enfoque *Simple*, figura 1a), dos difusores de gas, dos capas catalizadoras y membrana (figura 2b). Este modelo se elaboró en el preprocesador (Gambit 2.4.6). La geometría y dimensiones de la celda se presentan en la figura 1b y Tabla 1, respectivamente.

*Tabla 1. Dimensiones de los componentes de la celda completa simulados (ver figura 2b).*

Parámetro	Unidad	Valor
Profundidad del canal	mm	0.8
Ancho del canal	mm	1.0
Separación del canal	mm	1.0
Área de la celda	cm <sup>2</sup>	16
Espesor del difusor	mm	0.3
Espesor de la capa catalizadora	mm	0.06
Espesor de la membrana	mm	0.18

Para asegurar la precisión de los resultados y reducir el tiempo de las iteraciones se llevó a cabo un estudio de independencia de malla. El número de elementos que formaron la malla del modelo computacional fue de 890,637 elementos hexaedrales.

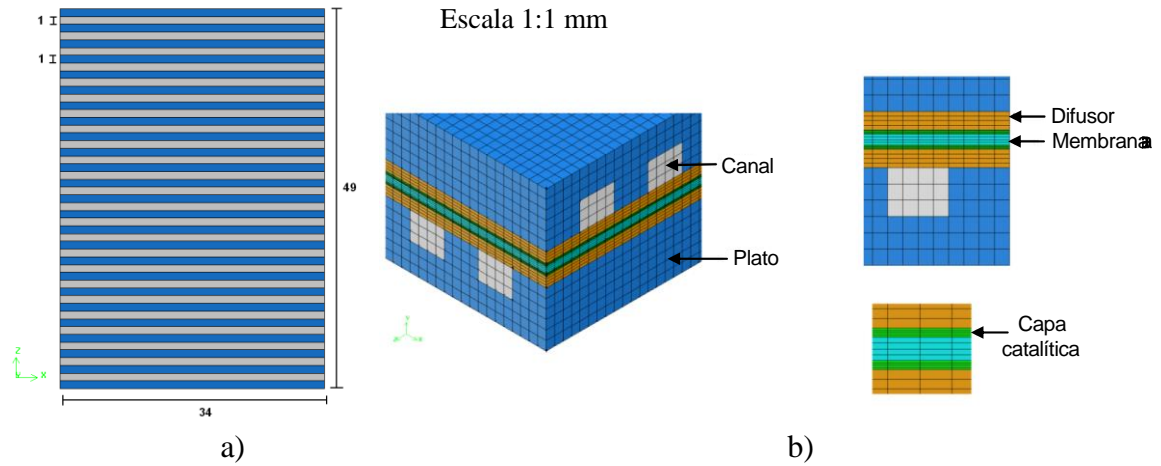


Figura 2. Geometría de modelo y dominio computacional. a) Campo de flujo empleado en ánodo (el campo de flujo de cátodo fue el mismo simulado en el enfoque Simple). Componentes de la celda simulados (en tabla 1 se indican sus dimensiones).

## 2.2.2 Modelo

### A. Consideraciones

Las consideraciones hechas en la solución del modelo fueron las siguientes: (i) la celda opera bajo condiciones estacionarias y no isotérmicas; (ii) basado en un cálculo del número de Reynolds el flujo fue considerado laminar en los canales; (iii) los medios porosos se consideraron isotrópicos; (iv) las reacciones ocurren en la superficie de las capas catalizadoras y están balanceadas electroquímicamente por el flujo difusivo y consumo/producción de especies, de acuerdo a las reacciones de media celda.

En el modelo se incluye el transporte de especies en forma de gas, el transporte de agua líquida y el transporte de protones en la membrana. Estos últimos están basados en los mecanismos de arrastre electro-osmótico y difusión de agua de cátodo a ánodo.

