



industriales

etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Control digital de temperatura en una estación de ensayo para pilas de combustible de hidrógeno

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA INDUSTRIAL Y AUTOMÁTICA

Autor: Isabel García Bonache
Director: José Javier López Cascales
Codirector: Modesto Aguirre Gómez



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 07/03/2022

Agradecimientos

A lo largo de estos años, me he preguntado en muchas ocasiones si conseguiría llegar a este momento y si merecería la pena todo el esfuerzo realizado. Llegados a este punto, tengo que reconocer que sí, todos esos momentos se ven ahora compensados.

Por ello, me gustaría agradecer a mis padres todo el apoyo que me han ofrecido durante este largo camino. Ellos, que son los pilares de mi vida, los cuales han estado presentes cuando mis fuerzas flaqueaban, admirando mi trabajo y formándome como persona, inculcándome los valores del esfuerzo y la constancia para conseguir lo que me proponga.

A mis compañeros y compañeras de grado, por esos momentos de café entre tantas horas de estudio.

A Paula e Irene, por estar conmigo desde el primer momento, aportándome sus experiencias y sabiduría, ayudándome siempre que lo he necesitado.

A Samanta, por su paciencia, por ser un gran apoyo y confiar en que lo podía conseguir, incluso más que yo misma.

Al codirector, D. Modesto Aguirre Gómez, por su compromiso y colaboración para resolver mis dudas.

A mi Director, Prof. José Javier López Cascales, por contribuir a la realización de este trabajo, por guiarme en todo momento y enseñarme sus conocimientos, fomentando así, mi interés en las pilas de combustible.

Índice

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Interés del Hidrógeno.....	1
1.2 Características fisicoquímicas.....	3
1.3 Producción	4
1.4 Almacenamiento	6
1.5 Distribución	9
2 PILA DE COMBUSTIBLE	11
2.1 Funcionamiento General de una Celda de Combustible.....	11
2.2 Tipos de celdas de combustible	14
2.3 Pila de combustible de tipo PEM.....	15
2.3.1 Membrana de intercambio de protones	16
2.3.2 Electrodo	18
2.3.3 Platos monopolares	19
3 TERMODINÁMICA	21
3.1 Curva de polarización	21
3.2 Sobrepotencial de Activación	22
3.3 Sobrepotencial Óhmico.....	24
3.4 Sobrepotencial de Concentración	25
3.5 Efecto de la Temperatura y Gestión del Agua.....	27
4 DISPOSITIVO DE CONTROL DE TEMPERATURA	28
4.1 Introducción	28
4.2 Desarrollo del dispositivo	30
4.3 Programación	36
5 CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL	41
5.1 Arduino Uno	41
5.2 Sensores	41
5.3 Relés.....	43
5.4 Circuito Integrado	44
5.5 Otros componentes electrónicos	45
5.5.1 Multímetro.....	45
5.5.2 Dispositivo de carga electrónica	46
5.6 Platos terminales	47
5.7 Electrodo	47
6 RESULTADOS	49

6.1 Control de temperatura	49
6.2 Efecto de la temperatura sobre las curvas de polarización	51
6.3 Curvas de polarización a diferente humedad	53
7 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	54
BIBLIOGRAFÍA	55
Anexo I	57

