

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y DE FLUIDOS



**CARACTERIZACIÓN
EXPERIMENTAL DE UNA PILA DE
COMBUSTIBLE DE ETANOL
DIRECTO**

Trabajo Fin de Grado

Álvaro Medina Ramiro

Leganés, Junio 2015

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y DE FLUIDOS

**CARACTERIZACIÓN
EXPERIMENTAL DE UNA PILA DE
COMBUSTIBLE DE ETANOL
DIRECTO**

Grado en Ingeniería Mecánica

Autor

Álvaro Medina Ramiro

Directores

Juan Sánchez Monreal

Marcos Vera Coello

Leganés, Junio 2015

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a Juan Sánchez Monreal, por el tiempo que me ha dedicado, explicándome todo lo necesario para resolver mis dudas, y el apoyo que me ha dado en todos los problemas que surgían a lo largo de la realización de este trabajo. Siempre ha estado dispuesto a ayudar en todo lo posible, y me ha demostrado que es un gran profesional, con vocación por todo lo que investiga, y una gran persona.

Asimismo, agradezco a mi tutor Marcos Vera Coello, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación experimental, y le agradezco toda la ayuda que me ha aportado en la redacción y estructura de esta memoria.

Con este trabajo de fin de grado concluyo los estudios de Ingeniería Mecánica, y para mí representa un cierre a todos estos años de esfuerzo y dedicación en los que he pasado muy buenos momentos y he crecido personalmente. Me llevo grandes amigos de la facultad, y debo agradecerles a todos ellos la compañía y buenos ratos que hemos pasado juntos.

Paralelamente a la realización de este trabajo, he trabajado como becario en Empresarios Agrupados A.I.E, por lo que quiero agradecer a mi tutor de la empresa, Antonio Simón Palacín, todas las facilidades que me ha dado siempre que he tenido que faltar algún día o salir un poco antes para realizar este trabajo. Compaginar las dos cosas ha sido una experiencia bonita, y creo que con una buena organización todo se puede llevar a cabo.

También deseo agradecer a mis compañeros de años pasados, Castor González Gil y Paula Pérez Gallego, que han realizado investigaciones previas en pilas de combustibles que me han servido de gran ayuda en la elaboración de este trabajo. A Castor, además, me gustaría darle las gracias por haberme hablado muy bien de este tipo de proyectos de investigación y terminar de darme el empujón para elegirlo.

Y sobre todo quiero agradecer a mi familia y amigos, que han sido el apoyo del día a día, son las personas que siempre están ahí, cuando necesitas cualquier ayuda, y te dan ánimos para continuar, sacándote una sonrisa que sirve de impulso para seguir en cualquier proyecto o situación de la vida cotidiana.

A todos, muchas gracias.

Resumen

El uso creciente de los combustibles fósiles por las sociedades industrializadas está conduciendo al agotamiento de estos recursos no renovables y al incremento descontrolado de las emisiones contaminantes y gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, etc.). Esto hace necesario recurrir a nuevas formas de producción de energía basadas en tecnologías limpias. En este escenario entran en juego las Pilas de Combustible, dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química de los reactantes en electricidad sin necesidad de recurrir a procesos de combustión ni a combustibles fósiles convencionales.

Las pilas de combustible se conocen desde mediados del siglo XIX, pero ha sido hace pocas décadas cuando se han empezado a investigar de manera significativa. Por lo tanto, se trata de una tecnología que está en continuo desarrollo.

Dentro de los diferentes tipos de pilas, destacan las pilas de combustible de membrana polimérica (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC*) por su gran cantidad de aplicaciones, lo que las hace especialmente atractivas. Las pilas de combustible más utilizadas son las pilas de hidrógeno, pero es cierto que también se está investigando en el desarrollo de pilas que operan con combustibles no gaseosos, como el metanol o el etanol, dando lugar a las denominadas pilas de combustible de alcohol directo (*Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC*).

Este trabajo de fin de grado recoge la campaña de ensayos experimentales llevada a cabo para caracterizar las actuaciones de una pila de combustible de alcohol directo, en concreto de etanol, *DEFC*. La caracterización consiste en evaluar el comportamiento de la pila de combustible variando diferentes condiciones de operación. La técnica utilizada para la caracterización experimental es la representación y análisis de las curvas de polarización. Para la caracterización se ha utilizado una instalación experimental disponible en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos de la Universidad Carlos III de Madrid.

Este trabajo de fin de grado se enmarca en el proyecto de investigación ENE 2011-2-4574 del Plan Nacional de I+D+i, en el que trabajan los directores del presente trabajo.

Índice General

Agradecimientos..... I

Resumen..... ¡Error! Marcador no definido.

CAPÍTULO I

Introducción..... 1

1.1. Historia de las pilas de combustible..... 1

1.2. Descripción y funcionamiento. 2

1.2.1. Introducción al funcionamiento de una pila. 2

1.2.2. Pila de combustible de hidrógeno. 3

1.2.3. Operaciones básicas de la pilas de combustible..... 4

1.3. Tipos de pilas de combustible. 5

1.4. Ventajas e inconvenientes de las pilas de combustible. 8

1.4.1 Ventajas..... 8

1.4.2. Inconvenientes..... 9

1.5. Combustibles..... 10

1.5.1. Hidrógeno..... 10

1.5.2. Metanol. 10

1.5.3.Etanol. 11

1.5.3.1 Productores mundiales de etanol..... 12

1.6 Técnicas de caracterización de las pilas de combustible..... 13

1.7 .Curvas de polarización..... 16

1.7.1. Aspecto de las curvas de polarización..... 16

1.7.2. Rendimiento y pérdidas de las pilas de combustible a través de las curvas de polarización..... 17

1.7.3 Curvas de potencia. 19

1.8. Objetivo..... 20

CAPÍTULO II

Termodinámica y electroquímica 21

2.1. Termodinámica de las pilas de combustible..... 21

2.1.1 Relación entre la energía libre de Gibbs y el trabajo eléctrico..... 21

2.1.2 Relación entre la energía libre de Gibbs y el voltaje.....	23
2.2. Electroquímica de las pilas de metanol y etanol.....	23
2.2.1 Electroquímica de la pila de metanol.....	24
2.2.2 Electroquímica de la pila de etanol.....	24
CAPÍTULO III	
Instalación experimental.....	29
3.1 Pila de combustible.....	29
3.1.1. Membrana polimérica.....	30
3.1.2. Catalizadores.....	31
3.1.3 Capas difusoras de gases.....	31
3.1.4 Sellos o <i>gaskets</i>	32
3.1.5 Platos bipolares.....	32
3.1.6 Platos térmicos.....	33
3.1.7 Aislamiento.....	35
3.2 Sistema de control.....	35
3.3 Software.....	39
3.3.1 Rutinas del software.....	39
3.4 Equipos auxiliares.....	40
3.4.1 Bomba peristáltica.....	40
3.4.2 Tanque de gas inerte.....	41
3.3.3 Toma de aire.....	41
3.3.4 Depósitos, conductos y válvulas.....	42
CAPÍTULO IV	
Campaña experimental.....	43
4.1 Técnicas para obtener curvas de polarización.....	43
4.2 Procedimiento experimental.....	43
4.3 Gestión de los experimentos.....	46
4.4 Características del combustible empleado en los experimentos.....	47
4.5 Análisis de los resultados.....	49
4.5.1 Efecto de la temperatura.....	49
4.5.2. Efecto de la concentración.....	51
4.5.3. Efecto de la humedad relativa del cátodo.....	53
4.4.4. Efecto del caudal del cátodo.....	55

4.5.5. Efecto del caudal del ánodo.....	57
4.6 Degradación de la membrana.....	59
CAPÍTULO V	
Conclusiones y trabajos futuros.....	62
ANEXO A	64
Repetibilidad de los ensayos	64
Bibliografía y consultas en páginas web.....	70

CAPÍTULO I

Introducción

Una pila de combustible, o celda de combustible, es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica. La base del funcionamiento consiste en aprovechar la transferencia de electrones que se produce en las reacciones electroquímicas del ánodo y el cátodo, separados por un electrolito que es impermeable al paso de los electrones, los cuales deben circular por un circuito externo dando lugar a una corriente eléctrica. En comparación con las baterías, las pilas de combustible se alimentan de un modo continuo, lo que quiere decir que siguen produciendo energía eléctrica sin cesar mientras se les suministre combustible al ritmo adecuado. Además, este tipo de producción de energía es más eficiente que la producción de energía mediante motores de combustión interna, debido a que, al ser una conversión directa, no se ve limitada por rendimientos intermedios térmicos, mecánicos, ni eléctricos.

Estos factores, además de muchos otros que iremos descubriendo a lo largo de este trabajo, son la principal razón por la que, cada vez más, esta tecnología cobra un mayor protagonismo en numerosas aplicaciones y su estudio e investigación está en auge.

1.1. Historia de las pilas de combustible.

Los principios de funcionamiento de las pilas de combustible se conocen desde mediados del siglo XIX, gracias a los estudios del químico Christian Friedrich Schönbein, aunque en aquella época aún no se tenía consciencia de las numerosas aplicaciones que llegarían a tener estos dispositivos.

En 1939, Sir William Robert Grove, abogado, profesor de derecho y físico de vocación, hizo público un experimento que demostraba la posibilidad de generar energía eléctrica a partir de reacciones electroquímicas entre hidrógeno y oxígeno. En su experimento utilizó dos electrodos de platino, uno alimentado por hidrógeno y otro por oxígeno, sumergidos en ácido sulfúrico. Con este experimento comprobó que se producía una pequeña corriente eléctrica entre los dos electrodos de la pila. Grove le dio el nombre de Pila gaseosa. [W1]

A partir de este descubrimiento numerosos científicos se interesaron por esta tecnología y realizaron modelos más eficientes, renombrando este tipo de dispositivos con el término pila de combustible.

Paralelamente, en esta época empezaron a surgir nuevas tecnologías de producción de energía eléctrica como la máquina de vapor y motores de combustión interna que, en comparación con las pilas de combustible, aunque eran menos eficientes, presentaban unos precios de fabricación más bajos y eran más fiables. Por lo tanto, las pilas de combustible quedaron relegadas a un segundo plano.

Pasado los años, en 1960, la NASA decidió emplear pilas de combustible en las misiones espaciales Géminis y Apolo, pero no ha sido hasta los últimos 35 años cuando se han vuelto a retomar con fuerza las investigaciones y estudios en este campo, cuyo avance ha sido espectacular durante las últimas décadas. Debido al crecimiento de la población, la actividad industrial, el uso masivo de combustibles fósiles y a la cantidad de dióxido de carbono emitido a la atmósfera, con todos los inconvenientes que esto genera como el calentamiento global, es ahora cuando realmente la sociedad está empezando a tener consciencia de la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías más limpias y sostenibles como alternativa a las que en la actualidad predominan. Por lo tanto, las pilas de combustible se presentan como una oportunidad de cambio y tienen un gran margen de mejora.

1.2. Descripción y funcionamiento.

1.2.1. Introducción al funcionamiento de una pila.

Para entender el funcionamiento de una pila de combustible es necesario conocer previamente las partes fundamentales de una pila y su funcionamiento básico. Una pila está formada por al menos dos electrodos y un electrolito. Un electrodo se comporta como cátodo y el otro como ánodo. En el ánodo se produce una reacción de oxidación, es decir, se liberan electrones, mientras que en el cátodo se produce una reacción de reducción, donde se consumen los electrones. Por otro lado, el electrolito es una sustancia que contiene iones libres, y su función es dejar pasar exclusivamente los iones del ánodo al cátodo, obligando a los electrones a circular por otro medio. Por lo tanto, si conectáramos entre los dos electrodos un material conductor como un hilo metálico, los electrones lo atravesarían, generando así corriente eléctrica.

1.2.2. Pila de combustible de hidrógeno.

Para explicar el comportamiento de una pila de combustible conviene utilizar la pila de hidrógeno, debido a que las reacciones que se producen en ella son más sencillas que las que se producen en una pila de combustible de metanol o etanol, las cuales se detallarán más adelante.

En la pila de hidrógeno el ánodo es alimentado con hidrógeno, produciéndose una reacción de oxidación en la que se liberan electrones



Como podemos observar en la ecuación (1.1) el hidrógeno se disocia en protones y electrones, los protones atraviesan el electrolito, que en el caso de las células de combustible de membrana de intercambio protónico *PEMFC* es una membrana polimérica que no permite el flujo de electrones. Mientras que los electrones son aprovechados para generar corriente eléctrica.

A su vez, el cátodo es alimentado por oxígeno, produciendo una reacción de reducción en la que son consumidos los protones y electrones para dar lugar a agua

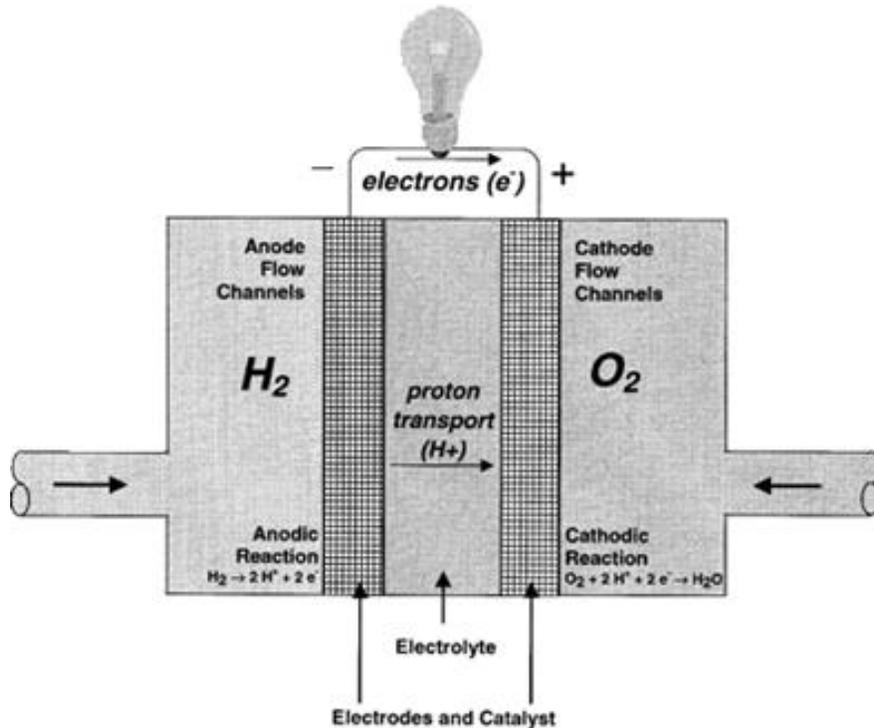


Figura 1.1. Esquema de una pila de combustible de hidrógeno. [1]

1.2.3. Operaciones básicas de la pilas de combustible.

Los apartados anteriores explican de manera general las partes fundamentales de una pila de combustible y su principio de funcionamiento. A continuación se desarrollará de manera más detallada los diferentes procesos que ocurren en el interior de una pila de combustible.

1. Transporte de reactantes o reactivos.

Para producir electricidad, una pila de combustible necesita alimentación continua de combustible y oxidante. Si el dispositivo trabaja para producir corrientes eléctricas elevadas, es lógico que la demanda de combustible sea más alta. En estos casos es necesario proporcionar reactivos con la suficiente rapidez para que la pila pueda producir las corrientes demandadas. Por lo tanto, es importante que el suministro de reactivos sea eficiente, y esto se consigue utilizando placas bipolares de flujo en serpentin/paralelo y electrodos porosos, lo que permite optimizar la distribución del combustible a lo largo de la superficie activa de la pila. De aquí surge la importancia del tamaño, forma y patrón de los canales por los que fluye el combustible. Además, es importante que los materiales elegidos tengan buenas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y sean resistentes a la corrosión. [2]

2. Reacción electroquímica.

Con la llegada de los reactivos a los electrodos se produce la reacción electroquímica. Es imprescindible comprender que la velocidad con la que se produce la reacción influye en la producción de electricidad. Una reacción que sucede con una velocidad rápida produce más electrones por unidad de tiempo (es decir, corriente) que una reacción lenta. Por lo tanto, en las pilas de combustible un factor principal que influye en el rendimiento de la pila es la catálisis. Las pilas de combustible utilizan una capa catalítica, cuyas actuaciones se ven directamente afectadas por la activación y propiedades de los catalizadores, es decir, por la cinética electroquímica.

3. Conducción de iones y electrones.

Como se ha explicado en los anteriores apartados, en el ánodo se producen iones y electrones, mientras que en el cátodo se consumen. En comparación, los iones son más grandes y pesados que los electrones, que resultan mucho más sencillos de transportar. El transporte de electrones se hace a través de una vía externa, como un material conductor, dando lugar a una corriente eléctrica que se puede aprovechar para alimentar un circuito. Por otro lado, el transporte de los iones tiene lugar en el interior de la pila a través de la membrana. El transcurso de los iones de un electrodo a otro conlleva importantes pérdidas que afectan el rendimiento de la pila,

debido a esto, se busca siempre una membrana de pequeño espesor para reducir las pérdidas todo lo posible y que el funcionamiento de la pila no se vea afectado de forma significativa.

4. Evacuación del/los producto/s.

En todas las pilas de combustible, además de producir electricidad se genera una serie de productos que dependen del combustible aportado a la pila. Como hemos visto, en la pila de hidrógeno el producto de salida es agua. Otras pilas como la de metanol o la pila de etanol, que es la pila analizada en este trabajo, producen otro tipo de residuos, principalmente agua y dióxido de carbono, que se estudiarán en los apartados siguientes. Aunque no es un problema muy común, estos productos pueden obstruir la salida de la pila, así que es importante evacuarlos de una forma adecuada a través de los serpentines de las placas. También es muy útil, como hemos hecho a lo largo de toda la investigación experimental, recircular agua destilada para limpiar la pila de residuos y suciedad una vez cesa la operación.

1.3. Tipos de pilas de combustible.

En la actualidad existen muchos tipos de pilas de combustible. Dentro de los diferentes criterios que existen para clasificar los tipos de pila, uno de los más utilizados es la clasificación según el tipo de electrolito:

1. Phosphoric acid fuel cell (PAFC).
2. Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC o PEM).
3. Alkaline fuel cell (AFC).
4. Molten carbonate fuel cell (MCFC).
5. Solid-oxide fuel cell (SOFC).

El funcionamiento básico de todas estas pilas es similar, estableciéndose las diferencias en el tipo de materiales que utiliza cada una, el rango de temperaturas óptimo para su empleo, los tipos de catalizadores utilizados, los materiales de los componentes y el combustible requerido. Todas estas variables son determinantes a la hora de recurrir a un tipo de pila u otro dependiendo de la aplicación.

1. Phosphoric acid fuel cell (PAFC).

Este tipo de pila utiliza ácido fosfórico líquido H_3PO_4 como electrolito, sus electrodos son de carbono poroso y sus catalizadores de platino. En principio, esta tecnología utilizaba

ácido diluido, pero gracias a la mejora de los materiales empleados se puede utilizar ácido concentrado aumentando la conductividad del electrolito y la eficiencia de la pila.

Su temperatura de funcionamiento está en torno a los 200°C y su principal uso es la generación estacionaria de potencia, pero además pueden ser incorporadas en vehículos grandes como autobuses o camiones. Existen en el mundo varias estaciones de generación de potencia que utilizan este tipo de tecnología, la producción habitual es del orden de 200kW, aunque hay centrales que trabajan con potencias de hasta 11MW. Son dispositivos grandes y pesados. [W2]

2. Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC o PEM).

Las pilas de combustible poliméricas, utilizan como electrolito una membrana de intercambio protónico polimérica. La principal característica, en comparación con los demás tipos de pilas, es que operan a temperaturas bajas, alrededor de los 80 °C, obteniendo una alta densidad de potencia. Esto permite un menor tiempo de puesta en marcha y se adaptan muy bien a las variaciones de demanda, lo que hace que puedan ser útiles en diversas aplicaciones como el transporte, o la industria de las telecomunicaciones. [3]

Son pilas que principalmente utilizan hidrógeno como combustible. Sin embargo, el hidrógeno tiene problemas de almacenamiento, de obtención y de seguridad, esto supone la búsqueda de combustibles líquidos sustitutos. En los últimos años, se ha incrementado la investigación y desarrollo de pilas de combustible de alcohol directo (DAFCs). Al tratarse de pilas que utilizan combustibles líquidos no tienen los problemas que presenta el hidrógeno, citados anteriormente. Las pilas de alcohol directo más atractivas e investigadas se pueden resumir en dos tipos:

-Pilas de combustible de metanol directo (*Direct Metanol Fuel Cell, DMFC*).

-Pilas de combustible de etanol directo (*Direct Etanol Fuel Cell, DEFC*).

En este trabajo, hemos tratado experimentalmente una pila de combustible alimentada con etanol, cuyos resultados analizaremos en los siguientes capítulos.

3. Alkaline fuel cell (AFC).

Conocidas como células alcalinas, su electrolito es una disolución de hidróxido de potasio en agua. Dependiendo de la concentración del electrolito pueden operar entre temperaturas de 60 °C a 220 °C. Son pilas con un rendimiento muy elevado debido a la rapidez de sus reacciones. La desventaja que tiene este tipo de pila es la sensibilidad a la contaminación por parte de dióxido de carbono, causa por la que son necesarios sistemas de purificación.

Además, económicamente son poco rentables debido a su vida útil. Las misiones espaciales de la NASA y los submarinos constituyen los dos principales campos de aplicación de estas pilas. [W3]

4. Molten carbonate fuel cell (MCFC).

Las pilas de combustible de carbonato fundido usan un electrolito formado por una disolución líquida de litio, sodio o potasio. La temperatura de operación de este tipo de pila es elevada, en torno a 650 °C. Es un tipo de dispositivo que presenta una elevada eficiencia y suele tener aplicaciones estacionarias para satisfacer la demanda de energía de edificios. Es importante mantener la temperatura de trabajo, porque una disminución puede suponer una caída significativa de tensión. Además, un factor importante a tener en cuenta es la corrosión, ya que puede reducir notablemente la vida de la pila.

5. Solid-oxide fuel cell (SOFC).

Este tipo de dispositivo utiliza como electrolito un sólido delgado cerámico. El empleo de materiales cerámicos conlleva garantizar temperaturas de funcionamiento muy elevadas, próximas a los 1000 °C, lo que hace que se necesiten tiempos elevados de puesta en marcha. La cogeneración juega un papel importante en este tipo de pilas, ya que con estas temperaturas se puede utilizar el calor residual para aumentar la eficiencia global del sistema. Por lo tanto, teniendo en cuenta todos estos factores, los sistemas estacionarios son los medios de aplicación más populares de estas pilas.