### B. Ecuaciones resueltas

Las ecuaciones utilizadas para llevar a cabo la simulación numérica de la celda de combustible fueron las ecuaciones básicas de mecánica de fluidos (continuidad, momentum, transporte de especies y energía) [9]. Al igual que en el caso *Simple*, Estas ecuaciones se resolvieron en estado estacionario usando el método *Segregado*, un esquema de primer orden y el algoritmo *SIMPLE*. Se agregaron algunos términos fuente a la ecuación de

continuidad, momentum y energía para incluir las propiedades de los medios porosos y la generación de calor debido a las reacciones de la celda. Los efectos de la gravedad y la disipación viscosa no se consideraron en el modelo.

Las ecuaciones mencionadas anteriormente se acoplaron al modelo electroquímico de Fluent, el cual consiste en dos ecuaciones de conservación de carga: la ecuación (5) asociada al transporte de electrones y la ecuación (6) asociada al transporte de protones en la membrana.

$$\nabla \cdot \left( \sigma_{sol} \nabla \phi_{sol} \right) + R_{sol} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \left( \sigma_{mem} \nabla \phi_{mem} \right) + R_{mem} = 0 \quad (6)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica o protónica en  $(1/\text{ohm}\cdot\text{m})$ ,  $\Phi$  el potencial en  $(\text{volts})$  y  $R$  la corriente de intercambio volumétrica en  $(\text{A}/\text{m}^3)$  que viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left( \frac{H_2}{H_2^{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left( e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an} / RT} \right) \quad (7)$$

$$R_{cat} = j_{cat}^{ref} \left( \frac{P_2}{P_2^{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left( e^{\alpha_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right) \quad (8)$$

En general, las ecuaciones 7 y 8 son una representación de la función de Butler-Volmer y estas se utilizan para calcular la transferencia de corriente en las capas catalizadoras.

El parámetro principal que controla la cinética electroquímica en la celda de combustible es el sobrepotencial de superficie  $\eta$ , también conocido como *sobrepotencial por activación* y está asociado a la diferencia de potencial entre  $\Phi_{sol}$  y  $\Phi_{mem}$ .

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (9)$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{OC} \quad (10)$$



donde  $\Phi_{sol}$  es el potencial de la celda establecido en cátodo, este es un parámetro de entrada que se usa en el modelo para fijar el punto de operación de la celda.  $\Phi_{mem}$  es el potencial en la fase membrana y  $V_{OC}$  el voltaje a circuito abierto.

En el modelo electroquímico la membrana (electrolito) fue considerada como una zona porosa y sus propiedades tales como la conductividad iónica  $\sigma_{mem}$  y el arrastre electro-osmótico se evaluaron en función del contenido de agua  $\lambda$ . Estas propiedades son representadas por las correlaciones reportadas en el trabajo de T. E. Springer et. al [10] (ecuaciones 11 y 12).

$$\sigma_{mem} = 0.00514 \lambda - 0.00326 \exp^{1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} \quad (11)$$

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.84a^2 + 36a^3 \quad [a < 1]$$

$$\lambda = 14 + 1.4(a - 1) \quad [a > 1] \quad (12)$$

Básicamente a partir de estas ecuaciones (5-12) y algunas otras relaciones reportadas en la literatura [9,11] se obtienen los dos campos de potencial, se modelan los procesos electroquímicos, de transferencia de energía y masa, necesarios para resolver el modelo de la celda de combustible.

### C. Parámetros de Modelación

Para modelar una celda de combustible y representar de manera adecuada los procesos que ocurren en ella es indispensable realizar una selección apropiada de parámetros geométricos y variables de operación. La Tabla 2 y 3 muestran estos valores, los cuales fueron obtenidos de valores experimentales y de la literatura [12,13].

Tabla 2. Condiciones de operación para un caso base.

Parámetro	Unidad	Valor
Presión del ánodo	atm	1
Presión del cátodo	atm	1
Temperatura de alimentación (H <sub>2</sub> )	K	300
Temperatura de alimentación (O <sub>2</sub> )	K	300
Humedad relativa (H <sub>2</sub> )	%	100
Humedad relativa (O <sub>2</sub> )	%	100

Tabla 3. Parámetros electroquímicos.