Índice de Figuras

Figura 1.1 Promedios mensuales de concentración de CO ₂ (ppm) con ampliación de los últimos años	2
Figura 1.2 Producción del hidrógeno	5
Figura 1.3 Métodos de almacenamiento	7
Figura 1.4 Energía en un sistema con hidrógeno y fuentes renovables	8
Figura 1.5 Conducto de metano e hidrógeno.....	10
Figura 2.1 Estructura de una celda de combustible	12
Figura 2.2 Estructura de un stack	13
Figura 2.3 Estructura de una celda de combustible PEM	16
Figura 2.4 Estructura de la membrana Nafion	17
Figura 2.5 Energía requerida para que ocurra una reacción	19
Figura 3.1 Curva de polarización típica de una pila PEM	21
Figura 3.2 Diagrama de Tafel para dos reacciones químicas	23
Figura 3.3 Capa de difusión sobre la superficie del electrodo	26
Figura 4.1 Esquema estación de ensayo termostatada de pila PEM.....	28
Figura 4.2 Pila de combustible PEM.....	29
Figura 4.3 Elementos que constituyen la estación de ensayo real de la pila de combustible.....	30
Figura 4.4 Logo de Arduino	31
Figura 4.5 Primer diseño del dispositivo	32
Figura 4.6 Esquema eléctrico	33
Figura 4.7 Stripboard.....	33
Figura 4.8 Dispositivo de control	34
Figura 4.9 Conexiones del circuito.....	34
Figura 4.10 Diseño de circuito impreso.....	35
Figura 4.11 Diagrama del primer código de programación.....	37
Figura 4.12 Diagrama del segundo código de programación.....	38
Figura 4.13 Salida del programa de control de temperaturas	39
Figura 5.1 Placa de Arduino Uno	41
Figura 5.2 Sensor DHT22.....	42
Figura 5.3 Sensor DS18B20	42
Figura 5.4 Esquema de conexión del sensor DS18B20.....	43
Figura 5.5 Relé SRD-05VDC.....	44
Figura 5.6 Relé G2RL-1A-E2-CV-HA	44
Figura 5.7 Estructura interna del ULN2803A	45
Figura 5.8 Encapsulado del circuito integrado	45
Figura 5.9 Bornera, headers y cables.....	45
Figura 5.10 Multímetro digital	46
Figura 5.11 Array 3721	46
Figura 5.12 Platos usados como ánodo (A) y cátodo (B) en una celda de combustible.....	47
Figura 6.1 Control de temperatura en cátodo y ánodo	49
Figura 6.2 Control de temperatura en línea y borboteador de hidrógeno.....	50
Figura 6.3 Curva de polarización y potencia a diferentes temperaturas, todas ellas con hidrógeno seco	51
Figura 6.4 Curvas de polarización a 45 °C, con hidrógeno seco y con una humedad relativa del 70%	53

Índice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades del hidrógeno en comparación con otros combustibles	3
Tabla 2.1 Tipos de celdas de combustible	14
Tabla 6.1 Temperatura y humedad en la pila	50
Tabla 6.2 Parámetros de ajuste de la ecuación propuesta por Kim y col.	52

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Interés del Hidrógeno

La situación energética a nivel mundial es cada vez más preocupante dado que su demanda seguirá aumentando a medida que crezca la población en los países en desarrollo. La energía es un bien esencial, de la que depende a diario los hogares y la industria. Los países emergentes desean mejorar su calidad de vida, cientos de millones de personas han dejado actividades en el sector primario donde el uso de la energía es menor, para dedicarse a la construcción y la industria, donde se requiere una alta cantidad de energética.

Las fuentes de energía más utilizadas provienen de combustibles fósiles, lo que afecta negativamente al medio ambiente y a las propias reservas de estos combustibles fósiles, que son cada vez más escasas, y en consecuencia, se genera un aumento en el precio del combustible y numerosas tensiones internacionales. Es por ello que los países más desarrollados optan por concienciar a la población de hacer un uso moderado y obtener energía de otras fuentes, priorizando las energías renovables.

El mayor consumo energético corresponde al transporte, que a su vez es el responsable de la mayor parte de las emisiones de gases de efecto invernadero, como el CO, CO₂ y compuestos nitrogenados y sulfurados. El aumento de estos gases en la atmósfera y el calor asociado, han llevado al planeta a una situación inexplorada, con grandes repercusiones que son notables en la actualidad y podrían empeorar en el futuro. En la Figura 1.1 se pueden apreciar los últimos datos recogidos por el observatorio de Izaña y estudiados por el Sistema de Observación Integrado de Carbono (ICOS) y la Base de Datos de Emisiones para la Investigación Atmosférica Mundial (EDGAR). De dichos datos, se observa un nuevo máximo histórico en la concentración de CO₂ con 419.7 partes por millón (ppm), donde la concentración promedio anual de CO₂ ha seguido aumentando, sin verse afectada por la disminución de las emisiones debido a la paralización de la actividad y del transporte provocados por la pandemia mundial COVID-19.