	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana polimérica	Ácido fosfórico	Hidróxido de potasio	Carbonato fundido	Cerámicos
Temperatura	80 °C	200 °C	60-220 °C	650 °C	600-1000°C
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Níquel	Cerámicos
Componentes de la célula	Carbono	Carbono	Carbono	Acero inoxidable	Cerámicos
Combustible	Hidrógeno Metanol Etanol	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno Metano	Hidrógeno Metano CO
Aplicaciones	Transporte Portátiles	Calefacción Electricidad	Submarinos Misiones espaciales	Potencia estacionaria	Potencia estacionaria

TABLA 1.1. Resumen de los tipos de pilas de combustible. [2]

1.4. Ventajas e inconvenientes de las pilas de combustible.

Como todo tipo de sistema que se utiliza para producir energía, las pilas de combustible presentan numerosas ventajas e inconvenientes. El objetivo de este apartado es comprender y discutir sus principales características, tanto positivas como negativas. Además de comparar estos aspectos con los que prestan los principales medios alternativos de producción de energía eléctrica.

1.4.1. Ventajas.

- **Eficiencia.**

Las pilas de combustible utilizan un proceso químico para producir directamente energía eléctrica a partir de la energía contenida en los enlaces químicos de un combustible, es decir, no sufren de la limitación de rendimiento de Carnot asociada a la conversión de energía térmica en mecánica, ni necesitan de transmisiones mecánicas, evitando las pérdidas asociadas a estos elementos. Por lo tanto, se mejora la eficiencia en comparación con los motores de combustión interna.

- **Alimentación continua.**

Mientras que una batería necesita ser recargada cuando se agota, las pilas de combustible, al ser alimentadas de forma continua, no precisan de tiempo de espera para recargarse. Los coches eléctricos, que utilizan baterías como fuente de electricidad, sufren este problema actualmente.

- **Dispositivo silencioso.**

Al no tener partes móviles, como ya hemos explicado, no producen ningún tipo de sonido por contacto entre sus piezas. La contaminación acústica no es un problema.

- **Configuración nodular.**

Permiten ampliar la potencia del sistema utilizando más celdas, puestas una a continuación de otra. En contraposición, los motores de combustión interna tienen fijada, a priori, su potencia máxima. La potencia de la pila viene limitada así por el espacio disponible.

- **Sistema limpio.**

Aunque permiten una variedad amplia de combustibles con distintos rendimientos y pureza, las pilas de combustible se caracterizan por las bajas emisiones de partículas contaminantes. Cuando son alimentadas con hidrógeno, no emiten dióxido de carbono, tan

solo agua. Esto permite un elevado número de aplicaciones en las que se mejora la calidad del aire y, así, la salud pública.

- **Deslocalización.**

Pueden situarse cerca del punto de consumo evitando pérdidas por transporte de electricidad. Con estos dispositivos podrían compensarse los picos de demanda de la red eléctrica.

- **Cogeneración.**

En algunos tipos de pilas es posible utilizar el calor residual para mejorar el rendimiento del sistema, lo que junto con la alta eficiencia hace que sean dispositivos muy atractivos para diversas aplicaciones.

1.4.2. Inconvenientes.

- **Costes.**

Uno de los principales inconvenientes es el alto coste de las pilas de combustible. Al operar en base a procesos químicos que se producen (generalmente) a baja temperatura la catálisis cobra un papel fundamental, siendo necesarios el uso de catalizadores basados en metales preciosos.

Otro coste importante en las pilas que utilizan hidrógeno es la producción del combustible, ya que es necesario extraerlo de otras materias primas. Existen varias maneras de obtenerlo, a partir de hidrocarburos, utilizando procesos químicos, y a través del agua mediante procesos biológicos, electricidad o calor. La mayoría de estos procesos son objeto de estudio y están en desarrollo para intentar mejorar el rendimiento y reducir el coste.

- **Obtención del combustible y almacenaje.**

Como hemos citado en el punto anterior, la obtención del combustible en el caso del hidrógeno es aún muy costosa. Además, es necesario un sistema de almacenamiento como un depósito a presión.

Las investigaciones en combustibles líquidos, como el de este trabajo de fin de carrera, pueden contribuir a reemplazar los combustibles gaseosos y eliminar este tipo de inconveniente.

- **Temperaturas y materiales.**

Algunos tipos de pila tienen una temperatura óptima de funcionamiento muy elevada y, asimismo, necesitan materiales con buenas propiedades mecánicas, térmicas y de corrosión.

- **Sistema en desarrollo.**

Los sistemas de pilas de combustible no cuentan con el mismo grado de desarrollo que otros sistemas más clásicos de producción de energía.

1.5. Combustibles.

En este apartado se explica las características de los combustibles más utilizados en pilas de combustible. El combustible más empleado en general es el hidrógeno, pero los combustibles más atractivos en el uso de pilas de combustible de alcohol directo, como la pila objeto de análisis en este trabajo, son el metanol y el etanol.

1.5.1. Hidrógeno.

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica y es el elemento químico más ligero, está formado por un protón y un electrón y es estable en forma de molécula diatómica (H_2). En condiciones normales se encuentra en estado gaseoso, y es insípido, inodoro e incoloro. Las características del hidrógeno se resumen en la tabla 1.2.

Características del hidrógeno	
Nombre IUPAC	Hidrógeno
Símbolo	H
Densidad(kg/m ³)	0,0899
Masa molar(g/mol)	1,007
Temperatura de fusión(°C)	-259
Temperatura de ebullición(°C)	-253

Tabla 1.2. Características del hidrógeno.

Un kilogramo de hidrógeno puede producir casi el triple de energía que otros combustibles como la gasolina o el gas natural. Además, el producto obtenido tras su oxidación es vapor de agua, por lo que los sistemas que operan con hidrógeno no emiten dióxido de carbono. [W4]

1.5.2 Metanol.

El metanol es un alcohol que a temperatura ambiente se presenta como un líquido incoloro de baja densidad. Tiene un olor característico, es inflamable y tóxico. Se conoce también como alcohol metílico, o alcohol de madera, y su uso más común es como anticongelante, combustible o disolvente. Las características del metanol se resumen en la tabla 1.3.

Características del metanol	
Nombre IUPAC	Metanol
Fórmula	CH ₃ OH
Apariencia	Incoloro
Densidad(kg/m ³)	791,8
Masa molar(g/mol)	32,04
Temperatura de fusión(°C)	-97
Temperatura de ebullición(°C)	65
Solubilidad en agua	Totalmente miscible.

Tabla 1.3. Características del metanol.

En el caso de las pilas de combustible es empleado como combustible mezclado con agua. La principal ventaja es que se produce fácilmente a partir del metano, y también por pirólisis a partir de muchos materiales orgánicos. Tiene un poder calorífico inferior bajo en comparación con la gasolina; para hacernos una idea, un motor de combustión alimentado por metanol perdería un 55% de trabajo realizado. Aunque en el caso de las pilas de combustible la potencia se obtiene a partir de reacciones electroquímicas, no por combustión. Como principal desventaja cabe mencionar que el metanol es una sustancia tóxica. [W5]

1.5.3 Etanol.

El etanol es un alcohol que, a temperatura ambiente y condiciones normales de presión, se presenta como un líquido incoloro e inflamable. Es miscible con agua en cualquier proporción y es el principal compuesto de bebidas alcohólicas como el vino o la cerveza. Se suele utilizar con fin culinario, como excipiente en medicamentos y cosméticos, como disolvente, como anticongelante y como combustible. También es conocido como alcohol etílico. Las características del etanol se resumen en la tabla 1.4.

Características del etanol	
Nombre IUPAC	Etanol
Fórmula	CH ₃ CH ₂ OH
Apariencia	Incoloro
Densidad(kg/m ³)	789
Masa molar(g/mol)	46,07
Temperatura de fusión(°C)	-114
Temperatura de ebullición(°C)	78°C
Solubilidad en agua	Miscible.

Tablas 1.4. Características del etanol.

El etanol se produce a partir de materia vegetal desintegrada por encimas, fermentada y destilada. Se puede producir a partir del maíz u otro almidón, a partir de cultivos con sacarosa como el trigo, cebada, caña de azúcar y patatas., incluso puede producirse a partir de materias celulósicas como el mijo. A diferencia del metanol, el etanol no es tóxico.

Una de las principales diferencias a nivel molecular entre el metanol y el etanol es que el etanol tiene un enlace carbono-carbono muy fuerte que resulta muy difícil de romper, esto hace que este combustible pueda tener menor rendimiento en ciertas aplicaciones de obtención de energía eléctrica a partir de energía química, como es el caso de las pilas de combustible, al no poder liberarse toda la energía contenida en la molécula.

1.5.3.1 Productores mundiales de etanol.

Una de las características que hace atractivo al etanol es que puede ser elaborado con una amplia gama de productos agrícolas y forestales. Desde la entrada del siglo XXI, el etanol ha aumentado su producción mundial a un ritmo anual del 10%. [4]

En la figura 1.2 se puede observar el incremento de producción mundial de etanol entre el año 2003 y el 2013.

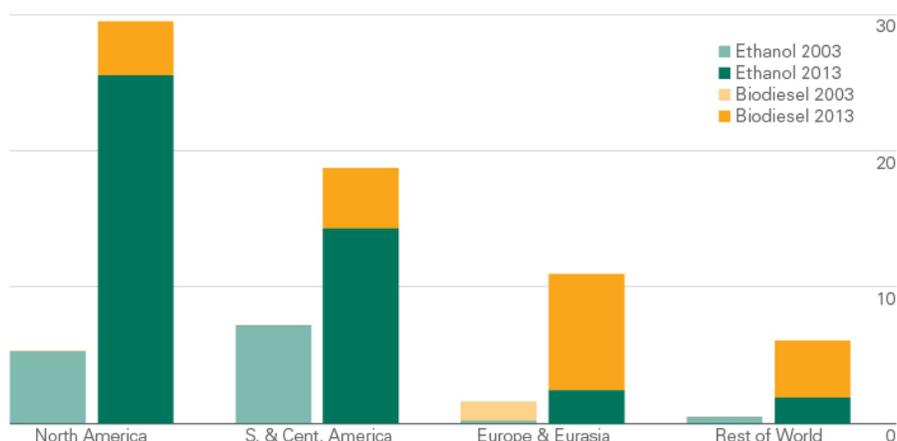


Figura 1.2. Evolución de la producción de etanol y biocombustibles entre 2003 y el 2013. [W6]

Muchos países industrializados y en desarrollo han impulsado políticas en los últimos años para fomentar la generación de biocombustibles. El etanol principalmente es obtenido a partir de cereales o a partir de la caña de azúcar, por consiguiente la demanda de maíz y azúcar ha aumentado de forma exponencial, lo que hace que exista una gran competitividad en el mercado de estas materias primas.

El primer productor mundial de etanol a partir de maíz es Estados Unidos, en segunda posición le sigue Brasil, cuya producción se basa en la caña de azúcar. La suma de estos dos países corresponde en torno al 83% de la producción mundial de etanol. Un dato a tener en cuenta es que la obtención de etanol por caña de azúcar tiene un mejor rendimiento en comparación con la obtención a partir de cereales, lo que hace que sea más competitivo por su bajo coste. [5] La figura 1.3 muestra los principales productores mundiales de etanol.

En cuanto a las exportaciones de etanol, Brasil se sitúa el primero en el ranking mundial. Además, como se ha citado anteriormente, la producción de etanol a partir de caña de azúcar es más eficiente que a través del maíz, lo que hace que Brasil sea más competitivo que su principal competidor, Estados Unidos.

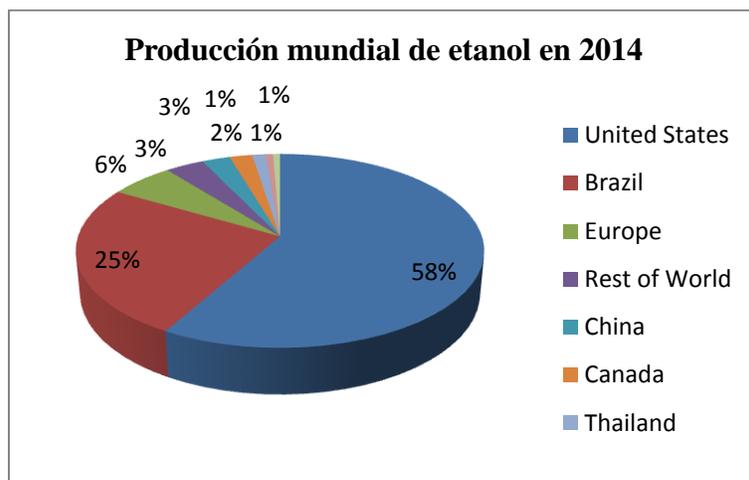


Figura 1.3. Producción mundial de etanol en 2014. [W7]

La principal razón de que Brasil esté en la cumbre de la producción mundial de etanol, junto con el fomento de políticas orientadas al desarrollo de biocombustibles, es que se trata del principal productor mundial de caña de azúcar. El agronegocio de la caña de azúcar en Brasil, que engloba la producción de caña, azúcar y bioetanol, movió en 2007 cerca de 11 mil millones de euros, teniendo en cuenta la facturación directa e indirecta. Además se exportaron cerca de 19 millones de toneladas de azúcar y 3 mil millones de litros de etanol, lo que representa un 2,65% de su PIB. [6]

1.6 Técnicas de caracterización de las pilas de combustible.

Las técnicas de caracterización se utilizan para comparar distintos dispositivos de pilas de combustible y permiten analizar el comportamiento de la pila a partir de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. Las técnicas de caracterización más efectivas indican porque una pila tiene un buen o mal rendimiento.

Las pilas de combustible necesitan mejorar los puntos de operación y durabilidad de cada uno de sus componentes para ser dispositivos atractivos en aplicaciones. Dentro de los tipos de pilas de combustible, las que utilizan como electrolito membranas poliméricas tienen un

gran potencial de mejora y para conseguirlo es necesario analizar mediante técnicas de caracterización su comportamiento.

Las tres principales variables en los experimentos de caracterización son el voltaje, la corriente y el tiempo. Las técnicas experimentales más utilizadas para la caracterización de las pilas de combustible son las curvas de polarización y la espectroscopía de impedancia electroquímica. [7]. Aunque en la actualidad se están introduciendo, además, técnicas que permiten analizar qué ocurre en las diferentes regiones de la pila utilizando métodos de análisis novedosos como las celdas segmentadas, o la visualización mediante tomografía de neutrones de alta resolución.

- **Curvas de polarización.**

Las curvas de polarización son una representación gráfica del voltaje frente a la intensidad, generalmente dividida por el área de la membrana para que los datos obtenidos no dependan del tamaño de la pila y se puedan comparar unos sistemas con otros. Estas curvas permiten evaluar de un modo cuantitativo y global el rendimiento e intensidad de potencia de las pilas de combustible. Son experimentos que se realizan *in situ*, mientras funciona el dispositivo.

- **Espectroscopia de impedancia electroquímica.**

Mientras que las curvas de polarización es un método más general, esta técnica es más sofisticada y permite distinguir entre las pérdidas óhmicas, las de activación y las de concentración. También es un método muy efectivo para analizar las resistencias de contacto y las propiedades eléctricas de los materiales. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante esta técnica pueden ser difíciles de evaluar y, además, puede ser difícil de implementar en sistemas de alta potencia. De la misma manera que las curvas de polarización, son experimentos que se realizan *in situ*.

- **Pilas segmentadas.**

La técnica de pilas segmentadas consiste en segmentar la placa bipolar para analizar el comportamiento que tiene lugar en el interior del dispositivo. Con esta técnica se pueden estudiar las distintas regiones de la pila mejorando la comprensión detallada de los procesos que ocurren en el interior de la misma y previniendo posibles defectos. Hay diferentes formas de segmentación, en general los segmentos están aislados unos de otros y tienen sensores que proporcionan información que se extrae mediante canales conectados a un ordenador permitiendo su monitorización, como se muestra en la Fig. 1.4.

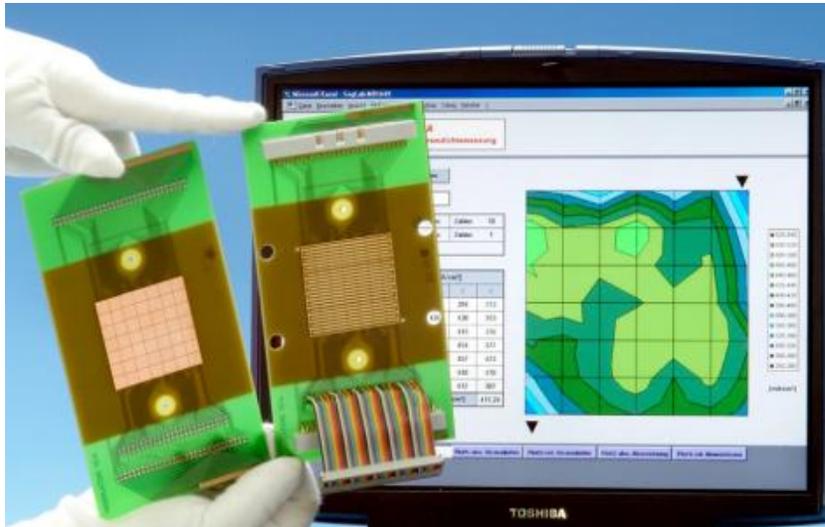


Figura 1.4. Pila segmentada con canales de conexión. En la pantalla se muestra un ejemplo de una distribución de densidad de corriente. [8]

- **Tomografía de neutrones de alta resolución.**

Esta técnica emite haces de neutrones, obteniendo mediante algoritmos de reconstrucción una imagen de los elementos de la pila que se desean estudiar a través de una lente óptica. Un uso importante de esta técnica es la observación de la distribución de agua en las capas difusoras de gases, parte de la pila que se explicará en el capítulo III, ya que la gestión del agua es un factor importante en el rendimiento de la pila de combustible, siendo su comprensión y su efecto un punto de gran interés en la actualidad. [9]

En este trabajo de fin de grado se ha utilizado como técnica de caracterización las curvas de polarización. Se han realizado experimentos cambiando el caudal del ánodo, el caudal del cátodo, la temperatura de la pila, la humedad relativa y la concentración de los reactantes. Con estas modificaciones se ha representado las curvas de polarización y densidad de potencia, que han servido para analizar y evaluar el comportamiento y rendimiento de la pila. Todos estos datos y análisis se presentan en los siguientes capítulos.

1.7 .Curvas de polarización.

Las curvas de polarización son las técnicas de caracterización experimental más sencilla y práctica que se pueden utilizar para analizar el comportamiento de una pila de combustible. Consisten en la representación de la variación de voltaje frente a la densidad de corriente eléctrica. Para comparar mejor los resultados obtenidos entre células de combustible, la densidad de corriente se expresa por unidad de superficie. Así, se garantiza que las variables de la comparativa no dependen del tamaño del dispositivo. Por lo tanto, las curvas de polarización que se van analizar en este trabajo de fin de grado están fundamentadas por la expresión (1.3).

$$j = \frac{i}{A} \left[\frac{I}{L^2} \right] \quad (1.3)$$

1.7.1. Aspecto de las curvas de polarización.

Las curvas de polarización tienen el aspecto que muestra la Fig.1.5, dónde se aprecian claramente tres regiones diferentes.

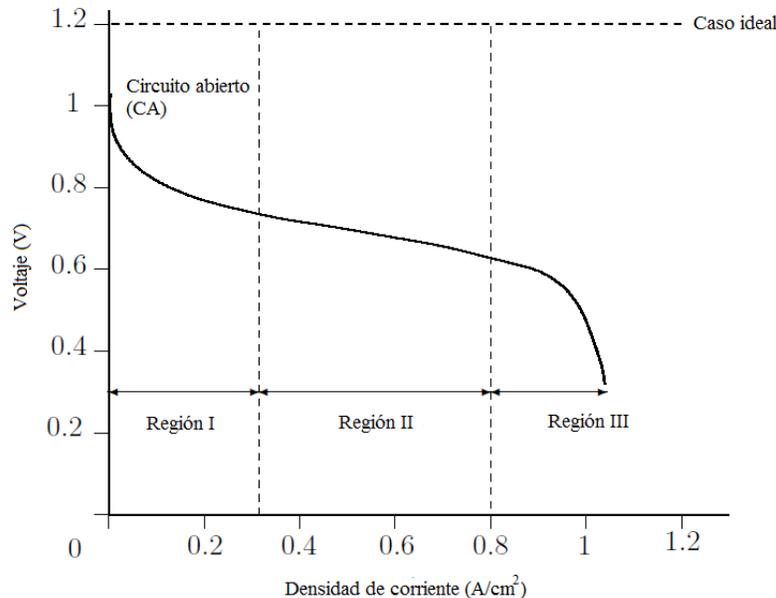


Figura 1.5. Regiones de una curva de polarización.

Analizando la Fig. 1.5, en el caso ideal el voltaje que proporciona la pila sería independiente de la densidad de corriente, pero en la realidad la pila de combustible proporciona menor potencial que el establecido de manera ideal y va disminuyendo a medida que aumenta la densidad de corriente.

En la **región I**, el punto inicial corresponde con el momento en el que la pila de combustible opera en circuito abierto (CA). La densidad de corriente es nula, es decir, no existe ninguna carga aplicada. En esta región existe un descenso brusco del voltaje ocasionado por las pérdidas de activación.

La **región II** muestra un descenso paulatino del voltaje, la caída de tensión es más progresiva en el tiempo y no tan brusca como la ocasionada en la región I, esta caída se debe a las pérdidas óhmicas.

Por último la **región III** es una zona en la que la caída del voltaje es muy pronunciada. Además es la zona donde más elevada es la densidad de corriente. La caída de tensión de esta zona corresponde con las pérdidas de transporte de masa o concentración.

1.7.2. Rendimiento y pérdidas de las pilas de combustible a través de las curvas de polarización.

Las curvas de polarización son una representación en la que se ve muy bien las diferentes zonas ocasionadas por las distintas pérdidas. El objetivo de este apartado es analizar más en profundidad las distintas zonas de la curva de polarización y , a su vez, el rendimiento de la pila de combustible.

El potencial ideal en circuito abierto de una pila de combustible con membrana polimérica viene dado por la siguiente expresión:

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.4)$$

Donde ΔG^0 representa la energía libre de Gibbs, n el número de electrones que se liberan en la reacción y F la constante de Faraday.

La demostración para obtener la ecuación (1.4), se explica en el capítulo II.

Pero el potencial real (V) es menor que el calculado termodinámicamente, como consecuencia de pérdidas asociadas al dispositivo. Existen esencialmente tres tipos de pérdidas de tensión, las **pérdidas de activación (η_{act})** que corresponden con la **región I** de la curva de polarización, las **pérdidas óhmicas (η_{ohm})** que corresponden con la **región II** y las **pérdidas por transporte de masa o pérdidas de concentración. (η_{conc})** que corresponde a la **región III**.

$$V = E^0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (1.5)$$

- **Región I. Pérdidas de activación.**

La lentitud de las reacciones electroquímicas es la razón por la que se producen pérdidas de activación. Las reacciones electroquímicas se producen en la superficie de los electrodos y por ello las pérdidas de activación están directamente relacionadas con el material catalizador empleado. [10]. Las pilas de membrana polimérica alimentadas con alcohol trabajan con temperaturas relativamente pequeñas, lo que conlleva a reacciones lentas produciendo una menor densidad de corriente. Las pérdidas de activación corresponden con la zona de bajas densidades de corriente de las curvas de polarización.