Parámetro	Unidad	Valor
Densidad de corriente de intercambio de ref. (ánodo)	A/m <sup>3</sup>	3 x 10 <sup>7</sup>
Densidad de corriente de intercambio de ref. (cátodo)	A/m <sup>3</sup>	2 x 10 <sup>4</sup>
Coefficiente de transferencia de carga (ánodo)	-	0.8
Coefficiente de transferencia de carga (cátodo)	-	0.5
Exponente de concentración (ánodo)	-	0.5
Exponente de concentración (cátodo)	-	1

### 2.2.3 Condiciones de frontera

*Entra a canales:* La condición de frontera establecida para las entradas a canales fue la denominada “Mass flow inlet” tanto para ánodo como para cátodo. El flujo másico de entrada en canales de cátodo se estableció en:  $1.2 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$ , este valor fue calculado tomando como referencia una densidad de corriente de  $0.6 \text{ A/cm}^2$ , y estequiometría de 1.5. Tomando la misma referencia de densidad de corriente y estequiometría de 1.2, el flujo másico para el ánodo se estableció en  $1.2 \times 10^{-7} \text{ kg/s}$ .

*Salida canales:* La condición de frontera establecida para la salida de los canales de flujo tanto para ánodo como para cátodo fue “Pressure outlet” = 0, indicando que el sistema se encontraba abierto a la atmósfera.

### 3. Resultados

La figura 3, muestra los contornos de distribución de presión en canales de flujo (3a) y en capa difusora (3b) obtenidos mediante la aplicación del enfoque *Simple* de simulación. Estos contornos indican que la mayor presión de oxígeno se localiza en la entrada de los canales y va disminuyendo conforme avanza hacia el interior de la celda, en este caso, como resultado del consumo de gas en el sumidero de masa y por fricción. La presión de gas oxígeno, está directamente relacionada con su concentración, por lo tanto, se puede decir que esta configuración de campo de flujo favorece fuertemente a la reacción electroquímica en las zonas laterales de la celda, en donde la presión de oxígeno es mayor; viéndose desfavorecida hacia el centro de la celda. Este mismo resultado de distribución de presiones se obtuvo aplicando el enfoque *Completo* de simulación (figura 4), en el que la mayor presión de gas oxígeno se localiza a las entradas del campo de flujo tanto a nivel de canales (figura 4a) como a nivel de difusor (figura 4b).