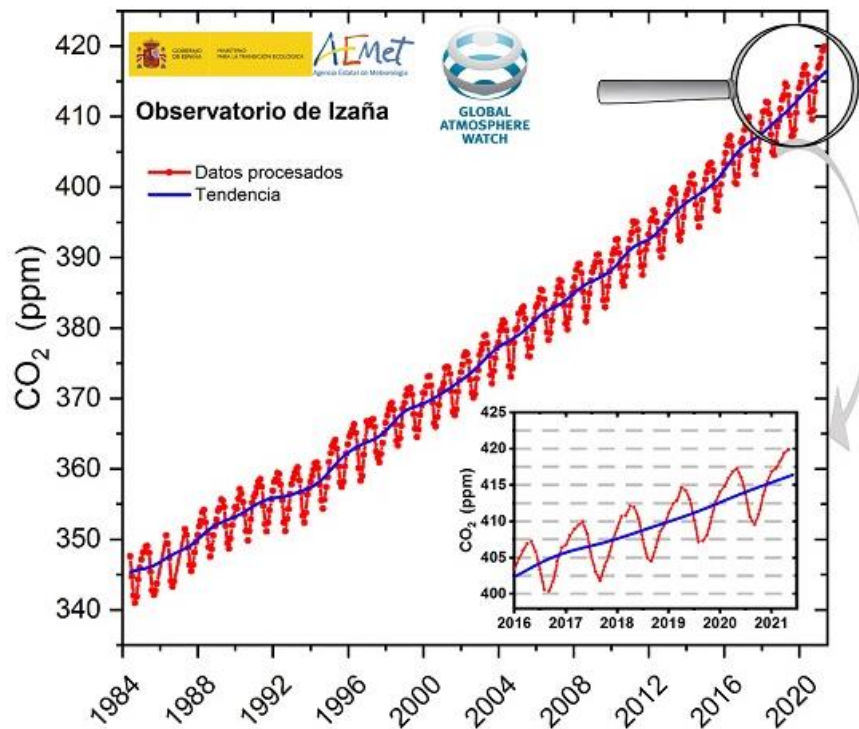


Figura 1.1 Promedios mensuales de concentración de CO₂ (ppm) con ampliación de los últimos años (AEMET:2021)

Según el informe provisional de la OMM sobre el estado del clima mundial 2021, los últimos siete años están en proceso de ser los más cálidos de los que se mantienen registros. El continuo aumento de temperatura, el nivel del mar, el derretimiento de las zonas polares y la acidificación de los océanos, nos sitúa en un escenario preocupante. De ahí la necesidad de conseguir la energía de otras fuentes más sostenibles.

Ante esta situación, las fuentes de energía eólica, solar e hidráulica son una buena opción para muchos sectores, pero serían poco prácticas para su empleo en vehículos. Debido a esto, el interés del hidrógeno y su aplicación en pilas de combustible aumenta, siendo una alternativa para el transporte, misiones espaciales, hogares autosuficientes y un amplio sector industrial. Sus características como combustible limpio son muy interesantes para una amplia variedad de aplicaciones, ya que, en vez de producir dióxido de carbono, su único residuo es agua y calor.

Estas características son conocidas desde hace tiempo, de hecho, durante muchas décadas, ha sido utilizado en diversas aplicaciones como en la industria petroquímica o en la fabricación de cristal. También destaca su aplicación como fuente de energía en viajes

espaciales. Gracias al hidrógeno, entre otras tecnologías, fue posible el viaje a la Luna. En el lanzador del Apolo XI, se utilizó oxígeno como oxidante con hidrógeno líquido como combustible en la segunda y tercera etapa del lanzamiento (Sánchez:2019).

1.2 Características fisicoquímicas

El hidrógeno es el primer elemento químico de la tabla periódica. Su composición es la más simple, ya que está formado por un protón y un electrón. En condiciones estándar de presión y temperatura, el hidrógeno se encuentra en estado de gas diatómico (H_2), siendo un gas insípido, incoloro, inodoro, no metálico y con alto grado de inflamabilidad.

En comparación con otros combustibles que usamos en la actualidad, el hidrógeno puede ser igual o más seguro, con un uso adecuado y controlado. Como con cualquier otro combustible inflamable, hay que prevenir situaciones en las que estén presentes los tres factores de combustión: una fuente de ignición (chispa o calor), un oxidante (aire) y el propio combustible. Todos los combustibles, incluidos los considerados como seguros, conllevan algún grado de peligro, pero algunas características del hidrógeno, como su elevado coeficiente de expansión, hacen que el hidrógeno sea más seguro de manipular. En la Tabla 1.1 se resumen las propiedades del hidrógeno y otros combustibles.