- **Región II. Pérdidas óhmicas.**

Las pérdidas óhmicas, resultan de las distintas resistividades de los materiales de la célula que se oponen al transporte de las cargas. En la curva de polarización corresponden con la segunda región como muestra la Fig. 1.5. Cuantas menos imperfecciones y mejor conductividad tengan los materiales de la pila menor serán las pérdidas óhmicas. Otra medida para disminuir este tipo de pérdidas está relacionada con el espesor de la membrana polimérica, ya que membranas delgadas obstaculizan menos el paso de carga. Aunque, como se ha comentado en apartados anteriores, pequeños espesores pueden producir mayor degradación.

- **Región III. Pérdidas por transporte de masa, o de concentración.**

Este tipo de pérdidas está relacionado con los mecanismos de transporte como son la difusión y la convección. La acumulación de productos en el electrodo o el envenenamiento de los sitios catalíticos por algunos compuestos intermedios de la reacción producen pérdidas de este tipo. [11]. Un buen diseño de los canales de distribución del combustible, electrodos con buena porosidad y una elección de materiales con buenas propiedades conductoras, son medidas esenciales para disminuir estas pérdidas. En las curvas de polarización representan la tercera región.

- **Crossover.**

El rendimiento de la pila de combustible, también está relacionado con el fenómeno del crossover. El crossover tiene lugar cuando cantidades de combustible atraviesan la membrana sin reaccionar, y reaccionan con electrones al llegar al cátodo, además este combustible es desaprovechado porque en su paso no ha generado electrones. La principal razón de este fenómeno es la baja velocidad a la que se produce la reacción. Por lo tanto, es un fenómeno importante en las pilas que utilizan disoluciones de alcohol y no es significativo para pilas de hidrógeno en las que la velocidad de reacción es alta.

1.7.3. Curvas de potencia.

Las curvas de potencia son otra manera de evaluar el comportamiento de las pilas de combustible. Representan densidad de potencia frente densidad de corriente.

$$P = i V [W] \quad (1.6)$$

De la misma manera que para las curvas de polarización, las curvas de potencia se suelen representar por unidad de superficie, para facilitar la comparación entre distintas pilas de combustible, como se ha explicado al inicio del capítulo.

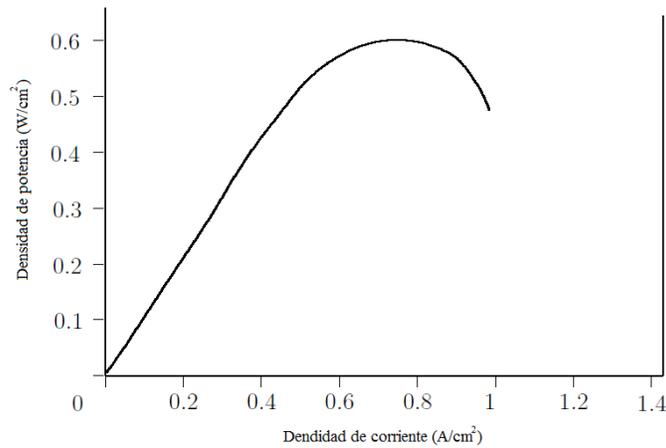


Figura 1.6. Ejemplo de una curva de potencia.

Las curvas de polarización y de potencia a menudo se representan de manera conjunta. La Fig. 1.7 muestra una representación conjunta de los dos tipos de curvas.

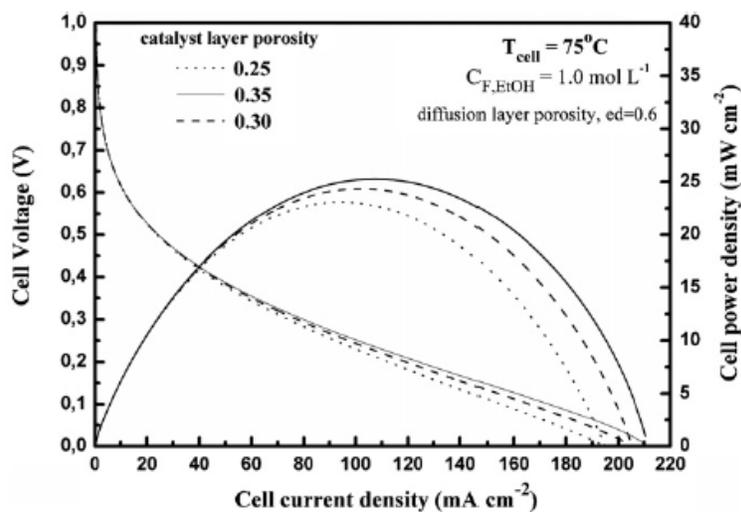


Figura 1.7. Ejemplo de representación conjunta de una curva de polarización y una curva de potencia. [12]

1.8. Objetivo.

El objetivo de este trabajo de fin de grado es la caracterización experimental de una pila de combustible alimentada con etanol utilizando las técnicas de caracterización explicadas anteriormente, en concreto las curvas de polarización y las curvas de densidad de potencia. Se han barrido distintas variables de operación, como el caudal, temperatura, humedad relativa y concentración de los reactantes. De los distintos valores obtenidos, se han utilizado los más representativos basando estos valores en estudios de investigaciones actuales. Estos datos han servido para analizar el comportamiento de la pila de combustible y su rendimiento en distintas condiciones de operación, comparándolos a su vez con valores teóricos.

Tanto el hardware como el software de la instalación académica han sido fabricados por Scribner Associates [W8]

CAPÍTULO II

Termodinámica y electroquímica

2.1. Termodinámica de las pilas de combustible.

La termodinámica es el estudio de los cambios o transferencias de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos. En el caso de las pilas de combustible, la termodinámica está referida al estudio de la transformación de energía química en energía eléctrica.

Teóricamente, se puede predecir el máximo rendimiento de la pila de combustible y los máximos potenciales límites que se pueden producir en la reacción. Sin embargo, esta estimación corresponde con el caso ideal, es decir, en realidad hay que descontar una serie de pérdidas, que no permiten llegar a obtener el máximo potencial o rendimiento calculado. Por lo tanto, para comprender el rendimiento real es necesario conocer la cinética de la reacción y las pérdidas del sistema.

Un concepto importante, es el de energía interna. La energía interna es la energía que está asociada al movimiento e interacción de partículas a nivel molecular o microscópico. La energía interna que las pilas de combustible pueden convertir, viene determinada por los principios fundamentales de la termodinámica. [2]

2.1.1 Relación entre la energía libre de Gibbs y el trabajo eléctrico.

El primer principio de la termodinámica establece la conservación de la energía. La energía ni se crea, ni se elimina.

$$d(\text{Energía}) = d(\text{Energía})_{\text{sistema}} + d(\text{Energía})_{\text{entorno}} = 0 \quad (2.1)$$

Esta energía puede ser en forma de calor (Q) o de trabajo (W). El trabajo se divide en mecánico y eléctrico.

$$dU = dQ + dW_{\text{eléctrico}} + dW_{\text{mecánico}} \quad (2.2)$$

El trabajo mecánico puede expresarse como la presión por el volumen desplazado.

$$dW_{mecánico} = pdV \quad (2.3)$$

Sin embargo, al ser una pila al no tener partes móviles, como hemos explicado en los apartados precedentes, se puede prescindir del trabajo mecánico.

El segundo principio de la termodinámica hace mención a la irreversibilidad del sistema y al concepto de entropía (S). La entropía mide el grado de desorden de un sistema.

$$dS \geq \frac{dQ}{T} + \sigma \quad (2.4)$$

El término (σ), define la irreversibilidad del sistema, por otro lado (T) es la temperatura. En un caso ideal, el término de irreversibilidad es igual a cero. El término de entropía puede definirse como la cantidad de energía que no produce trabajo útil.

Por lo tanto, en un caso ideal se puede escribir el calor (Q) en función de la entropía (S).

$$dQ = TdS \quad (2.5)$$

Combinando el primer y segundo principio de la termodinámica, se llega a una ecuación de la energía interna en función de la entropía del sistema (S) y del volumen (V).

$$dU = TdS - pdV \quad (2.6)$$

La entropía y el volumen a menudo no son variables fáciles de medir en un sistema, mientras que la temperatura y la presión, sí lo son. Lo que conlleva a utilizar herramientas matemáticas para obtener una ecuación que dependa de estas variables. Además, por definición la temperatura y la presión se pueden escribir como:

$$T = \left(\frac{dU}{dS}\right)_V \quad (2.7)$$

$$-p = \left(\frac{dU}{dV}\right)_S \quad (2.8)$$

Utilizando estas expresiones se define un nuevo potencial termodinámico (G), la energía libre de Gibbs.

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS}\right)_V S - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V = U - TS + pV \quad (2.9)$$

Diferenciando la energía libre de Gibbs se obtiene el resultado:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \quad (2.10)$$

Aunque lo que realmente interesa es poder calcular el máximo trabajo eléctrico que podemos extraer de las reacciones que se producen en la pila de combustible. Para ello

utilizando la expresión de la energía interna basada en el primer principio de la termodinámica y asumiendo un proceso isotermo e isobárico la expresión de la variación libre de Gibbs puede escribirse de manera más reducida en función del trabajo eléctrico.

$$dG = -SdT + Vdp - dW_{\text{eléctrico}} \quad (2.11)$$

$$dG = -dW_{\text{eléctrico}} \quad (2.12)$$

Por lo tanto, el trabajo máximo eléctrico que se puede extraer, viene definido por la negatividad de la energía libre de Gibbs.

$$dW_{\text{eléctrico}} = -\Delta G \quad (2.13)$$

2.1.2. Relación entre la energía libre de Gibbs y el voltaje.

El potencial de un sistema para llevar a cabo el trabajo eléctrico se mide por el voltaje. El trabajo eléctrico por definición:

$$dW = EQ \quad (2.14)$$

Donde E es la diferencia de potencial en voltios y Q representa al movimiento de carga medida en Coulombios.

La carga es proporcional al número de electrones que se liberan en la reacción.

$$Q = nF \quad (2.15)$$

Siendo F la constante de Faraday y n el número de electrones liberados en la reacción. Por último combinando las ecuaciones 2.13, 2.14 y 2.15 se obtiene la expresión del potencial ideal que produce la pila de combustible.

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.16)$$

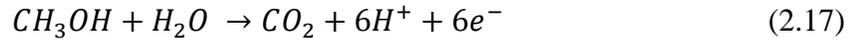
2.2. Electroquímica de las pilas de metanol y etanol.

Dentro de los tipos de pilas de combustible poliméricas de alcohol directo (*Direct Alcohol Fuel Cell, DAFCs*), las más utilizadas son las celdas alimentadas por metanol y etanol.

En el interior de estas pilas tienen lugar reacciones electroquímicas, que comparadas con la pila de hidrógeno son menos triviales. Esta razón es por la que al principio de este trabajo se ha explicado la pila de hidrógeno y ahora se tratará de profundizar más en estas otras.

2.2.1 Electroquímica de la pila de metanol.

El ánodo de esta pila es alimentado por una disolución de metanol y agua. Al entrar en contacto con el oxidante, se disocia en electrones y átomos de hidrógeno con carga positiva.



Por otro lado, el cátodo es alimentado con oxígeno y en él, se absorben los electrones y los átomos de hidrógeno cargados.



El resultado de la suma de estas dos reacciones da como resultado la ecuación de la reacción del sistema.



Observando las reacciones se puede establecer que es necesario liberar seis electrones para que se produzca la reacción, mientras que en la reacción de la pila de hidrógeno sólo hacen falta dos. Esto conlleva que la catálisis de la reacción sea más lenta y como se ha explicado en los anteriores apartados cuanto más rápida sea la reacción mayor energía se puede obtener.

2.2.2 Electroquímica de la pila de etanol.

La reacción de oxidación del etanol es más compleja y lenta que la del metanol. Una de las principales razones es que el enlace carbono-carbono es muy energético y difícil de romper. Además, dependiendo de la velocidad de la reacción, la molécula de etanol se rompe formando compuestos intermedios como el ácido acético y acetaldehído. [13]

El ánodo de las celdas de estas pilas es alimentado por una disolución de etanol y agua. La disolución, se disocia en electrones y átomos de hidrógeno cargados. Como se ha citado, dependiendo de la velocidad de la reacción se puede producir unos compuestos u otros.

Posibilidad	Reacción
1	$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$
2	$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$

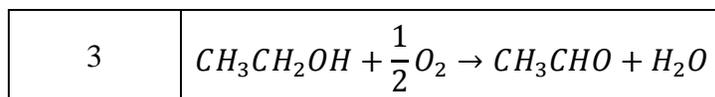


Tabla 2.1. Reacciones del etanol.

- **Posibilidad 1.**

La primera posibilidad es que el etanol reaccione formando dióxido de carbono y agua.

Tipo de reacción	Expresión
Reacción en el ánodo	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$
Reacción en el cátodo	$6 \left[2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \right]$
Reacción total	$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

Tabla 2.2. Primera posibilidad de reacción del etanol.

En esta reacción, como puede observarse en la tabla 2.2, se liberan 12 electrones. Para calcular el potencial ideal que proporciona esta reacción, es necesario calcular la variación de energía libre de Gibbs.

$$\begin{aligned} \Delta g_1 &= [(3g_{H_2O} + 2g_{CO_2}) - (g_{CH_3CH_2OH} + 3g_{O_2})] \\ &= \left[\left(3 \left(-237,1 \frac{KJ}{mol} \right) + 2 \left(-394,4 \frac{KJ}{mol} \right) \right) - \left(-174,8 \frac{KJ}{mol} \right) \right] \\ &= -1325,3 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

Una vez calculado la variación de energía libre de Gibbs se puede calcular el potencial con la fórmula obtenida en el apartado 2.1.2.

$$E_1^0 = -\frac{\Delta g_1}{nF} = -\frac{-1325300(J/mol)}{12(mol e^-/mol reactante) \cdot 96480(C/mol)} = 1,14V$$

Además, es importante saber cuánta energía útil se puede extraer de la reacción en comparación con toda la energía producida. Para ello se ha calculado la eficiencia de la reacción, que es el cociente entre la energía útil y la energía total producida. Y corresponde, a su vez, con el cociente entre la variación de energía libre de Gibbs y la variación de entalpía.

Por lo tanto, se calcula la variación de entalpía

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \left[(3\Delta H_{F_{H_2O}} + 2g_{CO_2}) - (\Delta H_{F_{CH_3CH_2OH}} + 3\Delta H_{F_{O_2}}) \right] \\ &= \left[3 \left(-285,8 \frac{KJ}{mol} \right) + 2 \left(-393,5 \frac{KJ}{mol} \right) + 277,6 \frac{KJ}{mol} \right] = -1366,8 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

Y por último, con los dos valores ya calculados, se obtiene la eficiencia de la reacción

$$\varepsilon_1 = \frac{\text{energía útil}}{\text{energía total}} = \frac{\Delta g_1}{\Delta H_1} = \frac{-1325,3}{-1366,8} = 0,97 = 97\%$$

- **Posibilidad 2.**

La segunda posibilidad es que la mezcla de etanol y agua reaccione formando ácido acético y agua, en el transcurso de esta reacción se liberan 4 electrones.

Tipo de reacción	Expresión
Reacción en el ánodo	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4H^+ + 4e^-$
Reacción en el cátodo	$2 \left[2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \right]$
Reacción total	$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$

Tabla 2.3. Segunda posibilidad de reacción del etanol.

Igual que en la reacción anterior se calcula la variación libre de energía de Gibbs, el potencial, la variación de entalpía y la eficiencia

$$\begin{aligned} \Delta g_2 &= [(g_{H_2O} + g_{CH_3COOH}) - (g_{CH_3CH_2OH} + g_{O_2})] \\ &= \left[\left(\left(-237,1 \frac{KJ}{mol} \right) + \left(-389,9 \frac{KJ}{mol} \right) \right) - \left(\left(-174,8 \frac{KJ}{mol} \right) \right) \right] \\ &= -452,2 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

$$E_2^0 = -\frac{\Delta g_2}{nF} = \frac{-452200(J/mol)}{4(mol e^- / mol reactante) \cdot 96480(C/mol)} = 1,17 V$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= [(\Delta H_{F_{H_2O}} + \Delta H_{F_{CH_3COOH}}) - (\Delta H_{F_{CH_3CH_2OH}} + \Delta H_{F_{O_2}})] \\ &= \left[\left(-285,8 \frac{KJ}{mol} \right) + \left(-484,3 \frac{KJ}{mol} \right) + 277,6 \frac{KJ}{mol} \right] = -492,5 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\text{energía útil}}{\text{energía total}} = \frac{\Delta g_2}{\Delta H_2} = \frac{-452,2}{-492,5} = 0,91 = 91\%$$

- **Posibilidad 3.**

La tercera posibilidad es que el etanol reaccione formando acetaldehído y agua. Al producirse esta combinación se liberan 2 electrones.

Tipo de reacción	Expresión
Reacción en el ánodo	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + 2e^- + 2H^+$
Reacción en el cátodo	$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
Reacción total	$CH_3CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

Tabla 2.4. Tercera posibilidad de reacción del etanol.

$$\begin{aligned} \Delta g_3 &= [(g_{H_2O} + g_{CH_3CHO}) - (g_{CH_3CH_2OH} + g_{O_2})] \\ &= \left[\left(\left(-237,1 \frac{KJ}{mol} \right) + \left(-127,6 \frac{KJ}{mol} \right) \right) - \left(\left(-174,8 \frac{KJ}{mol} \right) \right) \right] \\ &= -189,9 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

$$E_3^0 = -\frac{\Delta g_3}{nF} = \frac{-189900(J/mol)}{2(mol e^- / mol reactante) \cdot 96480(C/mol)} = 0,98 V$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= [(\Delta H_{F_{H_2O}} + g_{CH_3CHO}) - (\Delta H_{F_{CH_3CH_2OH}} + \Delta H_{F_{O_2}})] \\ &= \left[\left(-285,8 \frac{KJ}{mol} \right) + \left(-192,2 \frac{KJ}{mol} \right) - \left(-277,6 \frac{KJ}{mol} \right) \right] = -200,4 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\text{energía útil}}{\text{energía total}} = \frac{\Delta g_3}{\Delta H_3} = \frac{-189,9}{-200,4} = 0,94 = 94\%$$

- **Resumen de los cálculos obtenidos.**

Productos obtenidos	CO ₂ +3H ₂ O	CH ₃ COOH+H ₂ O	CH ₃ CHO+H ₂ O
ΔG^0 (kJ)	-1325,3	-452,2	-189,9
n	12	4	2
E^0 (V)	1,14	1,17	0,98
ε (%)	98	95	94

Tabla 2.5. Resumen de los cálculos de las reacciones de etanol.

La tabla 2.6 muestra los datos obtenidos en una publicación sobre el estudio de nuevos catalizadores para pilas de alcohol directo de etanol. Estos datos han servido para compararlos con los datos calculados y como se puede ver son muy similares.

Productos obtenidos	$\text{CO}_2+3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}+\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}_2\text{O}$
ΔG^0 (kJ)	-1324	-413	-191
n	12	4	2
E^0 (V)	1,14	1,07	0,99

Tabla 2.6. Potenciales de las reacciones de etanol. [14]

Los datos utilizados en los cálculos efectuados se muestran en la tabla 2.7.

Especie	T(K)	$\Delta G(T)$ (KJ/mol)	$\Delta H(T)$ (KJ/mol)
O_2	298,15	0	0
H_2O	298,15	-237,1	-285,8
CO_2	298,15	-394,4	-393,5
CH_3COOH	298,15	-389,9	-484,3
CH_3CHO	298,15	-127,6	-192,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	298,15	-174,8	-277,6

Tabla 2.7. Datos termodinámicos. [15]

CAPÍTULO III

Instalación experimental

La caracterización de la pila de combustible alimentada con etanol directo se ha realizado en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos de la Universidad Carlos III de Madrid. El laboratorio cuenta con una instalación experimental formada por una pila de combustible, un sistema de control donde se controlan las variables que se quieren modificar y medición de datos, una bombona de gas inerte utilizada como gas de purga, un sistema de alimentación de oxígeno, equipos auxiliares, como una bomba peristáltica para inyectar el etanol a la pila, y depósitos en los que se almacena el combustible y agua. El agua utilizada en todos los experimentos, es agua destilada para dañar lo menos posible la membrana, y se obtiene también en el laboratorio de la universidad. El objetivo de este capítulo es analizar todas las partes que forman la instalación experimental.

3.1 Pila de combustible.

La pila de combustible disponible en el laboratorio es una pila con membrana polimérica que es un tipo de pila que tiene un gran interés de desarrollo. En la figura 3.1 se muestra la estructura interna de la pila.

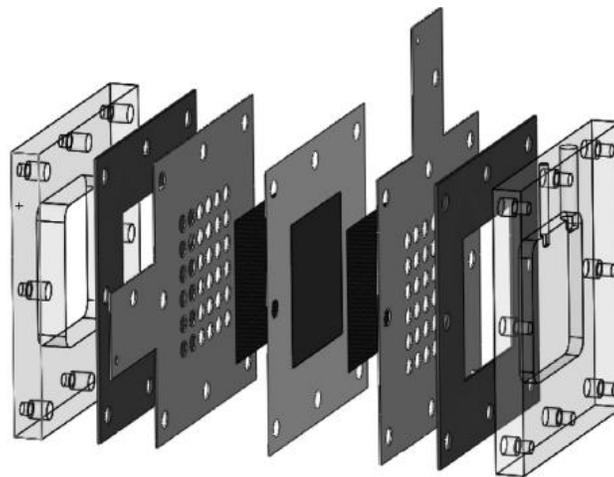


Figura 3.1. Estructura interna de una pila de combustible con membrana polimérica. [16]

3.1.1. Membrana polimérica.

La membrana es la parte central de la pila de combustible y desempeña la función de electrolito. Como todos los electrolitos de estas pilas, es una sustancia que tiene como misión permitir el paso de iones cargados, en el caso de nuestros experimentos son iones de hidrógeno, del ánodo al cátodo, impidiendo el paso de los electrones.

Estas membranas tienen un espesor muy pequeño del orden de micras, esto supone una mejor conducción, pero membranas excesivamente delgadas pueden sufrir y acabar teniendo degradación, por lo tanto estas membranas deben ser lo suficientemente delgadas para permitir un buen transporte de iones, pero sin sobrepasar un cierto límite en el que podrían ser dañadas.

En esta instalación experimental, la pila de combustible tiene una membrana con una superficie de contacto de 25 cm^2 . El material empleado en la fabricación de la membrana es el ácido perfluorosulfónico (PFSA) es un fluoropolímero derivado del Teflón y es conocido como Nafión. Este material tiene unas buenas propiedades químicas y térmicas, lo que le proporciona soportar elevadas temperaturas. Al ser fabricado a partir del politetrafluoretileno (Teflón) tiene principalmente propiedades hidrofóbicas pero al contener grupos de ácido sulfónico también tiene carácter hidrofílico.