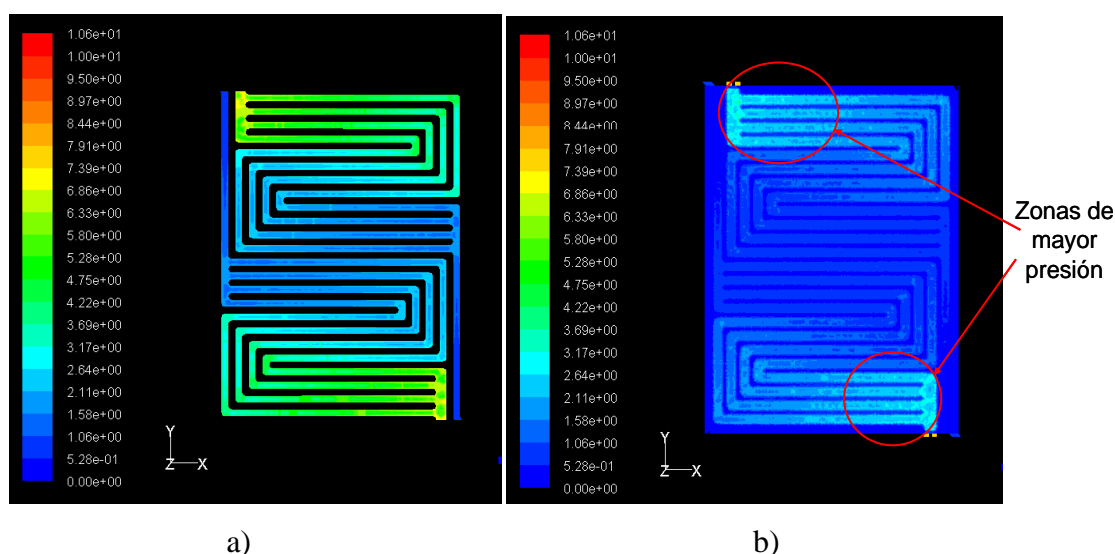


Figura 3. Distribuciones de presión en canales (a) y en capa difusora (b) obtenida mediante el enfoque *Simple* de simulación (Pa).

Hasta aquí, los resultados obtenidos por ambos enfoques de simulación muestran distribuciones similares en los contornos de presión; que son suficientes para conocer los perfiles de distribución de concentración de gas reactivo en canales y capa difusora, incluso

esta distribución de concentración puede extenderse hasta la capa catalítica (figura 5a). Sin embargo, al integrar a la discusión el análisis de la distribución de conducción protónica tanto en la capa catalítica (figura 5b) como en la membrana de intercambio protónico (figura 6a), nos damos cuenta que aún cuando en los resultados anteriores, se muestra mayor concentración de gas reactivo en las primeras zonas de recorrido del gas (entradas) en el campo de flujo, esta condición no determina completamente el desempeño local de la celda, pues de acuerdo con los perfiles de distribución de conducción protónica, las zonas de recorrido inicial de los gases son las que presentan la menor conducción protónica.

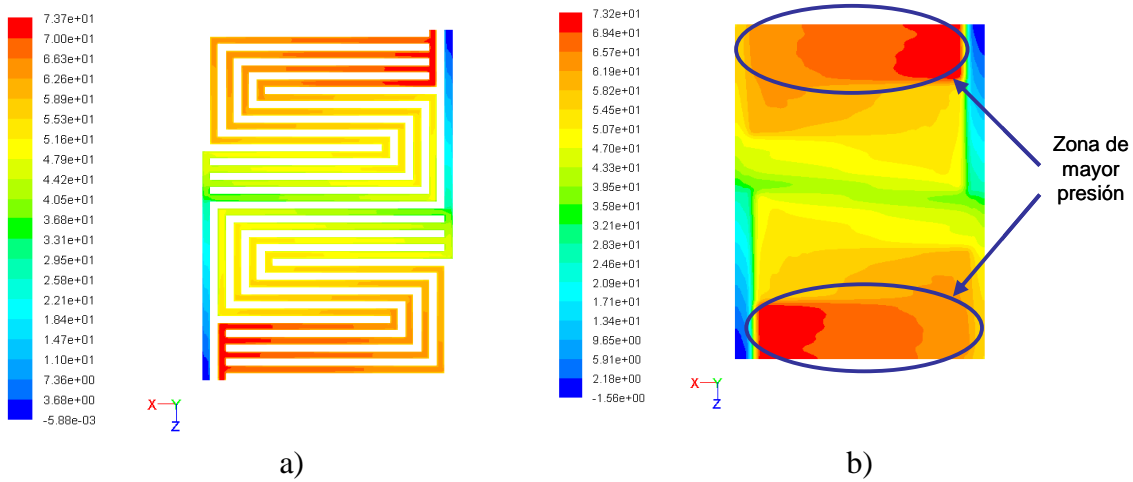


Figura 4. Distribuciones de presión en canales y en capa difusora obtenida mediante el enfoque completo de simulación (Pa).