	Hidrógeno	Gas natural	Propano	Gasolina (vapor)
Densidad relativa	0.07	0.55	1.52	4.0
Peso molecular	2	16	44	107
Densidad, kg/m³	0.084	0.651	1.87	4.4
Coefficiente de difusión, cm²/s	0.61	0.16	0.12	0.05
Energía explosiva, MJ/m³	9	32	93	407
Rango de inflamabilidad, vol%	4 a 75	5 a 15	2 a 10	1 a 8
Rango de detonación, vol%	18 a 59	6 a 14	3 a 7	1 a 3
Energía mínima de ignición, mJ	0.02	0.29	0.26	0.24
T^a de autoignición, en aire, °C	565-581	539	454-509	257
Velocidad de llama, cm/s	346	43	47	42

Tabla 1.1 Propiedades del hidrógeno en comparación con otros combustibles (Busby:2005)

La baja densidad del hidrógeno hace que sea más ligero que el aire y por ello se extiende fácilmente cuando se libera, reduciendo su concentración por debajo del límite inferior de inflamabilidad. Esto quiere decir que en un área abierta es muy difícil que el hidrógeno explote, además, su poder de explosión es mucho menor que la de los otros combustibles, sobre todo que la gasolina.

Por otro lado, la baja energía de ignición puede ser una ventaja o desventaja dependiendo de lo que se desee. Esto significa que, si se quiere una reacción de combustión, el hidrógeno tiene más facilidad para conseguirlo, ya que con muy poca energía comienza la combustión. Por el contrario, también se pueden iniciar combustiones no deseadas. Por tanto, para un uso controlado de hidrógeno se necesita un sistema de ventilación y detección de fugas. Los sensores de fugas deben ser lo suficientemente sensibles para proporcionar un sistema seguro, confiable, de fácil desarrollo y con un precio asequible.

1.3 Producción

En el universo, alrededor del 75 % de la materia es hidrógeno, pero no es un elemento que pueda encontrarse en estado puro en la naturaleza, sino combinado con otros elementos como el oxígeno o el carbono, formando agua o compuestos orgánicos. Por tanto, se dice que es un vector energético y por ello, se necesita de una fuente de energía previa.

El hidrógeno se puede producir a partir de multitud de fuentes y de maneras diferentes, pero todas coinciden en tener una molécula compuesta por hidrógeno, y requerir una fuente de energía para extraerlo en su forma molecular (H_2), por ejemplo, la electrolisis para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno. Unos de los inconvenientes más importantes son el coste de producción y el impacto ambiental de su producción (si se usan combustibles fósiles como compuestos de partida para producir el H_2). En la Figura 1.2 se clasifican los procesos para la producción del hidrógeno dependiendo del tipo de energía utilizada.

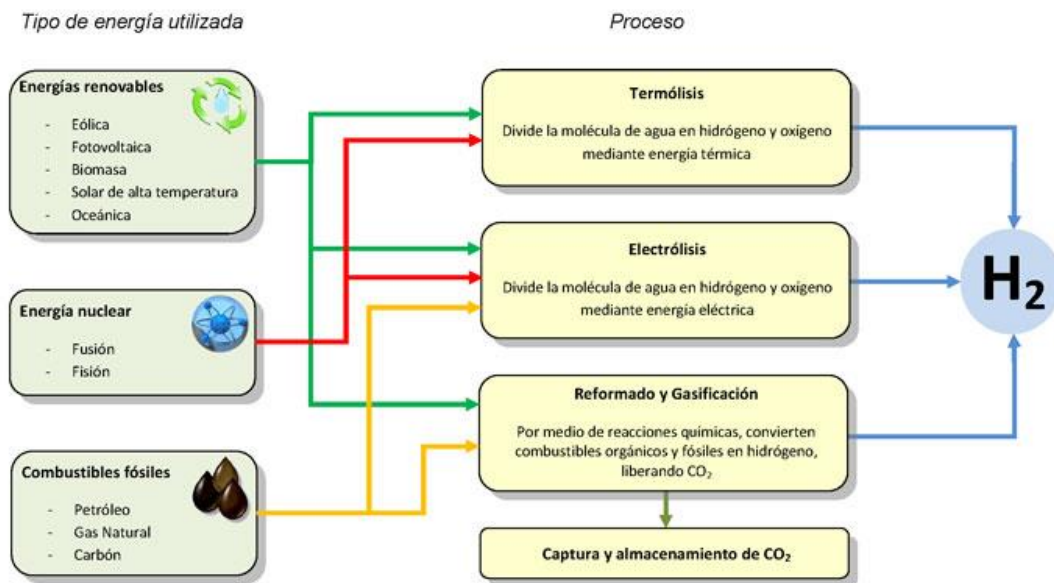


Figura 1.2 Producción del hidrógeno (CNH:2017)

De los diferentes métodos, los más conocidos son los que se basan en el reformado de combustibles fósiles y la electrólisis del agua. El más económico y en el que se basan principalmente para la producción es el que utiliza los combustibles fósiles, según la disponibilidad de cada país se emplea el carbón, el gas natural o el petróleo. A nivel mundial, el 48% de la obtención es a partir del reformado de gas natural con vapor de agua, el 30% usa hidrocarburos, el 18% carbón vaporizado y solamente el 4% por electrólisis (Jodra:2005).