La conductividad del Nafión está altamente relacionada con su contenido de agua. Para obtener la conductividad de la membrana se ha utilizado la siguiente correlación [2].

$$\sigma_{membrana} = \sigma_{membrana}^0 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

$$\sigma_{membrana}^0 = 0,005193\lambda - 0,00326$$

El término λ hace referencia a la hidratación de la membrana en este caso obtiene un valor de 14. La temperatura introducida en la fórmula corresponde con 80°C que es la condición de operación de la mayoría de experimentos realizados.

Introduciendo estos valores:

$$\sigma_{membrana}^0 = 0,069442$$

$$\sigma_{membrana} = 0,125661$$

La conductividad de la membrana, es un parámetro de gran importancia porque proporciona información de la resistencia que impone a un flujo de iones que viaja a través de ella. Las membranas deben ser activadas antes de su uso en los dispositivos porque así se logra la incorporación de contraiones que se fijan en la matriz polimérica de la membrana y moléculas de agua relacionadas directamente con la conductividad de la membrana. [17]

En nuestros experimentos, debido a que la conductividad de la membrana depende directamente del contenido de agua dentro de ella, se ha hidratado con agua destilada en todo los periodos de tiempo en los que no estaba funcionando para el uso experimental intentando así mejorar el comportamiento de la pila de combustible..

Característica	Valor
Superficie de contacto	25 cm ²
Material de la membrana	Polímero (Nafión)
Conductividad a 80°C	0,125661

Tabla 3.1. Características de la membrana.

3.1.2. Catalizadores.

Otro aspecto a tener en cuenta son los catalizadores, como se ha explicado en el capítulo anterior la catálisis de la reacción es muy importante, ya que reacciones rápidas producen mayor energía, por ello la membrana está en contacto con catalizadores que aceleran el tiempo de la reacción. Los catalizadores están en continuo desarrollo y existen numerosas investigaciones para tratar de optimizarlos. La instalación cuenta con un catalizador de platino y rutenio en lado del combustible y un catalizador de platino en el lado del oxígeno. Los catalizadores de platino puro producen una oxidación incompleta del etanol que es uno de los principales problemas de estos dispositivos. Mientras que los catalizadores binarios, tales como Pt-Ru, Pt-Sn, proporcionan una mejor oxidación del etanol, mejorando el comportamiento de la pila, ya que previenen el envenenamiento por CO.

Aunque estos materiales tienen un elevado coste son esenciales para acelerar la velocidad de la reacción y mejorar el rendimiento de la pila.

Característica	Material
Material del catalizador del ánodo	Platino y Rutenio
Material del catalizador del cátodo	Platino

Tabla 3.2. Material de los catalizadores

3.1.3 Capas difusoras de gases. *Gas Difusión Layer (GDL)*.

Estos elementos son los encargados de difundir uniformemente el combustible que alimenta la pila desde los platos bipolares hasta los electrodos. Además, evacúan los productos que se han generado en las reacciones electroquímicas impidiendo que se obstruyan los canales de salida. Están fabricados con materiales porosos para permitir el paso del combustible y oxidante, sirven para soportar mecánicamente el dispositivo y crean un camino eléctrico

para el transcurso de los electrones. Las capas difusoras de gases suelen fabricarse con un material tratado con teflón que presenta un comportamiento hidrofóbico, lo que se busca con esto es no obstruir los poros para que el combustible fluya con total normalidad y a su velocidad óptima. Asimismo, los materiales además de ser porosos deben presentar un buen comportamiento térmico y mecánico. Las estructuras porosas de fibras de tela de carbón son muy utilizadas en estos componentes. El tipo de capa difusora elegida para los experimentos del laboratorio es Tgp 120 y tiene un espesor de 370 μm .

3.1.4 Sellos o *gaskets*.

Los sellos son los elementos que impiden que entren en contacto físico el combustible con el oxidante, es decir, proporcionan estanqueidad al dispositivo y además en ellos encaja la membrana. Son críticos en la compresión de la membrana polimérica, ya que puede variar en función del espesor y el número de sellos que se utilice. El espesor y propiedades mecánicas de los sellos están relacionados con el grado de contacto eléctrico de los componentes internos de la pila y pueden ser un elemento que condicione la vida útil del sistema. Los sellos utilizados en los experimentos de caracterización de nuestro trabajo son de politetrafluoretileno (Teflón).

La membrana se comprime con la ayuda de estos sellos, en función del espesor de la membrana ($\delta_{membrana}$), el espesor de las capas difusoras (δ_{dgl}), y de los sellos (δ_{gasket}).

Espesor	Valor
$\delta_{membrana}$	183 μm
δ_{dgl}	370 μm
δ_{gasket}	254 μm

Tabla 3.3. Datos para cálculos de compresión.

Sustituyendo en la siguiente ecuación queda un valor de compresión de 17,44%. Teniendo en cuenta que se han utilizado tres sellos.

$$\% = \frac{(2\delta_{dgl} + \delta_{membrana}) - 3\delta_{gasket}}{2\delta_{dgl} + \delta_{membrana}} 100 = \frac{923 - 762}{923} 100 = 17,44\%$$

3.1.5 Platos bipolares.

Los platos bipolares son los encargados de suministrar y repartir el combustible. En su estructura cuentan con unos serpentines que pueden adoptar distintas configuraciones y hacen que el reparto de combustible sea más eficiente. Los platos bipolares deben ser

buenos conductores térmicos para evacuar el calor, y eléctricos para permitir el transcurso de electrones. También han de ser impermeables a los gases, ligeros y resistentes mecánicamente. Entre los distintos materiales que reúnen estas condiciones se pueden encontrar el grafito, acero inoxidable o titanio. [18]

En nuestra pila, los platos bipolares son de grafito. A pesar de su elevado coste, proporciona una serie de características que lo hace muy atractivo en este uso, ya que es estable, resistente a la corrosión, conductor eléctrico y tiene baja densidad disminuyendo el peso del dispositivo, esto puede ser un aspecto muy importante a tener en cuenta en instalaciones multi-celdas.

Se usan además como colectores de corriente, para ello se acoplan en la parte superior unas placas metálicas conectadas a cables generando así, corriente eléctrica.

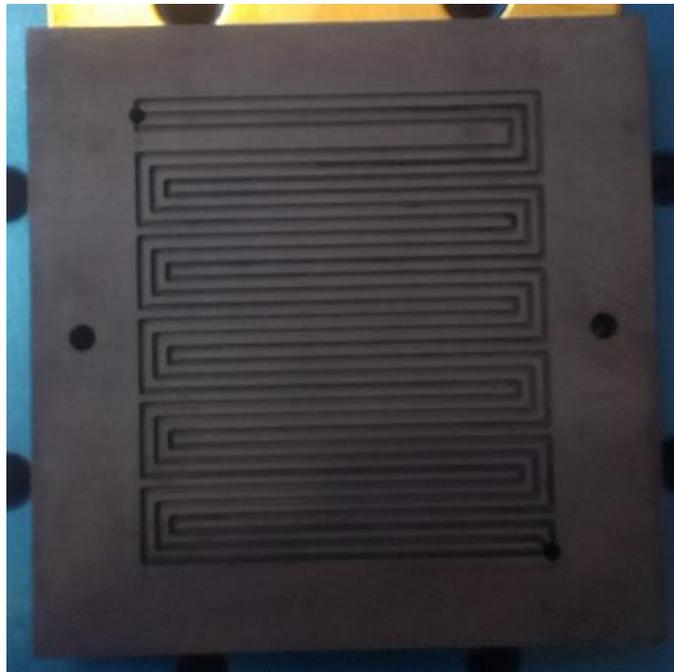


Figura 3.2. Detalle del serpentin de los platos bipolares.

3.1.6 Platos térmicos.

La temperatura óptima de funcionamiento de estos tipos de la pila de combustible está en torno a 80°C y generalmente la temperatura ambiente es del orden de 23°C . Por lo tanto son necesarios unos elementos, llamados platos térmicos, que se encargan de proporcionar la temperatura requerida en cada instante de operación, para ello cuentan con un termopar en su interior. En esta instalación los platos térmicos también hacen de bancada y en ellos se sitúan los pernos necesarios para cerrar la pila. La compresión de la membrana juega un papel crítico en el comportamiento de la célula, por lo tanto, lo ideal sería que todos los

pernos se apretarán a la vez con un par constante para garantizar que todas las regiones de la membrana tengan la misma compresión.

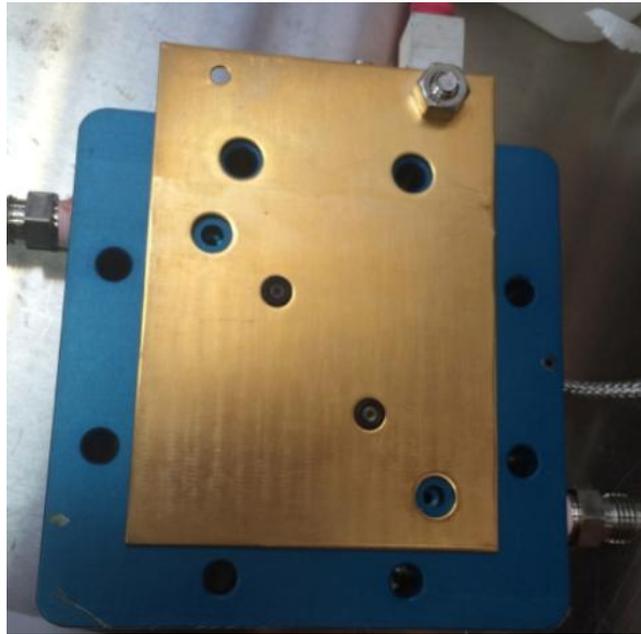


Figura 3.3. Detalle de la conexión y plato térmico.

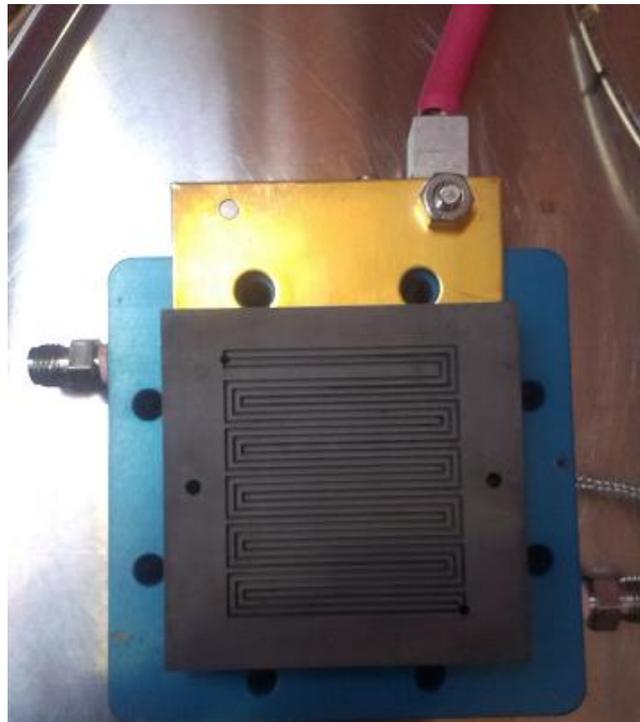


Figura 3.4. Detalle de la unión del plato térmico a la placa bipolar.

3.1.7 Aislamiento.

El aislamiento de la estación y de la pila juega un papel fundamental para mantener las temperaturas necesarias en todo momento. La estación cuenta con aislamientos para conservar la temperatura del humidificador del cátodo adecuadamente, mientras que en el caso de la célula hemos colocado una espuma alrededor de su contorno para intentar mejorar su aislamiento, ya que la diferencia de temperaturas entre la pila y el ambiente produce una pérdida de energía en forma de calor.

3.2 Sistema de control.

El proceso de caracterización de la pila de combustible, necesita en sus experimentos combinar y cambiar distintas variables de entrada de la pila y medir las variables de salida. Esto hace indispensable el uso de un sistema de control que garantice con exactitud todos los valores de las variables que intervienen en los experimentos.

En nuestros experimentos se ha utilizado la estación de control Fuel Cell Test System 850e Multi Range, cuyas especificaciones se detallan en la tabla 3.4.



Figura 3.5. Estación de control Fuel Cell Test System 850e Multi Range.

Entidades	Características
Peso	23(kg)
Dimensiones	27.94(cm) x 48.26(cm) x 43.018 (cm)
Rango de voltaje	0-20 (V)
Rango de corriente	0-50 (A)
Rango de potencias	0-100 (W)
Mínima resistencia de carga	2 (mΩ)
Rango de temperatura de operación	0-95 (°C)
Rango de temperaturas ambiente de operación	0-95 (°C)
Humidificadores	Acero inoxidable

Tabla 3.4. Especificaciones de la estación de control. [W8]

La función principal de la estación de control es preparar de forma adecuada las condiciones de operación y los fluidos necesarios para que tenga lugar la reacción electroquímica posteriormente al ser inyectados en la pila.

En su interior cuenta con diversos equipos como humidificadores, sensores o sistemas de regulación de caudal y temperatura. La disolución de etanol y agua se prepara manualmente en el laboratorio, controlando la concentración de cada experimento, y la estación de control regula el caudal de disolución que se desea inyectar a la célula. La figura 3.6 representa un esquema general de todos los elementos y conexiones del sistema.

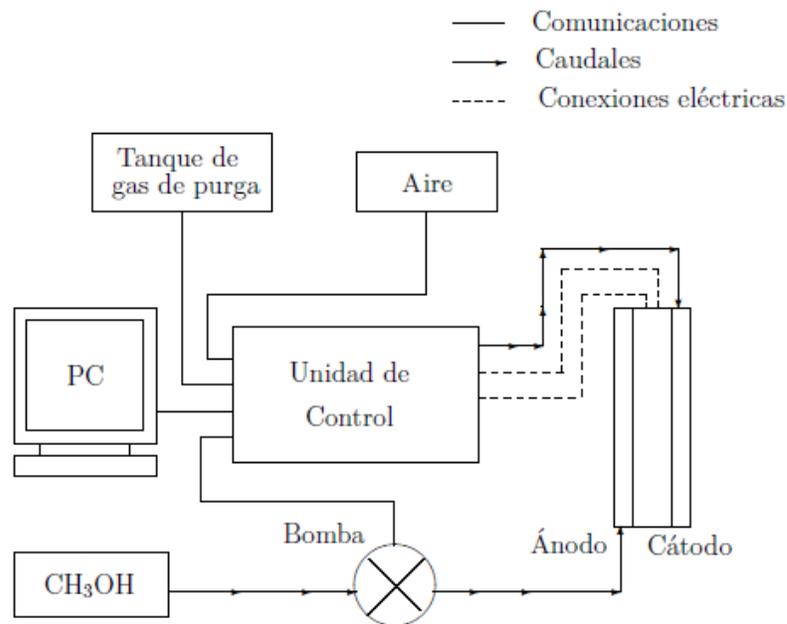


Figura 3.6. Esquema de la instalación académica experimental. [19]

Dentro de la instalación de control hay distintos elementos. Se analizan a continuación:

- **Reguladores de caudal.**

Los reguladores de caudal son los encargados de controlar que el caudal de cada fluido sea exactamente el requerido por el usuario. En el caso de nuestra pila al estar alimentada por etanol y al ser un fluido líquido no necesita humidificarse, por lo tanto la regulación del caudal de la disolución de etanol y agua se hace mediante una bomba peristáltica externa a la estación de control y controlada por un ordenador. Por otro lado, el caudal de oxígeno, sí es regulado directamente por la estación de control, ya que pasa por humidificadores que están dentro de esta.

- **Humidificadores de acero inoxidable o bubblers.**

La estación de control cuenta con dos humidificadores, uno para el ánodo y otro para el cátodo. Como se ha mencionado, en el lado del ánodo al ser un combustible líquido no es necesario utilizar el humidificador. El oxígeno, antes de entrar a la pila, pasa a través del humidificador de acero inoxidable, que básicamente es un recipiente que contiene agua y proporciona la humedad deseada, en nuestro caso siempre se ha utilizado agua destilada con una resistividad inferior a $18 \Omega\text{cm}$ para no dañar la membrana, y esto proporciona al oxígeno la hidratación necesaria. El humidificador, al trabajar con temperaturas en torno a 80°C consume agua de sus recipientes, por lo que es necesario un aporte de manera puntual y manual para rellenar el recipiente y garantizar la hidratación del oxígeno. Cabe destacar que en experimentos con temperaturas cercanas a 90°C el consumo de agua era muy notable.

- **Reguladores de temperatura.**

Los reguladores de temperatura son los encargados de mantener las temperaturas de operación en cada experimento. La instalación cuenta con un regulador para la célula, otro para el humidificador del cátodo, y un último para el del ánodo. A través de la temperatura se puede, además, controlar la humedad relativa entre el ánodo y el cátodo. Las temperaturas que se han utilizado han ido desde 60°C a 90°C . En el capítulo IV se analiza la influencia de la temperatura y humedad relativa en estas pilas de combustible.

- **Sensores de presión.**

La estación dispone de sensores de presión con los que establecer la presión interna y de descarga. En los experimentos realizados en el laboratorio se ha mantenido la presión de salida igual a la presión del ambiente. Aumentar la presión aumenta el rendimiento de la pila, pero la instalación necesitaría compresores y otros dispositivos que aumentarían el coste.

- **Sistemas de recepción y transmisión de datos.**

Una instalación de estas características necesita un sistema electrónico que conecte la estación de control con todos los sistemas auxiliares. El ordenador almacena en su disco duro toda la información de las variables utilizadas en cada experimento y, gracias a estos datos, posteriormente se pintan las curvas de polarización que dan una visión del comportamiento de la pila. La complejidad de este sistema depende del tamaño y tipo de célula que se utilice.

- **Sistema de seguridad**

Es muy importante que la instalación disponga de sensores y válvulas, que en el caso que detecten que alguna de las variables sobrepasa los límites establecidos de seguridad, salten las alarmas y se mantenga la estación de control en un estado de suspensión, todo esto es para garantizar la seguridad de la pila y de los usuarios. La instalación del laboratorio cuenta también con un botón de emergencia de parada automática, permitiendo, así, parar la instalación si el usuario percibe algún riesgo. A lo largo de los experimentos en el laboratorio, la alarma que más veces ha saltado ha sido el aviso de bajo nivel de agua en el humidificador del cátodo, esto se debe a que a las temperaturas con las que se trabaja se consume agua. Esta alarma no para el experimento pero avisa de que no garantiza la correcta hidratación del oxidante, por lo que es importante suministrar agua al humidificador del cátodo al comienzo del experimento en caso de no llegar al nivel predeterminado que establece el recipiente del humidificador.

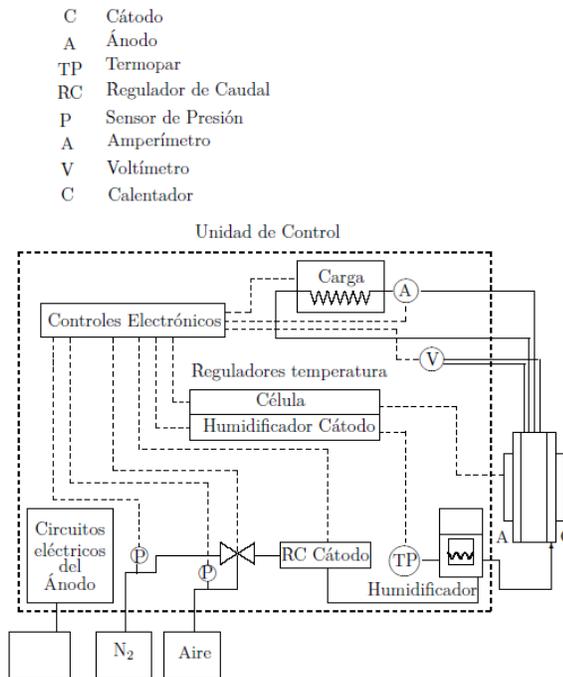


Figura 3.7. Conexiones y partes de la unidad de control. [19]

3.3 Software.

La instalación cuenta con un programa llamado Fuel Cell, desde el que se monitoriza y se establecen las bases de los experimentos. Tiene varias rutinas de programa para trabajar de distintas maneras dependiendo del experimento que se desee realizar. Las características principales del software son las siguientes:

- Garantizar el estado óptimo de todas las conexiones.
- Combinar y establecer variables de entrada.
- Activar o desactivar el caudal, de los fluidos de entrada.
- Activar o desactivar la temperatura de la pila de combustible y humidificadores.
- Activar o desactivar un valor de carga al dispositivo.
- Programar ensayos y configurar experimentos.
- Medida de tiempo y variables de salida de los ensayos.
- Monitorizar las alarmas de seguridad.
- Establecer límites de seguridad.
- Representación de gráficas.

El programa Fuel Cell permite representación de gráficas, pero en este trabajo se ha utilizado para obtener una visión práctica de los experimentos y la evolución de las variables observando el estado de los ensayos en el momento de realizarlos, obteniendo las gráficas con el software de cálculo matemático Matlab.

Las rutinas, que proporciona el programa Fuel Cell, garantizan una mejor exactitud en los experimentos, ya que fijan los valores requeridos automáticamente. El usuario sólo tiene que configurar el tipo de experimento que desea y garantizar el estado de temperaturas y caudales del experimento.

3.3.1 Rutinas del software.

- **Circuito abierto.** *Open circuit.*

Toma medidas del voltaje cuando se trabaja en circuito abierto, es una buena forma de ver hasta que voltaje llega el dispositivo para programar los siguientes ensayos.

- **Corriente constante.** *Constant current.*

Garantiza una intensidad constante a lo largo de un cierto periodo de tiempo, en el que se pueden medir otras variables como la tensión. Además, se pueden medir de manera creciente o decreciente, cambiando los valores de corriente automáticamente a lo largo de un tiempo y midiendo la variación de tensión.

- **Voltaje constante. *Constant Voltage.***

Garantiza un voltaje constante a lo largo de un cierto periodo de tiempo, en el que se puede medir otras variables como la corriente. Se puede medir de manera escalonada, dando valores crecientes o decrecientes.

- **Potencia constante. *Constant Power.***

Garantiza un valor de potencia constante a lo largo de un periodo de tiempo, en el que se puede medir otras variables como la corriente o el voltaje. Además, se puede medir de manera escalonada.

- **Exploración de corriente. *Scan Current.***

Efectúa un barrido de corriente para unos puntos definidos por el usuario.

- **Exploración de voltaje. *Scan Voltage.***

Realiza un barrido de tensión para un rango de puntos definidos por el usuario.

- **Control arbitrario. *Arbitrary Control.***

Da valores de control arbitrarios definidos según un archivo externo.