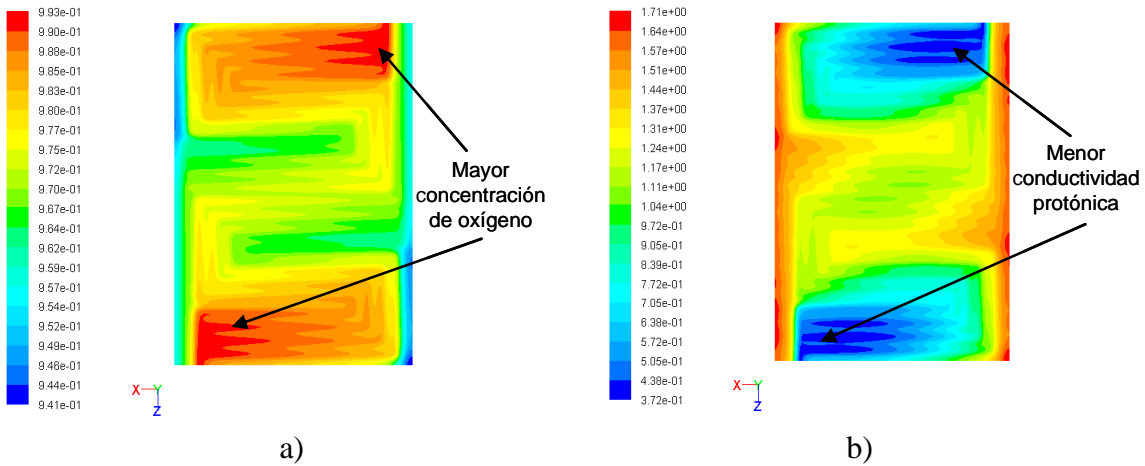
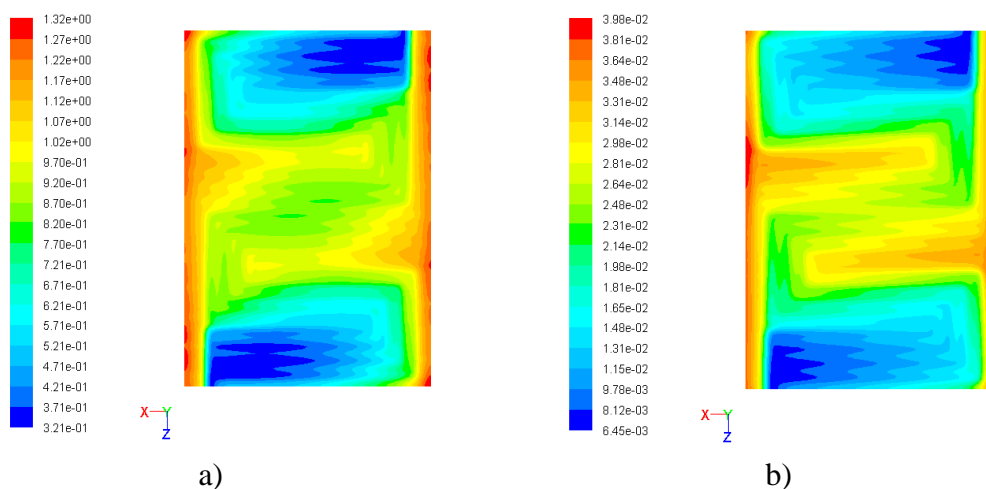


Figura 5. a) Contornos de distribución de fracción masa de oxígeno en capa catalítica lado cátodo. b) Contornos de distribución de conductividad protónica en capa catalítica lado cátodo ( $1/\text{ohm m}$ ).

Al parecer, esto es resultado de la distribución de contenido de agua en la celda; así lo muestran los contornos de distribución de fracción masa de agua en la capa catalítica (figura 6b). Presumiblemente, la mayor capacidad deshidratante inicial de los gases, provocan la deshidratación del sistema a la entrada e inicio de su recorrido en el campo de flujo. Como sabemos la conducción protónica tanto a nivel de capa catalítica como de membrana de intercambio protónico, depende fuertemente del contenido de agua en su estructura [2]. Esta condición imperante se traduce en una mayor resistencia a la conducción protónica en estas mismas zonas, resistencia que termina controlando la cinética de la reacción, como lo muestran los contornos de distribución de transferencia de corriente (figura 7), donde se puede ver que estos coinciden claramente con los de distribución de fracción masa de agua y conducción protónica en capa catalítica y en membrana; dejando de manifiesto su intrínseca relación.