El problema del empleo de los combustibles fósiles para la producción del H_2 es que emiten CO_2 a la atmósfera, con el consiguiente efecto sobre el calentamiento global. Existen métodos para capturar y almacenar estas emisiones hasta que se pueda producir suficiente hidrógeno mediante el empleo de energía limpias y renovable, pero los costes de estos sistemas son muy elevados y poco rentables económicamente. Es por ello que la capacidad del hidrógeno para disminuir las emisiones globales de gases de efecto invernadero se ve parcialmente limitada. Este método también está condicionado por las reservas de petróleo y gas natural que son finitas, por lo que su sostenibilidad en el tiempo no es posible.

La electrólisis del agua consiste en pasar la corriente eléctrica por unos electrodos metálicos sumergidos en agua, de manera que se descompone dicha agua (H_2O) en oxígeno e hidrógeno. Este método es común cuando se necesita hidrógeno de alta pureza o en áreas donde la electricidad es económica.

Actualmente se siguen desarrollando nuevas tecnologías para la producción de hidrógeno, algunas de ellas incluyen la gasificación de biomasa y carbón, separación fotoelectroquímica de agua utilizando la luz solar, métodos biológicos a raíz de bacterias y electrólisis de alta temperatura con uso de catalizadores. Además de estas tecnologías, se ha descubierto aleaciones de aluminio y galio, que, al añadir agua, reaccionan dividiendo el agua y produciendo hidrógeno y óxido de aluminio, lo que no produce humos tóxicos, donde el galio actúa como catalizador (ScienceDaily:2007).

Se están realizando investigaciones para reducir el costo de los electrolizadores y mejorar su eficiencia, también se están usando fuentes de energía renovables para obtener hidrógeno limpio, pero estas tecnologías necesitan apoyo financiero para seguir avanzando.

1.4 Almacenamiento

El almacenamiento del hidrógeno es un elemento clave para su economía, la tendencia del hidrógeno a filtrarse y escaparse hacia la atmosfera velozmente implica crear sistemas de seguridad especiales para mantenerlo almacenado. El gran reto es almacenar en vehículos de celda de combustible el hidrógeno necesario que les proporcione una autonomía similar a la de los vehículos híbridos o de gasolina, sin ocupar demasiado espacio o tener un peso excesivo. La mayoría de estos vehículos almacenan el gas de hidrógeno comprimido en contenedores. En aplicaciones estacionarias, el peso del sistema de provisión no suele ser tan importante, pero si el tamaño, el cual puede verse limitado por el área de construcción disponible.

En las infraestructuras que demandan un gasto importante de hidrógeno, se necesita un almacenamiento en las cercanías de este. Si la producción se realiza en instalaciones retiradas se transporta por conductos o en algunas ocasiones por la calzada.

De forma similar a la gasolina, el hidrógeno puede tener riesgos importantes en el momento de ser almacenado, sobre todo si existen fugas/escapes en espacios cerrados como garajes o en áreas con ventilación limitada como túneles. El peligro también existe en el proceso de repostaje de un vehículo, cuando los clientes o personas no cualificadas proceden a su repostaje.

Aunque el hidrógeno tiene más energía en peso que el resto de combustibles, contiene menos densidad energética, es decir, un metro cúbico de hidrógeno libra menos energía que otros carburantes, donde un litro de hidrógeno tiene menos de un 10% de la energía que contiene un litro de gasolina.

Dependiendo de la finalidad del hidrógeno, los procesos de almacenamiento y los requisitos que estos deben tener, son diferentes. Por ello, existen diferentes métodos que se usan en mayor o menor medida, dependiendo de la situación. En la Figura 1.3 se observan los métodos de almacenamiento de hidrógeno.