Para la toma de datos de las curvas de polarización se ha utilizado la rutina *Scan Voltaje*, se ha hecho una toma de datos escalonada decreciente desde un valor de voltaje próximo al del dispositivo en circuito abierto, y bajando hasta un valor de 0,2 V o 0,1 V, dependiendo de la concentración y el caudal de fluido, ya que valores por debajo de 0,1 V podrían degradar la membrana. Las características detalladas de los experimentos se analizan en el capítulo IV, Para más información acerca del software de la instalación se puede consultar la página web del fabricante [W8].

3.4 Equipos auxiliares.

Para el uso de la instalación son necesarios una serie de equipos auxiliares, que son conectados mediante cables a la estación de control y al ordenador.

3.4.1 Bomba peristáltica.

El combustible empleado en los experimento de laboratorio es en nuestro caso una disolución de etanol y agua. Al ser un fluido líquido ha sido necesario disponer de un equipo auxiliar, una bomba peristáltica, para inyectar el combustible a la célula. Las bombas peristálticas tienen una suave acción de bombeo, ideal para no dañar la membrana de la pila de combustible. Además, no necesita de un mantenimiento complicado, lo único que es necesario es cambiar los manguitos o tubos al cabo del tiempo. Tienen una

dosificación precisa y son reversibles, aunque en nuestros experimentos no ha hecho falta utilizar más de un sentido de giro. Al comienzo de los experimentos, es necesario establecer una calibración inicial para que la bomba inyecte el caudal requerido, todo esto se hace a través del ordenador.



Figura 3.8. Bomba peristáltica,

3.4.2 Tanque de gas inerte.

Para que la instalación funcione es necesario disponer de un tanque de gas inerte, en nuestro caso un tanque de nitrógeno, que se emplea como gas de purga. La presión con la que se aporta el gas es de 4 bares. La misión que tiene este equipo auxiliar es mantener la seguridad y el estado óptimo de la pila de combustible, ya que al desconectar la carga se produce *crossover*, que es un fenómeno que se analizarán más en profundidad en los próximos capítulos, pero básicamente consiste en que parte del combustible inyectado a la pila no ha reaccionado con el oxidante y traspasa la membrana. Esto puede dañar la membrana y por ello se utiliza este tanque de gas inerte o gas de purga.

3.3.3 Toma de aire.

El laboratorio de la universidad cuenta con toma general de oxígeno. Para nuestros experimentos se ha conectado un conducto desde la toma general a la estación de control, lo que garantiza un suministro de aire comprimido a una presión de 3,5 bares.

3.3.4 Depósitos, conductos y válvulas.

Se han usado también dos depósitos de 5 y 10 litros respectivamente, para almacenar la mezcla de etanol y agua suministrada a la entrada de la pila, y el agua destilada utilizada para hidratar la membrana cuando la instalación estaba sin funcionar. En este punto, se ve una clara ventaja de utilizar combustibles líquidos, a utilizar pilas como la pila de hidrógeno que requiere de depósitos de almacenamiento de alta presión y compresores, además de sensores de presión altamente precisos.

También ha sido necesario usar válvulas externas, tubos de goma y adaptadores para gestionar el paso del combustible.



Figura 3.9. Depósitos

CAPÍTULO IV

Campaña experimental.

El objetivo de este capítulo es detallar los experimentos que se han realizado en la caracterización experimental de la pila de combustible, las técnicas disponibles para realizar la caracterización y realizar un análisis de los resultados obtenidos.

4.1 Técnicas para obtener curvas de polarización.

En los experimentos electroquímicos las tres principales variables son el voltaje, la corriente y el tiempo. En una pila de combustible la corriente y el voltaje están íntimamente relacionados por lo que no se puede variar una independientemente de la otra. Si se decide controlar el voltaje la corriente queda fija, y asimismo, si se decide controlar la corriente el voltaje queda establecido. [2]. Debido a esto, existen dos maneras de obtener curvas de polarización:

- **Técnica galvanostática.**
La corriente del sistema es controlada por el usuario y se analiza el comportamiento del voltaje.
- **Técnica potencioestática.**
El voltaje del sistema es controlado por el usuario y se analiza el comportamiento de la corriente.

Como es fácil de intuir, en condiciones estacionarias, las dos técnicas dan los mismos resultados, es decir, si a un voltaje le corresponde cierto valor de corriente, en el caso opuesto a la corriente le corresponde el valor del voltaje.

En los experimentos de laboratorio de este trabajo de fin de grado se ha utilizado para hallar las curvas de polarización la técnica potencioestática.

4.2 Procedimiento experimental.

Los experimentos han consistido en evaluar el comportamiento de la pila de combustible, a través de las curvas de polarización y densidad de corriente, cambiando diferentes variables de entrada (input), y midiendo las variables de salida (output). Las variables que se han

analizado son la temperatura, la humedad relativa del cátodo, los caudales del cátodo y ánodo, y la concentración de la disolución etanol-agua.

Se ha decidido establecer unas condiciones de entrada de referencia, un **experimento de referencia**, e ir cambiando las distintas variables dejando fijas las otras para facilitar una mejor evaluación de los datos. La tabla 4.1 muestra los valores de cada variable en la condición de referencia establecida.

Experimento de referencia	
Caudal del cátodo (l/min)	1
Caudal del ánodo (cc/min)	10
Temperatura de la célula (°C)	80
Humedad relativa (%)	100
Concentración (mol/l)	1

Tabla 4.1. Condiciones de referencia.

Los valores analizados en los experimentos se pueden observar en la tabla 4.2

Resumen de los experimentos				
Caudal de cátodo (l/min)	0,5	1⁽¹⁾	1,5	2
Caudal del ánodo(cc/min)	5	10⁽¹⁾	15	20
Temperatura de la célula (°C)	60	80⁽¹⁾	90	
Humedad relativa (%)	25	50	75	100⁽¹⁾
Concentración (mol/l)	0,25	0,5	1⁽¹⁾	1,5 2

Tabla 4.2. Valores analizados en los experimentos. ⁽¹⁾Condiciones de referencia.

La humedad relativa no es un valor que el software, Fuel Cell, introduce automáticamente sino que se establece combinado la temperatura de la pila de combustible y la temperatura del cátodo. Los valores de temperatura utilizados para establecer la humedad relativa se muestran en la tabla 4.3.

Humedad relativa (%)	Temperatura de la célula (°C)	Temperatura del cátodo (°C)
25	80	49
50	80	64,1
75	80	73,5
100	80	80

Tabla 4.3. Temperaturas establecidas para la humedad relativa.

Las curvas de polarización se han hecho con la rutina *Scan Voltaje*, descrita en el apartado referido a las rutinas del software. El voltaje inicial de las curvas de polarización ha sido el máximo al que llegaba la pila en circuito abierto, es decir, sin carga aplicada y se ha ido disminuyendo 0,05 voltios, por punto, hasta llegar a un potencial de 0,2 voltios en algunos experimentos y 0,1 voltios en los restantes. Al principio, en los primeros experimentos se ha bajado hasta 0,2 voltios para ver el comportamiento de la membrana y para no dañarla, ya que a bajos voltajes la densidad de corriente es elevada y puede provocar degradación.

Sin embargo, se ha observado que todavía podía bajarse el voltaje hasta un valor de 0,1 voltios, dado que la densidad de corriente no es tan elevada como con otros combustibles. Para garantizar la fiabilidad en las curvas de polarización es necesario que la medición se haga en **condiciones estacionarias**, para ello se ha esperado entre 260 y 300 segundos por punto de medición. La mayoría de las curvas tienen un voltaje inicial en circuito abierto entre 0,6 y 0,65 voltios. Por lo tanto, teniendo en cuenta el tiempo por punto y el rango de puntos que toma la curva, un experimento puede durar entre 2600 y 3000 segundos, es decir, cada curva de polarización emplea en torno a 45 minutos de tiempo.

Variable	Valor
Voltaje inicial (V)	0.6-0,65
Voltaje final (V)	0,1-0,2
Tiempo por punto	300
Números de puntos	8-10
Tiempo total experimento (seg)	2600-3000

Tabla 4.4. Resumen de la rutina *Scan Voltaje* en un experimento general.

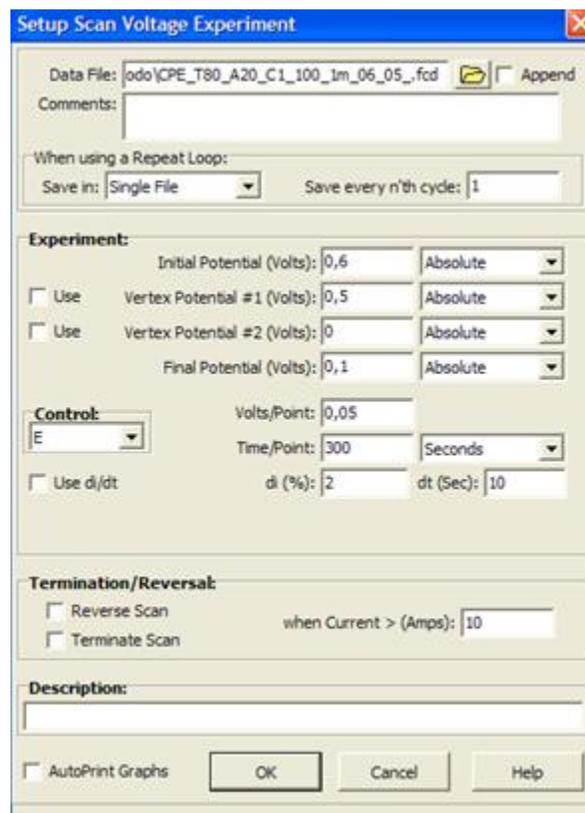


Figura 4.5. Ventana *Setup Scan Voltage Experiment*.

4.3 Gestión de los experimentos.

Otro punto a tener en cuenta, debido a los múltiples experimentos, y a las distintas variables que se modifican en cada uno, es la organización. Es aconsejable utilizar una nomenclatura propia para gestionar de manera eficiente los datos obtenidos. En estos experimentos para este trabajo de fin de grado, se ha usado la nomenclatura propia que se define a continuación.

CP_a_Tb_HRc_Ad_Ce_fM

Letras	Significado
CP	Curva de polarización
T	Temperatura de la pila de combustible
HR	Humedad relativa
A	Caudal del ánodo
C	Caudal del cátodo
M	Concentración

Tabla 4.5 Nomenclatura utilizada en la gestión de los experimentos, valores fijos.

Letras	Significado
a	Combustible
b	Valor temperatura de la pila de combustible(°C)
c	Valor humedad relativa (%)
d	Valor caudal del ánodo(cc/min)
e	Valor caudal del cátodo(l/min)
f	Valor Concentración(mol/l)

Tabla 4.6 Nomenclatura utilizada en la gestión de los experimentos, valores variables.

Las letras de la tabla 4.6, establecen los valores variables, y pueden tomarlos entre los distintos posibles, que se muestran en la tabla 4.2. El combustible en los experimentos utilizados para este trabajo de fin de grado es etanol (E) pero también se han hecho pruebas con la membrana utilizando metanol (M). De esta forma, como ejemplo, el experimento de referencia utiliza la siguiente codificación.

CP_E_T80_HR100_A10_C1_1M

Además, organizar de manera eficiente los experimentos, puede ayudar a futuros compañeros en sus investigaciones, facilitando el uso de los datos obtenidos en los experimentos realizados durante la elaboración de este trabajo de fin de grado.

4.4 Características del combustible empleado en los experimentos.

Para realizar la caracterización experimental de la pila de combustible disponible en el laboratorio, se ha utilizado como combustible, en este trabajo de fin de grado, etanol. En concreto una disolución de etanol y agua que dependiendo del experimento se ha variado la concentración. Además, se han realizado pruebas con otro combustible, metanol, para ver el comportamiento de la membrana antes de realizar los experimentos con etanol.

Dentro del etanol, existen diferentes productos comercializados. En un primer intento se ha utilizado alcohol de 96° con cloruro de benzalconio sanitario.

Composición centesimal alcohol de 96°	
Cloruro de benzalconio (g)	0,1
Etanol 96° (ml)	100
Características del lote	
Proveedor	Laboratorio betamadrileño
Formato del frasco (ml)	1000

Tabla 4.7. Composición centesimal alcohol de 96°. [W9]

Este tipo de combustible ha dado problemas en la membrana, obstruyendo los catalizadores debido al compuesto cloruro de benzalconio.

Por lo tanto, se ha decidido utilizar un formato de etanol más puro, para evitar problemas en la membrana. Se ha probado con dos tipos de etanol.



Figura 4.6. Alcohol de 96°(A). Etanol absoluto PRS (B).Etanol absoluto cosmético (C).

Etanol absoluto PRS.

Características del producto	
Riqueza	99,5%
Densidad a 20/4	0,789 - 0,790
Peso Molar (g/mol)	46,07
Acidez	0,002 meq/g
Alcalinidad	0,001 meq/g
Carbonilos en (CH ₃ CHO)	0,01%
Acetona (C.G.)	0,005%
2- Propanol (C.G.)	0,05%
Metanol(C.G.)	0,05%
Agua(0,5 %
Cu	0,00002 %
Fe	0,00005 %
Ni	0,00002 %
Pb	0,00002 %

Tabla 4.8. Características etanol absoluto PRS

Etanol absoluto cosmético.

Características del producto	
Grado alcohólico	99.5-99.7%
Densidad a 20°C g/cc	0.791-0.792
Peso Molar(g/mol)	46,07
Agua	< 0.2 % v/v
Metanol (mg/l)	inf a 15
Alcoholes superiores mg/l	inf 5
Benceno (mg/l)	inf 2
Aldehidos (mg/l)	inf 10
Total Impurezas volátiles mg/l	inf 300
Furfural mg/l	inf 2
Acidez mg/l ac acético	inf 30

Tabla 4.9. Características etanol absoluto cosmético

Al utilizar los dos productos, se ha comprobado que el comportamiento de la pila de combustible es similar en ambos casos, por lo tanto se ha escogido el combustible más económico que corresponde al etanol absoluto cosmético.

Para obtener más información a cerca de estos combustibles se puede visitar la página web del proveedor. [W10]

4.5 Análisis de los resultados.

Las gráficas utilizadas para el análisis de los experimentos han sido elegidas entre todos los experimentos que se muestran en el anexo A y se han escogido en cada apartado las más representativas para explicar cada variable.

Otro punto a tener en cuenta, es que los resultados obtenidos no son extrapolables a un proceso industrial, debido a que las condiciones de operación son muy distintas a las utilizadas en los experimentos, pero sí que se puede utilizar los datos obtenidos para ver las tendencias y características de cada tipo de variable.

Por otro lado, el comportamiento de la pila de combustible en el interior de los canales no es homogéneo, debido a que el combustible se va consumiendo a medida que atraviesa el canal. Por lo tanto, el software Fuel Cell al tomar mediciones, utiliza un promedio de los distintos valores a lo largo del recorrido del combustible por los canales. Un método muy utilizado en estas mediciones para evitar el problema, es utilizar células segmentadas, citadas en el capítulo I, obtener los valores en cada región segmentada y aplicar posteriormente un método de análisis estadístico. [20]

4.5.1 Efecto de la temperatura.

Para analizar el comportamiento de la pila de combustible al utilizar distintas temperaturas se han hecho experimentos a 60°C, 80°C y 90°C. La figura 4.7 muestra las curvas de polarización realizadas y la figura 4.8 representa las curvas de potencia. Todos estos experimentos se han realizado manteniendo fijo el caudal del ánodo (10 cc/min), cátodo (1 l/min), concentración (1M) y humedad relativa del cátodo (100%) y variando en cada caso la temperatura.

Como se puede observar en la figura 4.7, un aumento de la temperatura dejando las demás variables fijas, provoca un aumento de la densidad de corriente generada, es decir, la pila genera mayor energía eléctrica. La temperatura influye directamente en la activación de las reacciones electroquímicas, a medida que aumente la temperatura más fácil es que se produzca las reacciones y con esto menor serán las pérdidas de activación que corresponden con la primera región de las curvas de polarización, como se ha citado en el capítulo I. Si se observa la primera región de las curvas representadas en la figura 4.7, que corresponde con las pérdidas de activación, se puede apreciar que la pendiente de las curvas es más suave a medida que aumenta la temperatura, ya que al aumentar la temperatura se disminuye la barrera de activación para que tenga lugar las reacciones. Por lo tanto la curva de 60°C tiene mayor caída en el primer tramo comparada con la de 80 y 90 °C que tienen una caída menos brusca.

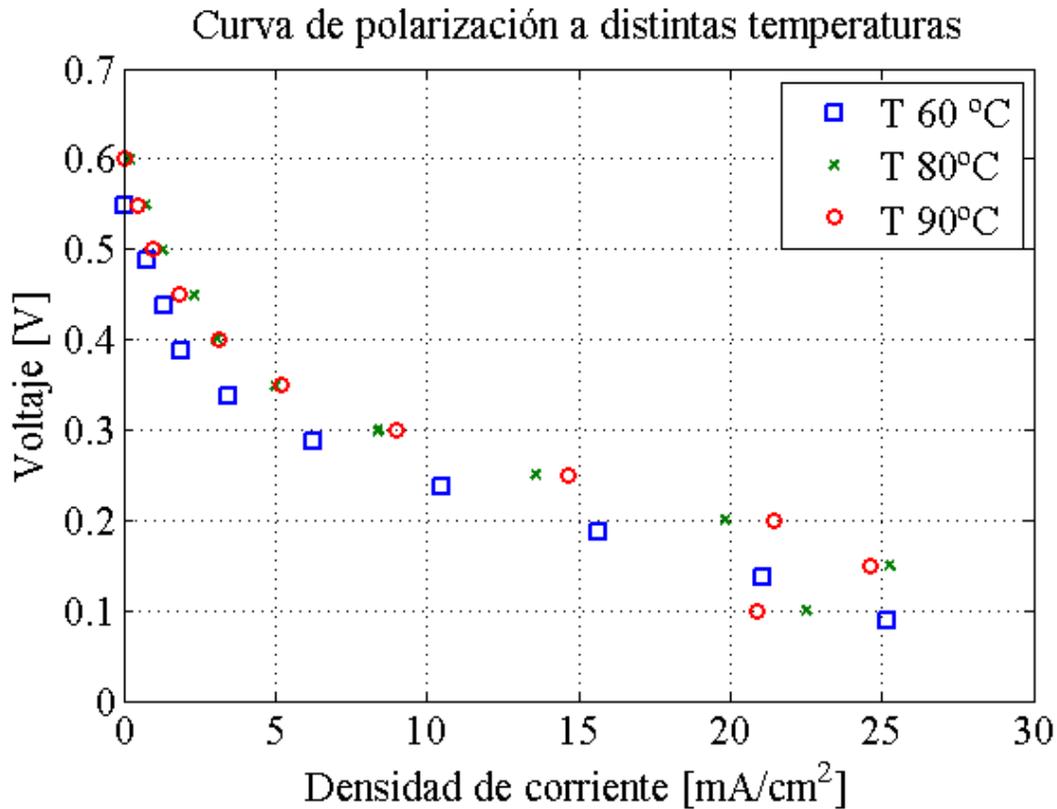


Figura 4.7. Curvas de polarización a distintas temperaturas.

Un dato a tener en cuenta es la temperatura de ebullición del combustible utilizado en la realización de los experimentos, en el caso del etanol es de 78°C. Como se utiliza una disolución etanol-agua, temperaturas cercanas a 100°C, al ser una disolución acuosa podría no seguir la línea de tendencia de las curvas de polarización descritas, ya que a esas temperaturas es probable que aparezca una mezcla multifásica del combustible en la que parte se evapore, y esto de lugar a un aumento de las pérdidas, empeorando el rendimiento de la pila.

La figura 4.8 muestra las curvas de potencia a 60°C, 80°C y 90°C. En las tres curvas se puede ver que una vez alcanzados el valor máximo de potencia decaen. A medida que se aumenta la temperatura se incrementa el valor máximo de potencia alcanzado.

Tanto la figura 4.7 como la figura 4.8 se obtienen con los mismos tiempos de medida, se puede observar que el último punto, que corresponde con un potencial de 0,1V, de los experimentos de 80°C y 90°C, no sigue la tendencia de la curva. Esto se debe a que para ese voltaje es posible que se haya producido una mezcla multifásica formando alguna burbuja, lo que se traduce en un caída de densidad de corriente.

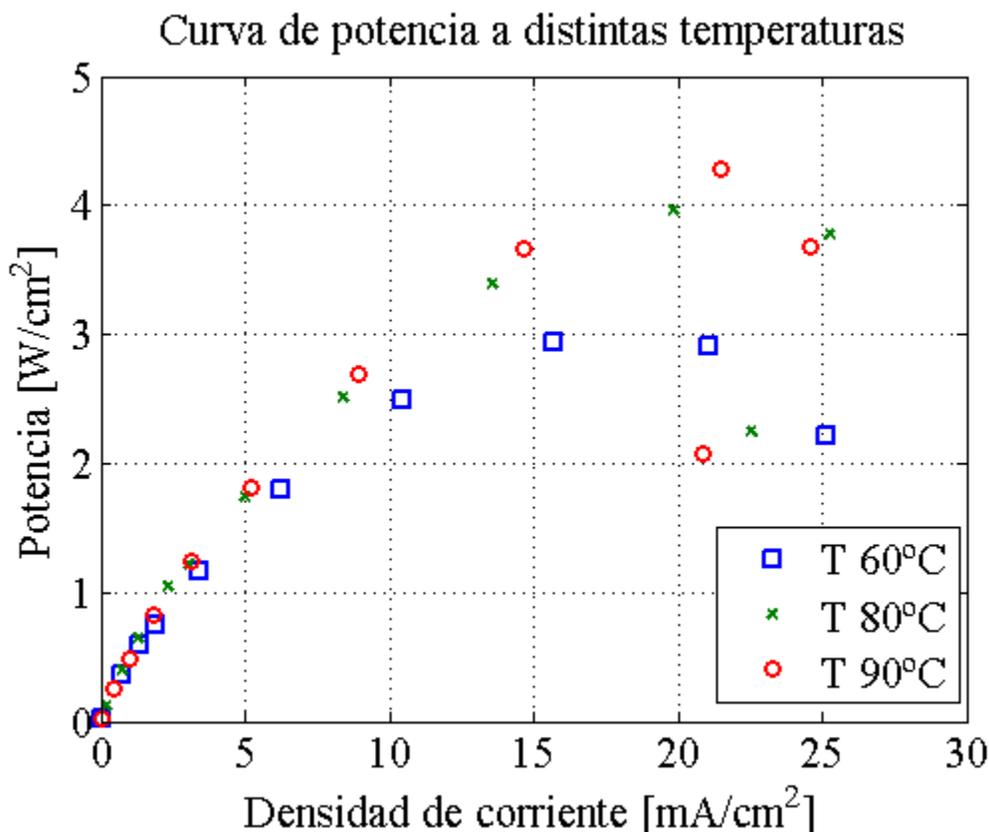


Figura 4.8. Curvas de potencias a distintas temperaturas.