*Figura 6. a) Contornos de distribución de conductividad protónica membrana de intercambio protónico (1/ohm m). b) Contornos de distribución de fracción masa de agua en capa catalítica lado cátodo.*

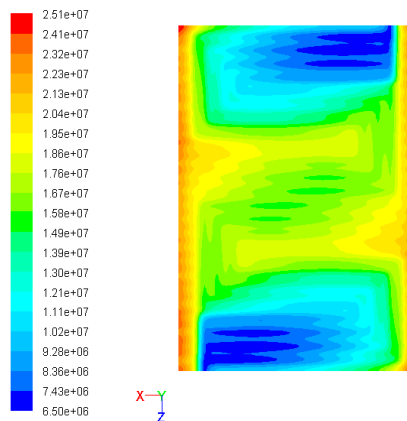


Figura 7. Contornos de distribución de transferencia de corriente en capa catalítica, lado cátodo ( $A/m^3$ ).

#### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, muestran que la simulación basada en el enfoque *Simple*, puede ser suficiente para el diseño campos de flujo en los que el principal parámetro a optimizar se encuentre relacionado con la distribución de concentraciones. Sin embargo esta información no se puede considerar suficiente para inferir el comportamiento o desempeño de una celda de combustible tipo PEM, pues podría llevar a conclusiones equivocadas durante el diseño u optimización de diseño de celda de combustible. Queda de manifiesto, que el balance de agua, del cual depende la conducción protónica del electrolito en general, es crucial para alcanzar los máximos desempeños de la celda. Si el objetivo planteado en la simulación computacional es optimizar el desempeño global de la celda, es indispensable considerar en su conjunto los procesos que ocurren en su interior, principalmente los relacionados con la distribución de agua. El método *Completo*, permite contar con información suficiente para estos propósitos, quedando justificado el mayor tiempo invertido para su implementación y los recursos computacionales requeridos para su solución.

#### 5. Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al Instituto de Investigaciones Eléctricas por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de

infraestructura 13875, Al CONACYT por las becas económicas otorgadas durante el desarrollo del presente trabajo bajo los números de registro 202748 y 219284.

## 6. Bibliografía

- [1] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2<sup>nd</sup> Edition. England: Ed. John Wiley, (2003).
- [2] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Sustainable World series, edited by Richard C. Dorf. USA: Elsevier Science and Technology Books, (2005).
- [3] X. Zi Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cell, Fundamentals and Applications*, Springer publications, New York (2010).
- [4] T Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M Zedda, C. Agert, *J. of Power sources*, 180, 742, (2008).
- [5] J. J. Hwnag, W. R. Chang, r. G. Peng, P. Y. Chen, A. Su, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33, 5718, (2008).
- [6] D. G. Strickland, S. Litster, J. G. Santiago, *J. of Power Sources*, 174, 272, (2007).
- [7] C. Siegel, *Energy*, 33, 1331, (2008).
- [8] R. G. González, E. López, B. Velázquez, *Hidrógeno, introducción a la energía limpia*, pp. 111-112, 1<sup>a</sup> Edición, Editado por UACM, México (2009).
- [9] Fluent 6.3 – Fuel Cells Module User’s Guide Manual (2010).
- [10] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Soc.*, **138**, 2334 (1991).
- [11] S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **44**, 2029 (2001).
- [12] S. Shimpalee, J.W. Van Zee, *Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 842 (2006).
- [13] S. Shimpalee, S. Greenway, J.W. Van Zee, *Journal of Power Sources*, **160**, 398 (2006).