4.5.2. Efecto de la concentración.

La concentración de etanol en agua es una variable importante que influye en la electroquímica de la pila de combustible. En los experimentos realizados se han utilizado concentraciones de 0,25M, 0,5M, 1M, 1,5M y 2 M. Para analizar la influencia del cambio de la concentración, se han dejado fijas las demás variables modificando la concentración. Las variables fijas corresponden con las condiciones de referencia, caudal del cátodo (1 l/min), temperatura (80°C) y humedad relativa del cátodo (100%).

La figura 4.9 muestra las curvas de polarización que se han realizado a distintas concentraciones y la figura 4.10 representa las curvas de potencia a distintas concentraciones.

Teóricamente, comparando con otras investigaciones en las que se ha utilizado metanol un aumento de la concentración en la capa catalítica produce menos pérdidas de transporte y aumenta la producción de densidad de corriente. [19].

En las curvas de polarización realizadas en el laboratorio con etanol, se puede ver que desde 0,25M hasta 1M el comportamiento de la pila va mejorando con el incremento de la concentración.

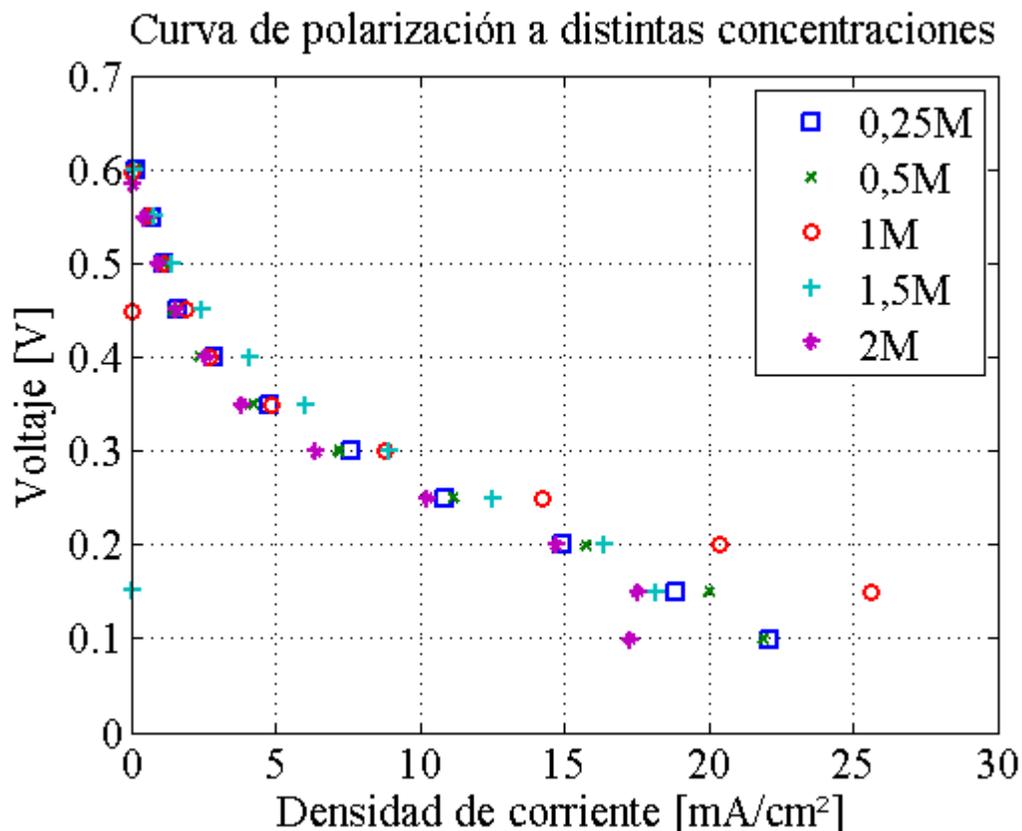


Figura 4.9. Curva de polarización a distintas concentraciones.

Para concentraciones superiores a 1M, las curvas de polarización comienzan a alcanzar densidades de corriente menores, las curvas caen antes que en el experimento de concentración 1M. Aparentemente, 1M se puede establecer como un valor límite a partir del cual las curvas de polarización no mejoran su comportamiento.

La justificación de este comportamiento es el efecto *crossover*. Al aumentar la concentración de etanol, aumenta el *crossover* que se traduce en pérdidas de activación que son características a bajas densidades de corriente. A estas concentraciones existen moléculas de etanol que no reaccionan en el ánodo y son arrastradas hasta el cátodo dónde reaccionan sin poder transformar este proceso en corriente eléctrica. Por lo tanto, se forma en el cátodo una intensidad parásita que disminuye las prestaciones del sistema al no ser aprovechada. En las curvas de polarización, se traduce en caídas más pronunciadas en la primera región, cruces entre las curvas y caídas más tempranas en la tercera región.

En la figura 4.10, que muestra las curvas de potencia, se observa el mismo comportamiento que en las curvas de polarización, como se puede ver la curva de concentración 1M obtiene el valor de potencia más elevado, mientras que al aumentar la concentración a partir de 1M las curvas de potencia obtienen valores de potencia menores y caen antes, hacia valores de densidad de corriente más bajos.

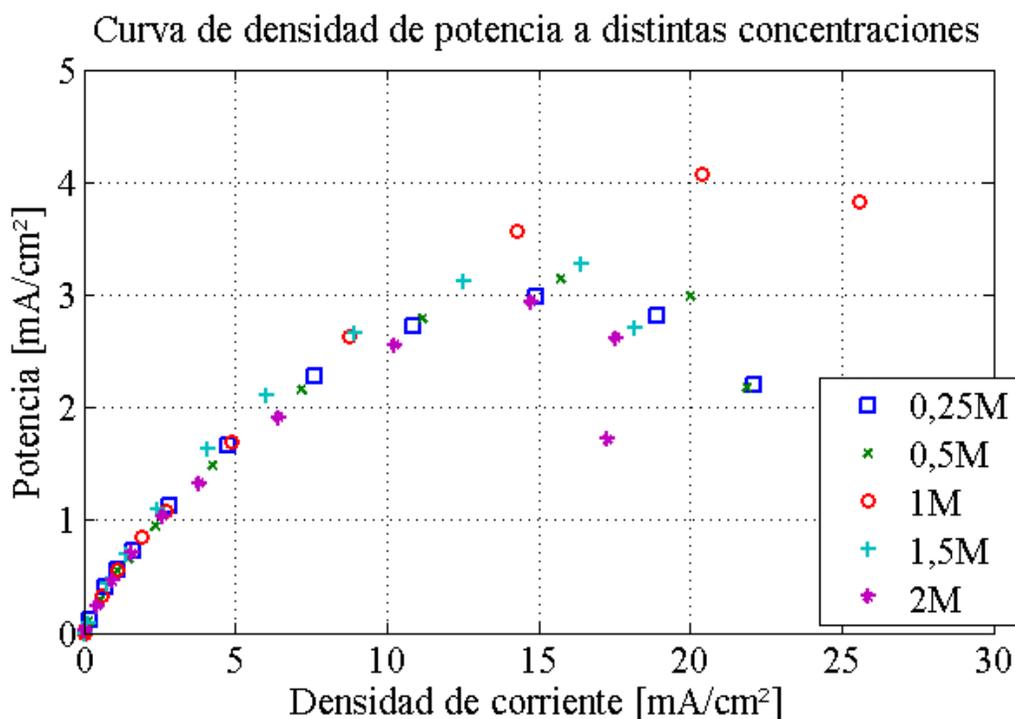


Figura 4.10. Curva de densidad potencia a distintas concentraciones.

4.5.3. Efecto de la humedad relativa del cátodo.

Otra de las variables que es fundamental para conocer el comportamiento de la pila de combustible, es la humedad relativa. La humedad relativa no es un parámetro que se introduce directamente en el programa Fuel Cell, sino que se consigue con la relación entre la temperatura de pila y la temperatura del cátodo, los valores de temperaturas utilizados para obtener estos porcentajes de humedad relativa se detallan en los apartados anteriores. La figura 4.11 muestra las curvas de polarización a distintas humedades relativas manteniendo constante las demás variables, caudal del ánodo (10cc/min), caudal del cátodo (1 l/min), concentración (1M).

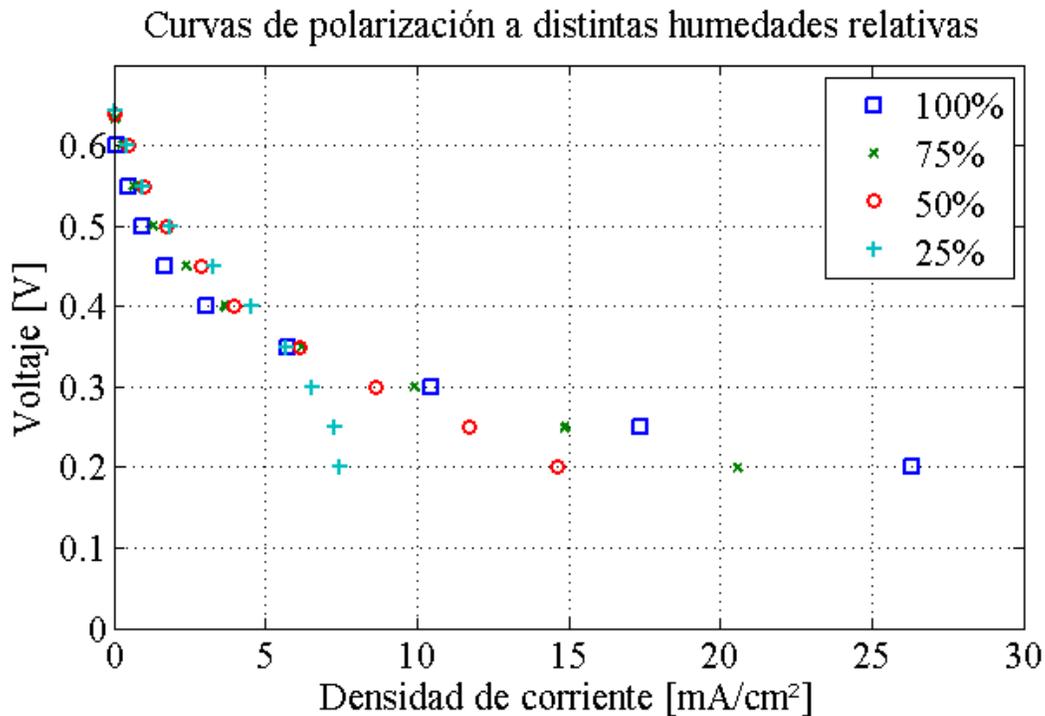


Figura 4.11. Curvas de polarización a distintas humedades relativas.

La clave para entender este concepto, es que el electrolito necesita tener humedad suficiente para que su resistividad sea apropiada, ya que si no tiene suficiente humedad, la resistividad aumenta y se traduce en pérdidas óhmicas que corresponden con la segunda región de la curva.

Como se puede observar en los experimentos realizados, a medida que aumenta la humedad relativa las curvas de polarización se desplazan más hacia la derecha obteniendo densidades de corriente más elevadas. Por lo tanto, podemos concluir que la membrana trabaja mejor cuanto mayor humedad relativa posee el sistema.

Según [21], en una pila de combustible de membrana de intercambio de protones, la membrana actúa tanto como separador y como un electrolito, siendo la conductividad de la membrana altamente dependiente de su hidratación. Durante el funcionamiento, debido al efecto electro-ósmosis de las moléculas de agua, que se mueven desde el ánodo hasta el cátodo, se produce deshidratación de la membrana.

Por este motivo, un tratamiento bueno para mejorar la hidratación de la membrana, que se ha hecho a lo largo de todos los experimentos, es recircular agua destilada a través de la pila, en los tiempos en los que no se está realizando ninguna medición, o el sistema está parado. También es necesario tener en cuenta que un exceso de hidratación puede inundar la membrana, perdiendo la porosidad necesaria para su uso, por esta razón la recirculación de agua destilada se ha hecho con bajos caudales. Además es importante el estudio de la

humedad relativa en el cátodo, porque la humedad más desfavorable entre el ánodo y cátodo es la que condiciona al sistema, y en nuestro caso el ánodo es un líquido, es decir, tiene una humedad del 100%.

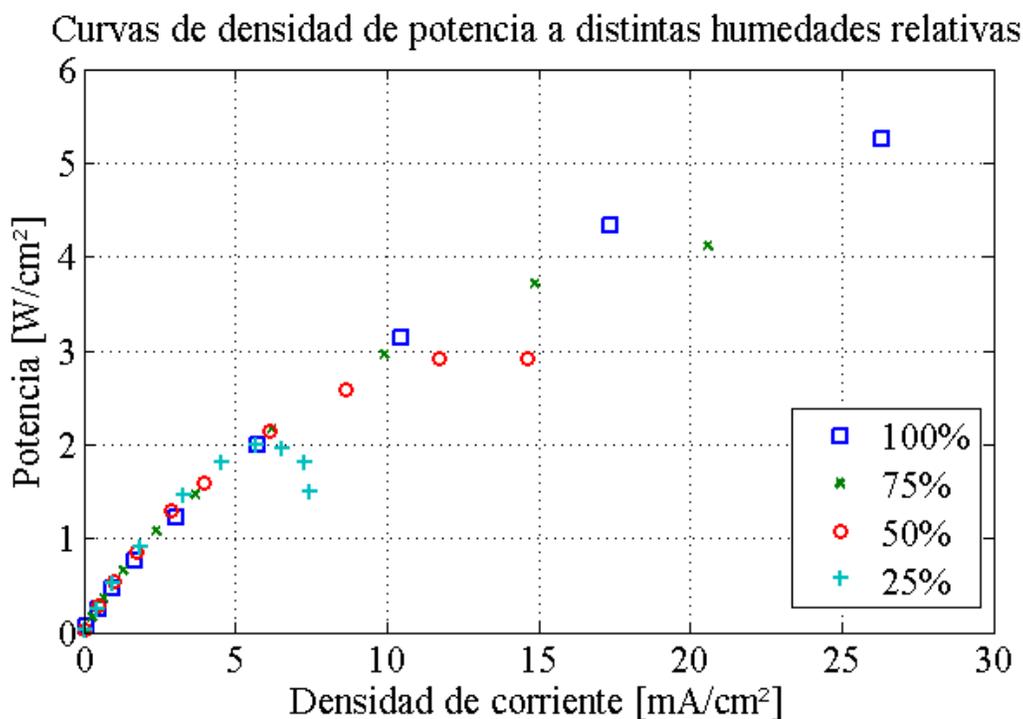


Figura 4.12. Curvas de potencia a distintas humedades relativas.

La figura 4.12 muestra las curvas de potencia a distintas humedades relativas, y como era de esperar tras analizar las curvas de polarización, cuanto mayor es la humedad relativa del sistema la curvas de potencia se desplazan hacia densidades de corriente mayores y potencias más elevadas.

4.5.4. Efecto del caudal del cátodo.

Un estudio importante en la caracterización de la pila de combustible es analizar cómo influye la variación del caudal del cátodo. La figura 4.13 muestra las curvas de polarización con distintos caudales del cátodo. Las demás variables se han dejado fijas, temperatura (80°C), caudal del ánodo (10 cc/min), humedad relativa del cátodo (100%) y concentración (1M).

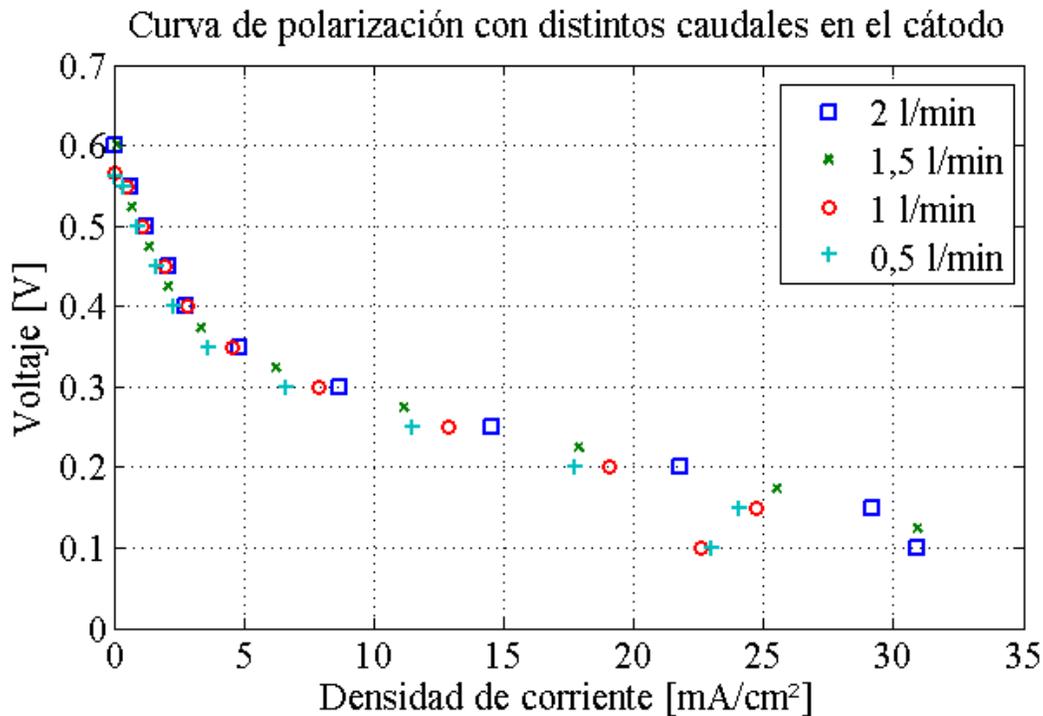


Figura 4.13. Curvas de polarización a distintos caudales del cátodo

Como se ha visto en el capítulo I, en las curvas de polarización se pueden distinguir tres regiones. La diferencia más significativa entre las curvas analizadas a distintos caudales del cátodo, se observa en la tercera región que corresponde con las pérdidas asociadas al transporte de masa. En todas las curvas llega un punto, aproximadamente para un voltaje de 0,2 V, en el que cambia de manera más significativa la pendiente. Para justificar este comportamiento, es necesario entender el concepto de intensidad límite de corriente. Es el punto en el cuál la pila no es capaz de producir más densidad de corriente por falta de combustible. En el momento en que el aporte de combustible no es el suficiente para reaccionar con todo el oxidante suministrado, se produce una caída que se ve reflejada en esta región. En general en los experimentos realizados, cuanto mayor es el aporte de oxígeno mejor funcionamiento tiene la célula. La unidad de control del laboratorio, proporciona un aporte de oxidante a una presión un poco superior a la presión ambiente, si se pudiera aumentar la presión con la que se suministra, se podría introducir mayor cantidad de oxígeno y mejorar las actuaciones de la pila de combustible.

La figura 4.14 muestra las curvas de densidad potencia a distintos caudales en el cátodo obtenidas en los experimentos realizados en el laboratorio.

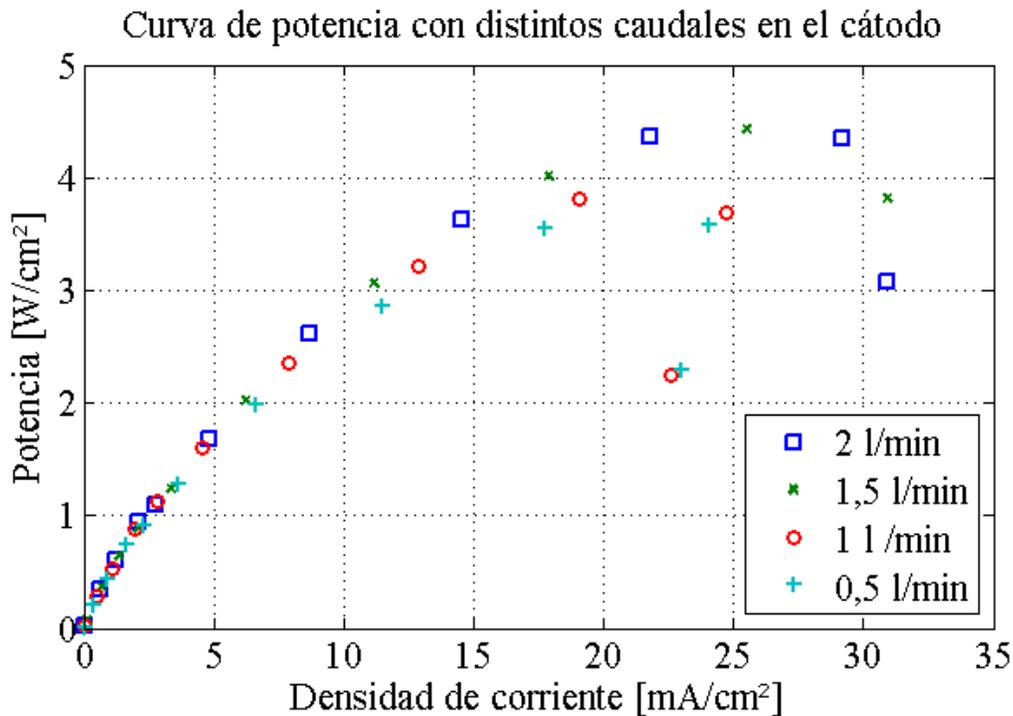


Figura 4.14. Curvas de potencia a distintos caudales del cátodo

Como se puede apreciar, del mismo modo que en las curvas de polarización las curvas de potencia comienzan con valores aproximadamente iguales, y al llegar a un valor aproximado, de densidad de corriente de 17 mA/cm², se produce un cambio de pendiente. A medida que se aumenta el caudal del cátodo se observa que se alcanzan mayores densidades de corriente y potencia.

4.5.5. Efecto del caudal del ánodo.

El efecto de la variación del ánodo se ha analizado variando este entre valores de 5 cc/min, 10 cc/min, 15cc/min y 20 cc/min y manteniendo las demás variables fijas, temperatura (80°C), caudal del cátodo (1 l/min), humedad relativa del cátodo (100%) y concentración (1M). La figura 4.15 representa las curvas de polarización realizadas y la figura 4.16 muestra las curvas de potencia, en estas condiciones.

A medida que aumenta el caudal desde 5cc/min hasta 10 cc/min, la densidad de corriente alcanzada crece, pero una vez llegados a 15 cc/min y 20 cc/min, la densidad de corriente obtenida no da valores superiores que a los obtenidos con 10 cc/min.

El concepto clave para entender este comportamiento, es que a medida que se aumenta el caudal del ánodo a partir de 10 cc/min, falta oxidante con el que reaccionar. El aporte de oxígeno en el cátodo no es capaz de hacer reaccionar a todo el combustible inyectado. Para

mejorar este punto sería conveniente inyectar el oxidante a una presión superior para poder reaccionar más moléculas con el combustible.

Curva de polarización con distintos caudales en el ánodo

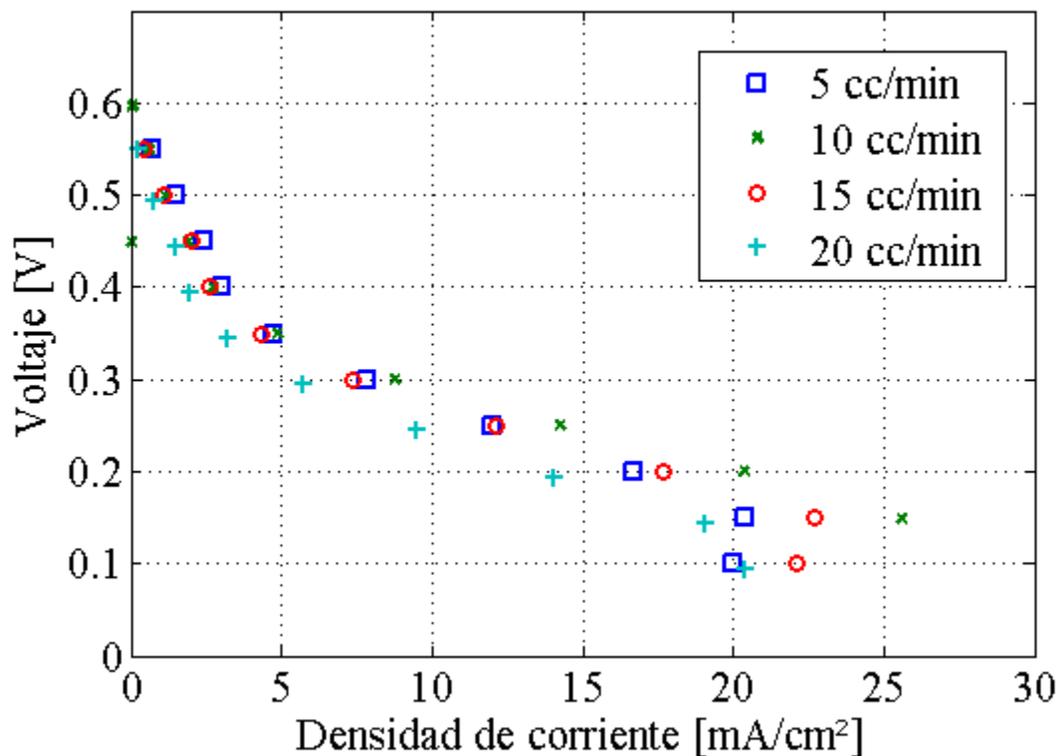


Figura 4.15. Curvas de polarización con distintos caudales en el ánodo.

Esto se traduce en una caída en la tercera región de la curva, asociada a las pérdidas de transporte de masa. Como se puede ver en la figura 4.15, las curvas de 15 cc/min y 20 cc/min caen más bruscamente en esta región, que la curva de 10 cc/min.

Otro aspecto que se aprecia muy bien en estas curvas de polarización es las pérdidas de activación en la primera región que hace referencia al *crossover*. A medida que aumenta el caudal de ánodo las pendientes son más negativas en esta zona, además se puede ver, en la segunda región, como las curvas de 10cc/min y 15cc/min se recuperan hacia densidades de corrientes más elevadas cruzándose con la curva de 5 cc/min.

Las curvas de potencia representadas en la figura 4.16, muestran como la curva de 10 cc/min toma el valor de potencia más elevado y las demás curvas muestran el mismo comportamiento que en las curvas de polarización. De 5 cc/min a 10 cc/min la densidad de corriente aumenta y al llegar a valores superiores a 10 cc/min las densidades de corriente y potencia son menores por lo que caen antes a valores de potencia más bajos.

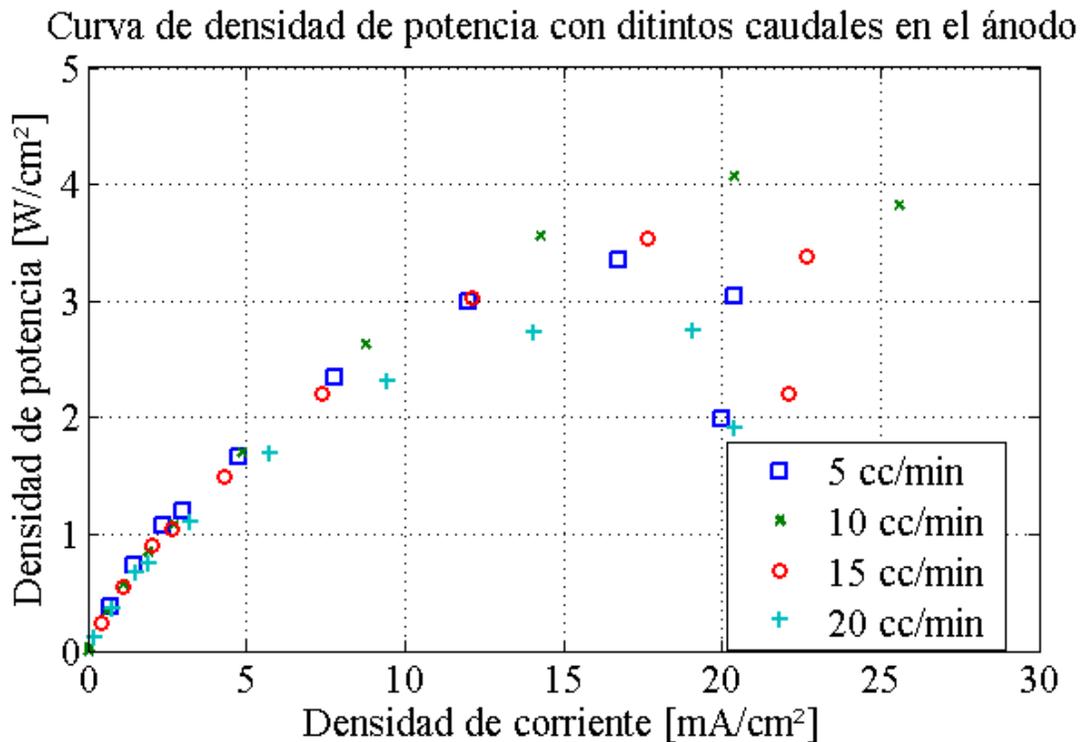


Figura 4.16. Curva de potencia con distintos valores en el ánodo

4.6 Degradación de la membrana.

Se ha utilizado el experimento estándar, explicado en el apartado 4.2, para explicar el fenómeno de degradación de la membrana. Las membranas poliméricas trabajan muy bien si no se altera de manera constante sus condiciones de voltaje y densidad de corriente, pero al realizar curvas de polarización se varía constantemente estas condiciones, por lo que la membrana, que es altamente sensible a estos cambios, comienza a degradarse con el tiempo. En la figura 5.1 y figura 5.2, se muestra las curvas de polarización y de potencia del mismo experimento, ordenadas de mayor a menor dependiendo de la fecha con la que se efectuaron. La instalación ha estado funcionando cuatro horas al día, cinco días a la semana, desde el mes de marzo hasta el mes de mayo.

Como se puede observar, las curvas que se hicieron al inicio de la campaña experimental muestran un mejor comportamiento de la pila de combustible, que las que se tomaron al final de la misma, obteniendo mejores densidades de corriente.

Curvas de polarización. Repetibilidad del experimento estándar

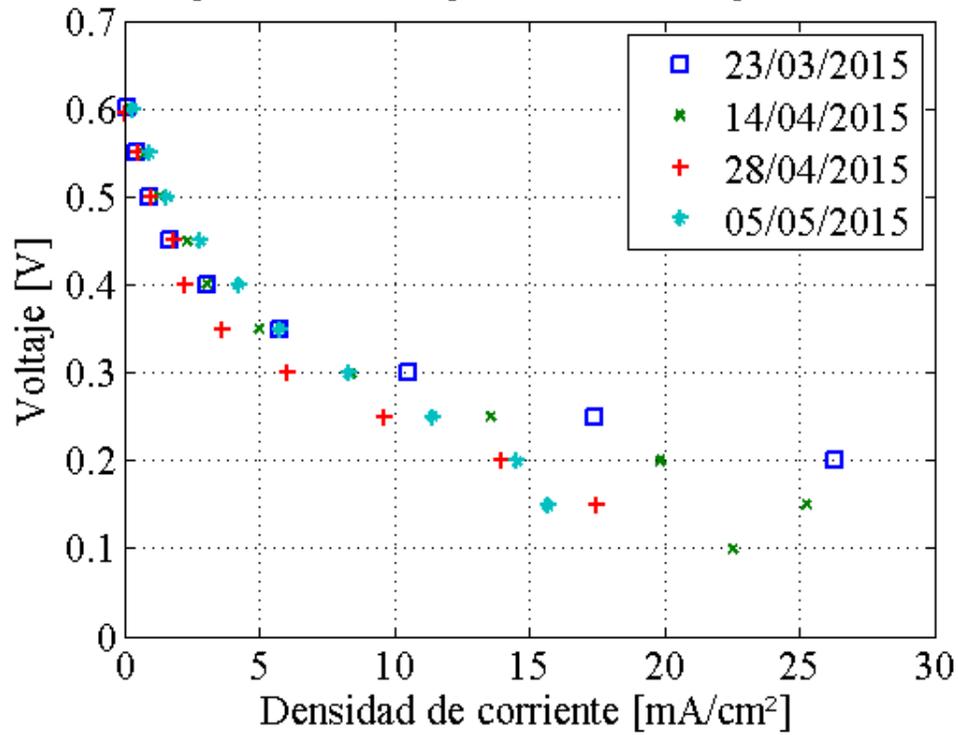


Figura 5.1 Repetibilidad de las curvas de polarización del experimento estándar.

Curvas de potencia. Repetibilidad del experimento estándar

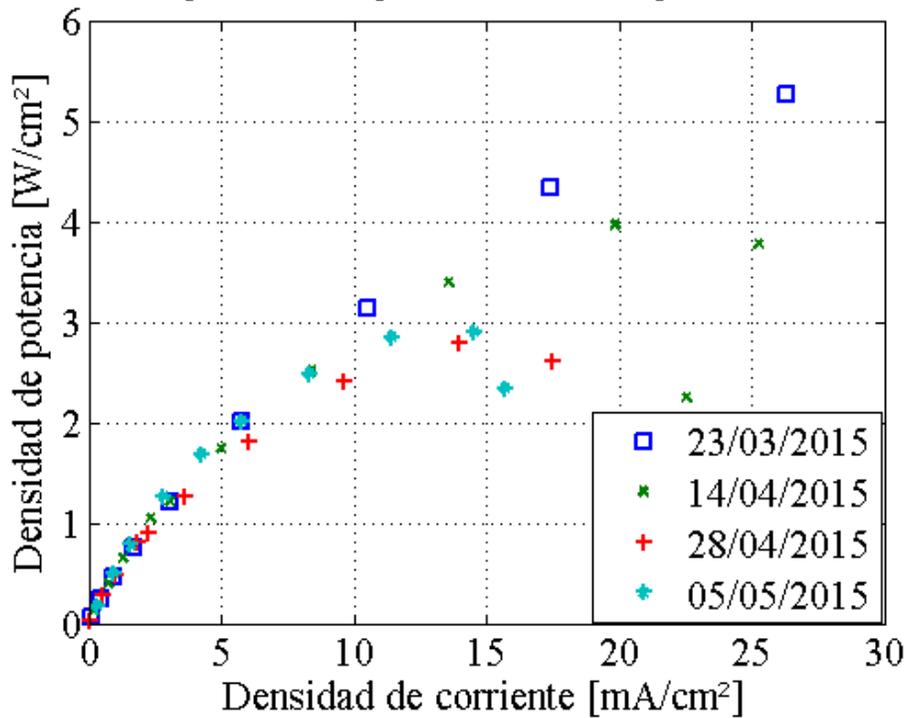


Figura 5.2. Repetibilidad de las curvas de potencia del experimento estándar

Por este motivo, debido a la sensibilidad de las membranas con el cambio de condiciones de operación, para caracterizar una pila de combustible de manera idónea, cada curva de polarización se debería realizar con una membrana distinta para garantizar que no se ha degradado en el experimento. Las razones fundamentales por lo que en muchas investigaciones no se hacen de esta manera, es porque, aún así, se obtienen buenos resultados del comportamiento de la pila de combustible y que debido al precio de la membrana y a la multitud de experimentos que se realizan, no saldría rentable.

La presencia de líquidos puede acelerar el proceso de sinterización de las partículas del catalizador y las disoluciones de alcohol, son agresivas para el electrolito polimérico. Por lo tanto, una operación a largo plazo daña la membrana. Además, la degradación del rendimiento de la pilas de combustible de alcohol directo, es gradual, y el grado es dependiente del tiempo. [22]

Según [23], tras 60 horas de ensayos se pierde un 15% de densidad de potencia de manera irrecuperable, principalmente se debe a que los catalizadores sufren cambios de composición, debido a la corrosión y envenenamiento por la adsorción de impurezas, traduciéndose en cambios en sus propiedades hidrófobas e hidrófilas.[24]

La suma de estos factores hace que la durabilidad de los catalizadores sea el principal obstáculo para desarrollar pilas de combustible de intercambio protónico poliméricas, con una vida útil aceptable.

CAPÍTULO V

Conclusiones y trabajos futuros

En este trabajo de fin de grado se han obtenido los primeros datos correspondientes al ensayo de una pila de combustible de etanol directo en esta Universidad. Para efectuar la caracterización de la pila de combustible se han variado distintas variables de entrada a la pila, y se han analizado las variables de salida. Tras obtener los resultados experimentales, se han representado las curvas de polarización y de potencia, que permiten sacar una serie de conclusiones.

En primer lugar, los resultados experimentales muestran que la pila de combustible funciona mejor cuanto mayor es la temperatura de operación, sin llegar nunca a sobrepasar temperaturas cercanas a los 90 °C, a partir de la cual la disolución acuosa de etanol se acerca a la ebullición y pueden aparecer flujos multifásicos en los canales de alimentación, con abundante presencia de burbujas.

El efecto de los caudales, a priori, garantiza que cuanto mayor caudal se introduce mayor densidad de corriente se produce, pero como se ha visto en estos experimentos, solo es así si el oxidante es capaz de reaccionar con todo el combustible del ánodo. De lo contrario, llega un punto en el que por mucho que se aumente el caudal de la mezcla de etanol y agua, esta no tiene suficiente oxidante con el que reaccionar y ya no aumenta la densidad de corriente. Un paso importante para mejorar este punto sería utilizar condiciones de presión más elevadas en el cátodo.

En el estudio de la humedad relativa del cátodo se ha confirmado que cuanto mayor es la humedad relativa mejor comportamiento tiene la pila de combustible. Se puede asegurar, por tanto, que el punto óptimo de humedad relativa en el cátodo es el 100%. Cabe destacar que la diferencia entre una humedad relativa del 60% y el 100% en el cátodo es muy significativa. Por este motivo, se debe garantizar siempre el punto óptimo de humedad relativa para una buena caracterización de las actuaciones de la pila. En el caso de la concentración, lo más llamativo es el efecto del *crossover*, que aumenta notablemente para concentraciones de etanol por encima de 1M. A partir de este punto, la gran cantidad de moléculas de etanol atraviesan la membrana sin reaccionar hacen que se degrade sustancialmente el rendimiento de la pila.

En segundo lugar, analizando los tiempos de preparación para los experimentos de la pila de combustible, se ha visto que la hidratación del dispositivo es esencial para mejorar la conductividad de la membrana. Por lo que es aconsejable mantener hidratada la pila en aquellos intervalos en que el sistema está parado.

Otro punto a tener en cuenta es el aislamiento térmico de la celda. Sería aconsejable para trabajos futuros garantizar de manera precisa la temperatura de la celda mediante un buen material aislante. Por otro lado, la degradación de la membrana es un parámetro muy importante, por lo que sería bueno realizar los experimentos lo más seguidos posibles para evitar efectos de no repetibilidad. Además, es importante garantizar condiciones estacionarias en los experimentos. En relación a este último punto, cabe resaltar que son experimentos que requieren mucho tiempo de ejecución, por lo que un plan bien organizado para realizar este tipo de trabajos puede resultar de gran ayuda; incluso una buena organización de los experimentos puede disminuir el tiempo de uso de la instalación, lo que puede disminuir la degradación de la membrana.

En último lugar, el etanol es un combustible que, como se ha explicado a lo largo del trabajo, dependiendo de la rapidez de la reacción puede dar lugar a diferentes compuestos, lo que haría interesante un análisis de los productos de salida con el objetivo de disponer de datos experimentales adicionales para validar futuros modelos matemáticos para pilas de combustible de etanol directo.

Repetibilidad de los ensayos

A lo largo de toda la campaña experimental se han realizado numerosos ensayos y experimentos para caracterizar la pila de combustible. La repetibilidad de los experimentos es fundamental para comprobar que estos ensayos se han hecho correctamente. En muchas ocasiones, la comparación entre los resultados de unos experimentos y otros ha permitido descartar aquellos que no estaban bien ejecutados. Las gráficas que se muestran a continuación muestran la repetibilidad de los experimentos realizados. Es importante tener en cuenta la degradación de la membrana como se ha justificado en el capítulo IV, ya que dicha degradación afecta a los datos obtenidos dependiendo de la fecha en la que se realizaron los experimentos.

En las representaciones de las curvas de polarización y de potencia presentadas en este anexo se ha utilizado el mismo símbolo para representar experimentos realizados con las mismas condiciones de operación, mientras que se han usado distintos colores para diferenciar, dentro de los experimentos similares, los realizados en fechas distintas. En la leyenda de cada gráfica se muestra el símbolo utilizado.

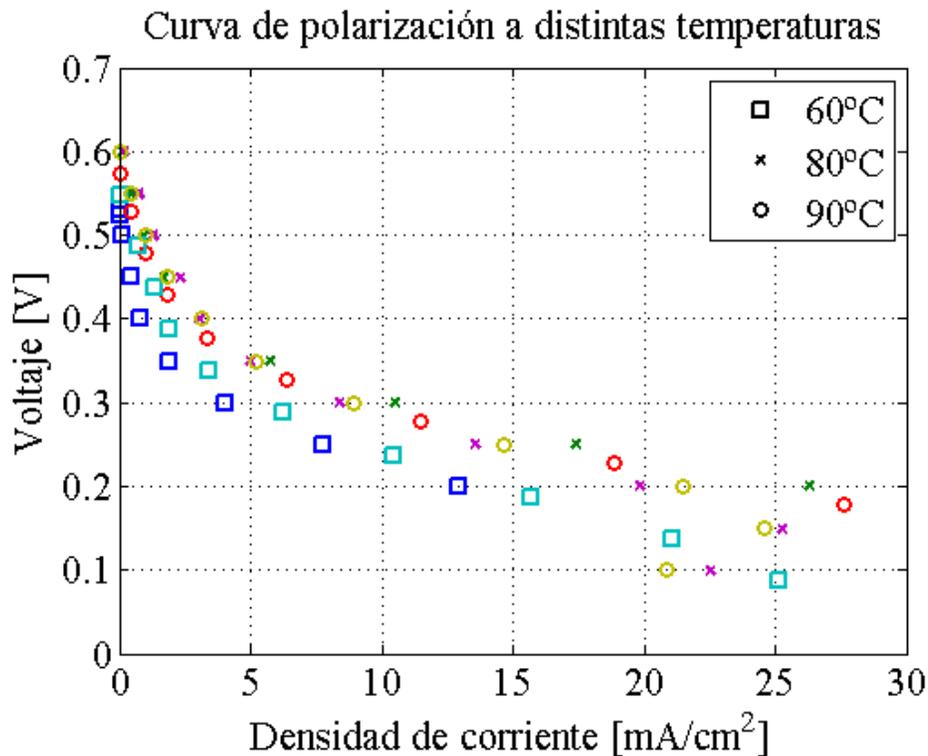


Figura A.1. Repetibilidad de las curvas de polarización a distintas temperaturas

Curva de densidad de potencia a distintas temperaturas

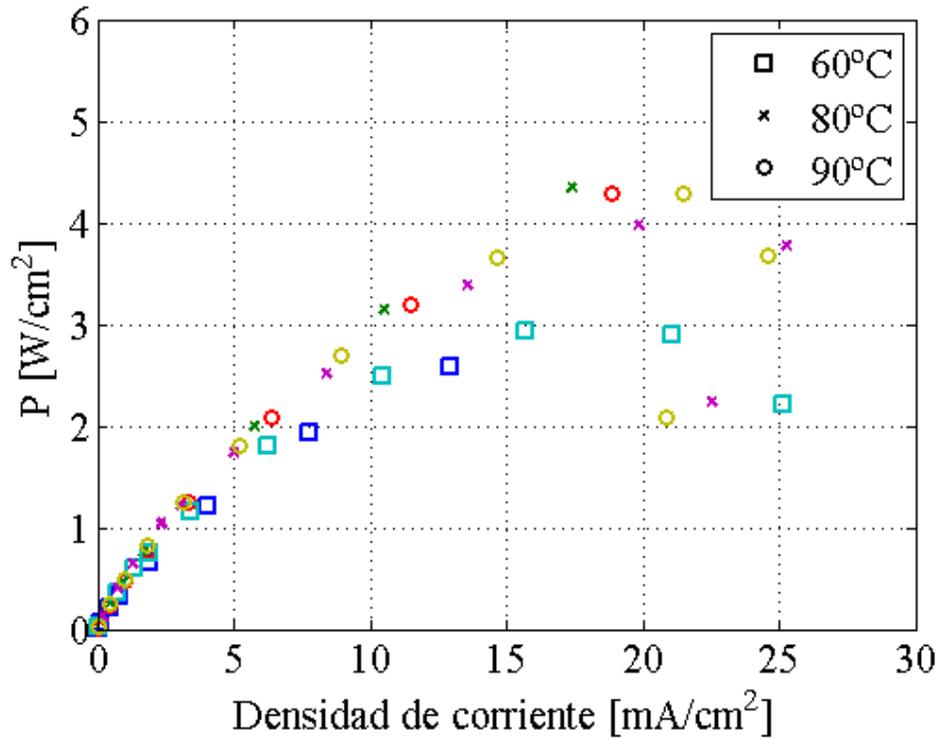


Figura A.2. Repetibilidad de las curvas de potencia a distintas temperaturas.

Curva de polarización a distintas humedades relativas

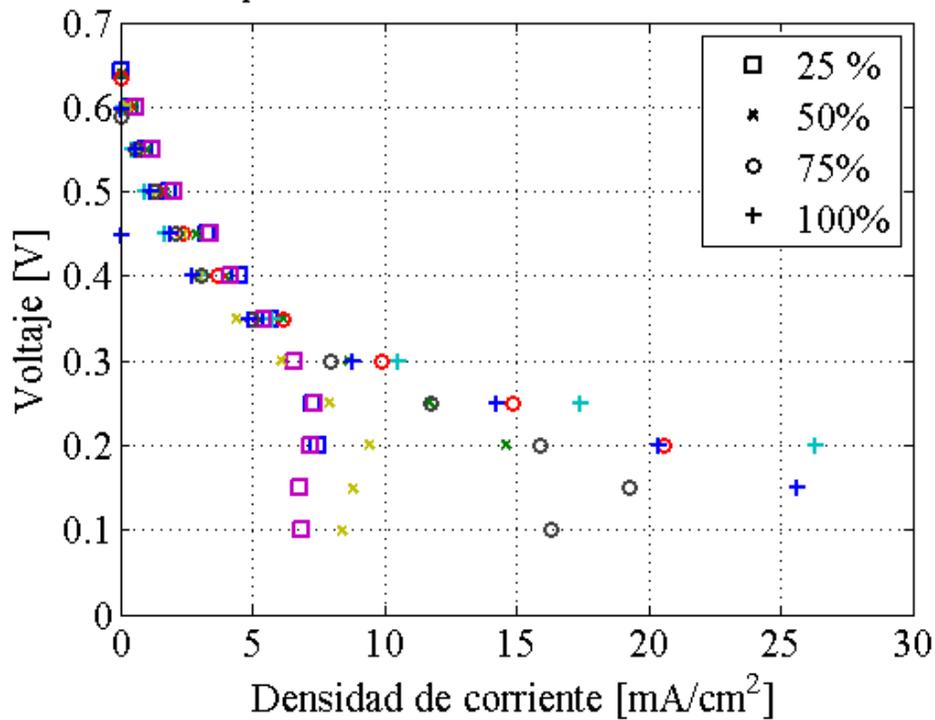


Figura A.3. Repetibilidad de las curvas de polarización a distintas humedades relativas en el cátodo.

Curva de densidad de potencia a distintas humedades relativas:

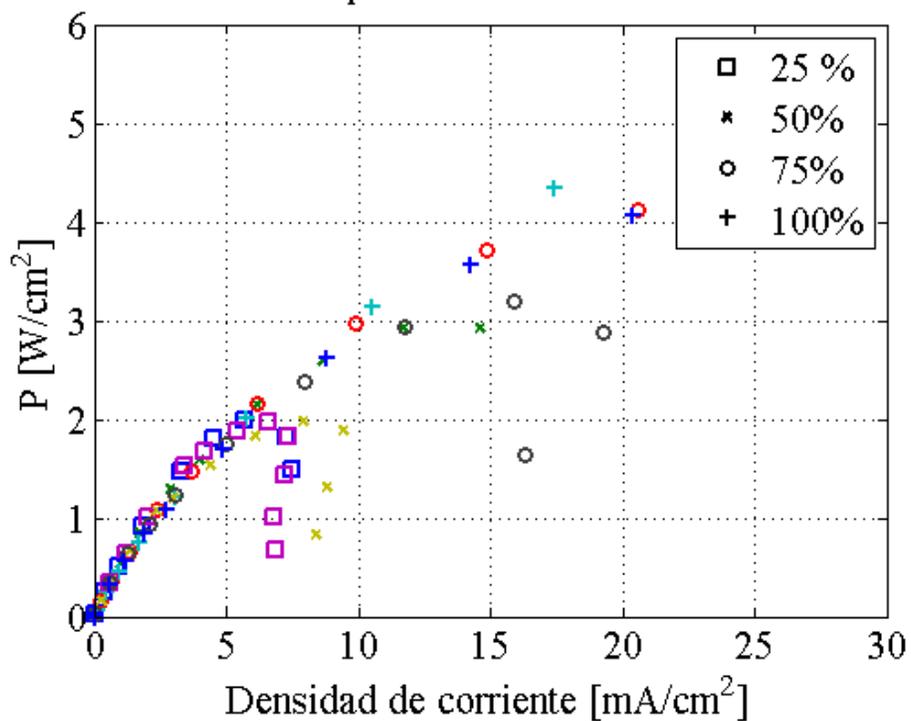


Figura A.4. Repetibilidad de las curvas de potencia a distintas humedades elativas en el cátodo.

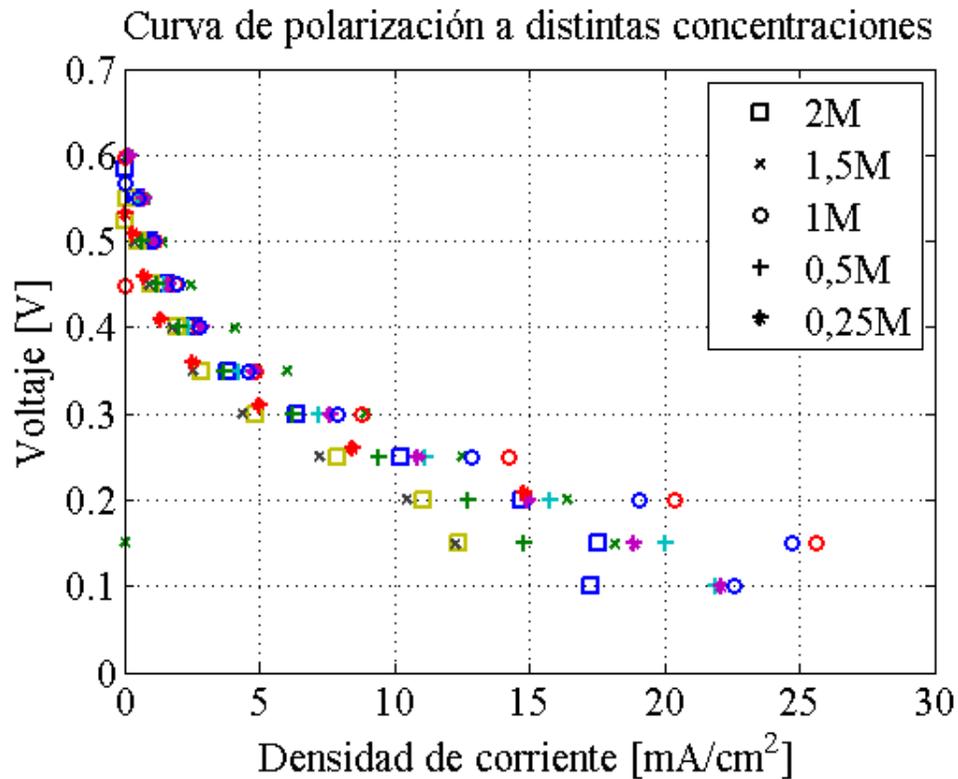


Figura A.5. Repetibilidad de las curvas de polarización a distintas concentraciones.

Curva de densidad de potencia a distintas concentraciones

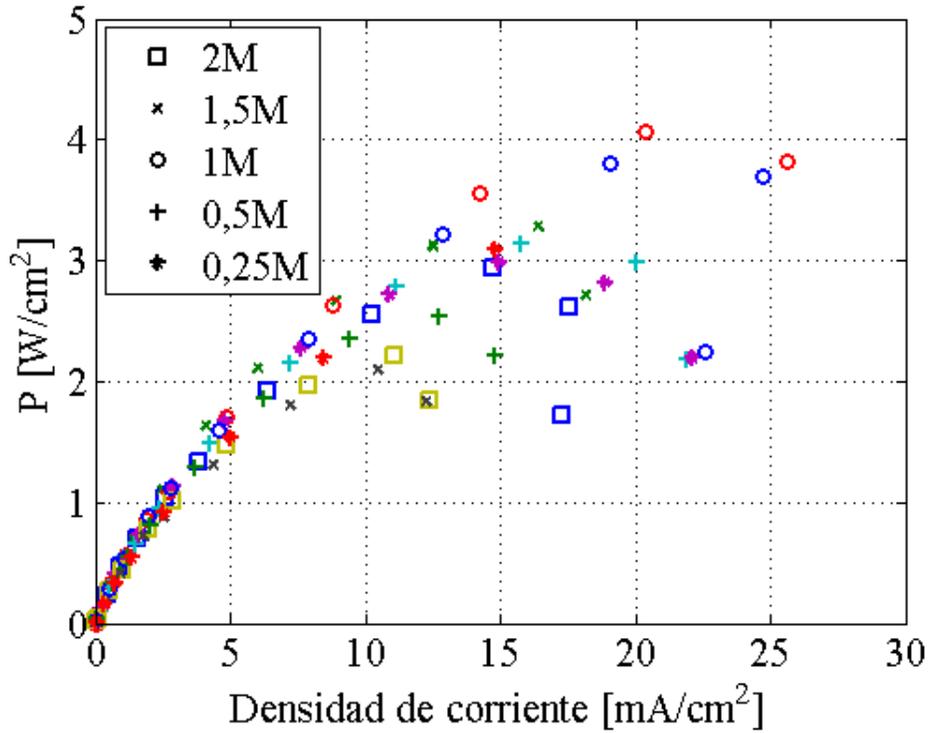


Figura A.6. Repetibilidad de las curvas de potencia a distintas concentraciones.

Curva de polarización con distintos caudales en el cátodo

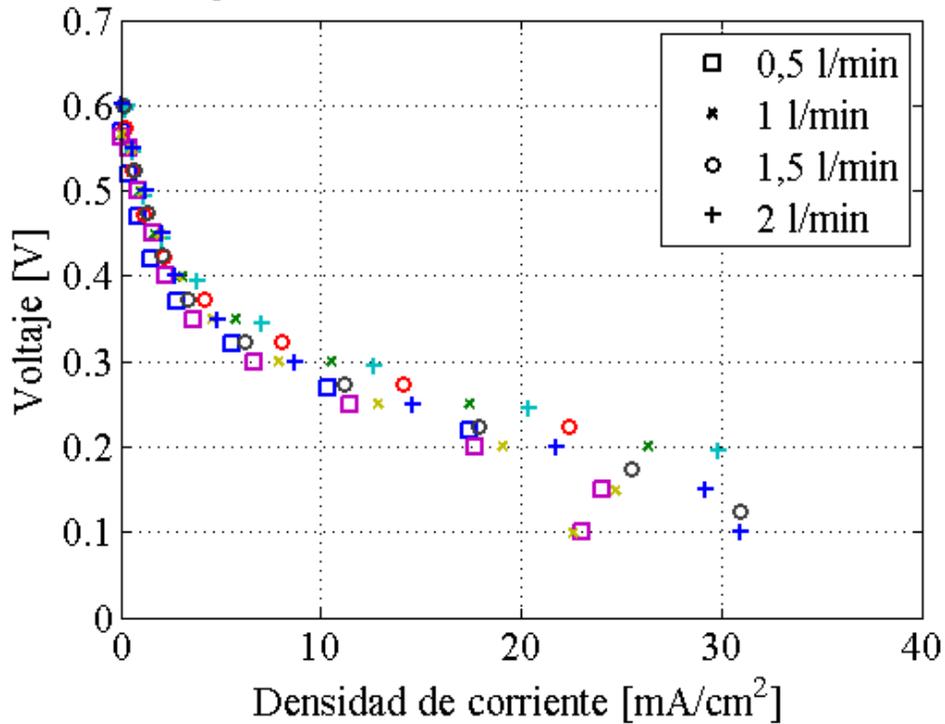


Figura A.7. Repetibilidad de las curvas de polarización a distintos caudales en el cátodo..

Curva de densidad de potencia con distintos caudales en el cátodo

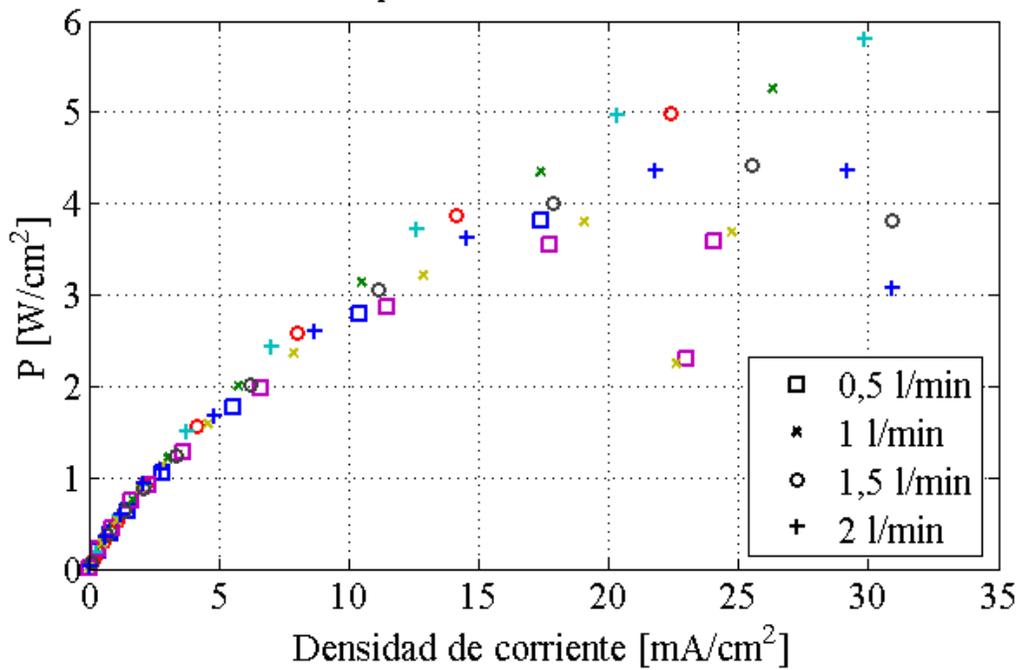


Figura A.8. Repetibilidad de las curvas de potencia adistintos caudales en el cátodo..

Curva de polarización con distintos caudales en el ánodo

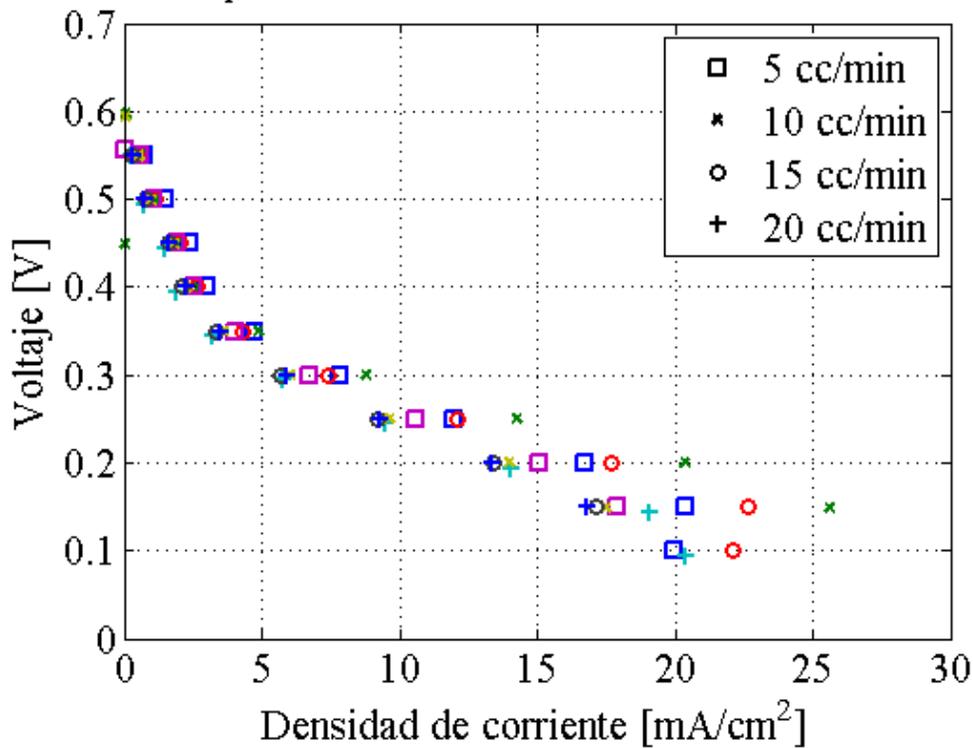


Figura A.9. Repetibilidad de las curvas de polarización con distintos caudales en el ánodo.

Curva de densidad de potencia con distintos caudales en el ánodo

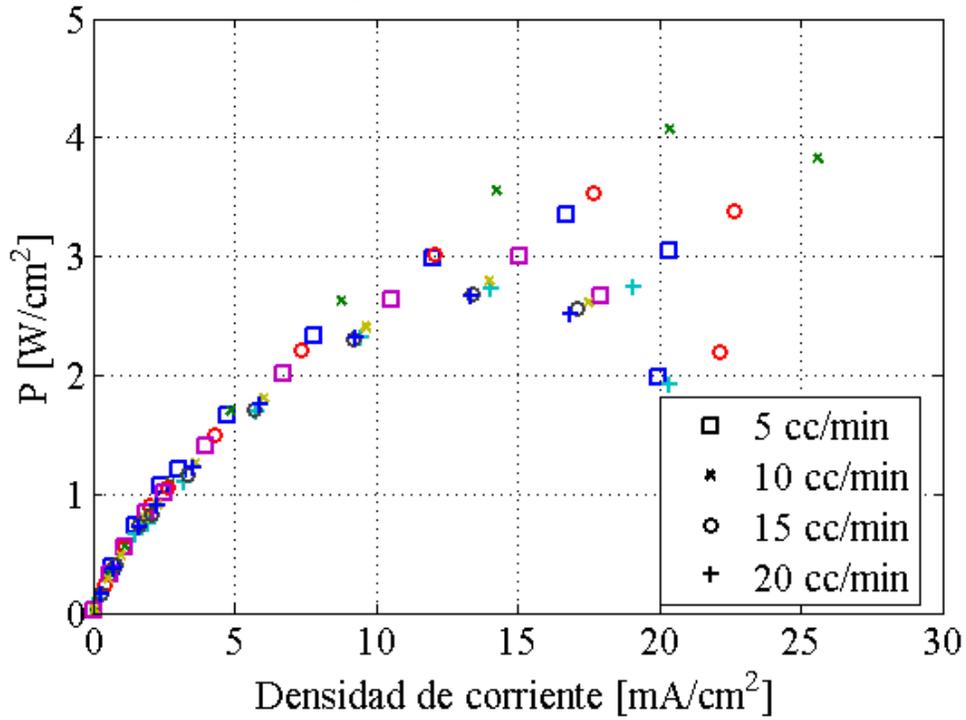


Figura A.10. Repetibilidad de las curvas de potencia con distintos caudales en el ánodo..

Bibliografía

- [1] Pia, B. (2009). The Journal of Young Investigators: An Undergraduate, Peer-Reviewed Science Journal. Journal of Young Investigators.
- [2] Cha, S. W., Colella, W., & Prinz, F. B. (2006). Fuel cell fundamentals. New York: John Wiley & Sons.
- [3] Zhang, J. (2008). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media.
- [4] Dufey, A., y Stange, D. (2011). Estudio regional sobre la economía de los biocombustibles en 2010: temas clave para los países de América Latina y el Caribe. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), Naciones Unidas, Santiago de Chile.
- [5] Furtado, A. (2009). Biocombustibles y comercio internacional: una perspectiva latinoamericana. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), Naciones Unidas, Santiago de Chile.
- [6] BNDES, CGEE, FAO y CEPAL. (2008). Bioetanol de caña de azúcar: una energía para el desarrollo sostenible. Resumen ejecutivo. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), Naciones Unidas, Santiago de Chile.
- [7] Yuan X.Z., Song C., Wang H. & Zhang J. (2008). Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells. Fundamental and Applications. Springer.
- [8] Schulze, M., Gülzow, E., Knöri, T., & Reissner, R. (2007). Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks. Journal of Power Sources, 173(1), 19-27.
- [9] Frei, G., Lehmann, E. H., Mannes, D., & Boillat, P. (2009). The neutron microtomography setup at PSI and its use for research purposes and engineering applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 605(1), 111-114.
- [10] Barbosa Pool, G. (2007). Tesis de maestría: Construcción y evaluación de un generador de alta densidad de potencia eléctrica mediante celdas de combustible. Desarrollado en el Centro de Investigación en Energía. México.7

- [11] Canché E. G, Alzate G. L., Ordóñez L. y Smit M. (2008). Curso Biohidrógeno y celdas de combustible. Centro de Investigación Científica de Yucatán. México.
- [12] Andreadis ,G.M., Podias ,A.K.M. & Tsiakarras ,P.E. A model parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*,383,34.
- [13] Hitmi, H., Belgsir, E.M., Leger J.M., Lamy, C., Lezna, R.O. (1994) *Electrochim. Acta* 39 407–415.
- [14] Meyer, M., Melke, J., & Gerteisen, D. (2011). Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4299-4307.
- [15] Weast, R. C., Lide, D. R., Astle, M. J., & Beyer, W. H. (2005). *CRC Handbook of chemistry and physics: A ready reference book of chemical and physical data*. 86th eds.
- [16] Pereira, J.P. Falcão, D.S. Oliveira, V.B. & Pinto, A.M.F.R. (2014). Performance of a passive direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources* ,256, 14-19.
- [17] Lavorante, M. J., Scalise, B., López, C., Sanguinetti, A., Franco, J., y Fasoli, H. J. (2009). Estudio sobre la hidratación de membranas de Nafion 117 a diferentes concentraciones en ácido sulfúrico.
- [18] MacDonald Stephen, C. (2009). Effect of compressive force on PEM fuel cell performance. Master of applied science thesis. Ontario, Canada.
- [19] Pérez Gallego, P. (2013). Caracterización experimental de una pila de combustible con metanol directo. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid.
- [20] González Gil, C. (2014). Caracterización experimental de una pila de combustible tipo DMFC y comparación con un modelo 1+1D. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid.
- [21] Nguyen, V.T.& White, E.R.(1993).A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *J. Electrochemical Society*,140,8.
- [22] Chen, W., Sun, G., Guo, J., Zhao, X., Yan, S., Tian, J., ... & Xin, Q. (2006). Test on the degradation of direct methanol fuel cell. *Electrochimica acta*,51(12), 2391-2399.
- [23] Jiang, L., Sun, G., Wang, S., Wang, G., Xin, Q., Zhou, Z., & Zhou, B. (2005). Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test. *Electrochemistry communications*, 7(7), 663-668.

[24] Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., & Daud, W. R. W. (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9438-9453.

Consultas en páginas web*

[W1] Asociación española de pilas de combustible. <http://www.appice.es>

[W2] Fuel Cell Norway. ANS. Pilas de combustible de ácido fosfórico - PAFC. http://www.fuelcell.no/fuel_cell_types_pafc_es.htm

[W3] Opencourseware. Universidad Carlos III de Madrid. Pilas de combustible. http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/ceramicas-y-vidreos/bloque-iv/pilas_de_combustible-1.pdf

[W4] Centro nacional del hidrogeno. <http://www.cnh2.es/>

[W5] Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo. <http://www.insht.es/>

[W6] BP Statical Review of World Energy 2014. <http://www.bp.com>

[W7] Fuente RFA analysis of public and private estimates. <http://www.ethanolrfa.org>

[W8] Scribner Associates. <http://www.scribner.com>

[W9] Laboratorios betamadrileño. <http://www.betamad.com/>

[W10] Manuel Riesgo S.A. <http://www.manuelriesgo.com>

*Todas las páginas web están disponibles el 18 de junio de 2015.