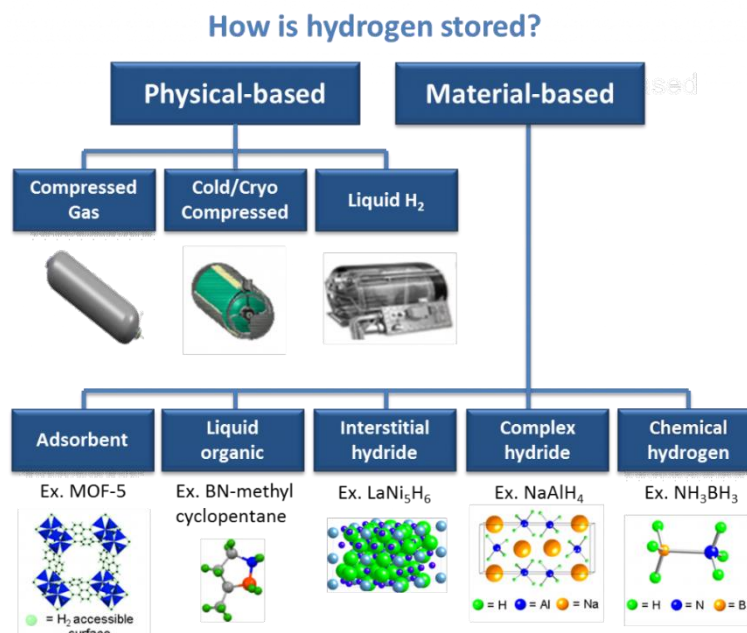


Figura 1.3 Métodos de almacenamiento (Santiago:2017)

Las técnicas físicas de almacenamiento son las más utilizadas, en ellas se distinguen tres métodos, que son en forma de hidrógeno comprimido, hidrógeno crio-comprimido e hidrógeno líquido. Otro método usado, pero en menor proporción es en forma de hidruros metálicos con aleaciones. El almacenamiento de hidrógeno en grandes instalaciones subterráneas a gran escala aún no ha sido probado, pero podría ser un desarrollo muy importante para la economía del hidrógeno. En este sistema la energía excedente de fuentes renovables se podría utilizar para conseguir hidrógeno libre. Una vez producido, se almacenaría en acuíferos y cavernas

subterráneas, para ser utilizado cuando las fuentes de energía renovable no fuesen suficientes para abastecer a la población. De esta manera, se conseguiría un suministro de energía sin perjudicar el medio ambiente, lo que se conoce como hidrógeno verde.

La ventaja del hidrógeno verde es que en tiempos donde exista más demanda energética debido a olas de calor o de frío, el precio de la electricidad podría ser estable. En la Figura 1.4 se observa de manera gráfica la estabilidad de este sistema en el tiempo.

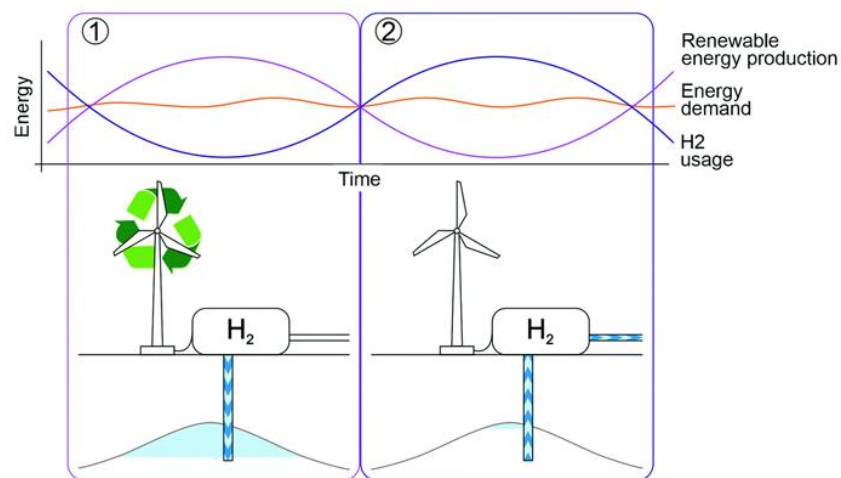


Figura 1.4 Energía en un sistema con hidrógeno y fuentes renovables (Heinemann:2021)

El almacenamiento más común en vehículos se hace en tanques presurizados, a presiones entre los 350 y 700 bares, pero los tanques convencionales son demasiado pesados, por lo que se usan depósitos formados por capas de revestimiento de polímero, fibra de carbono y carcassas protectoras para reducir su peso.

Para almacenar más hidrógeno se usa la licuefacción, lo que aumenta la autonomía del vehículo, pero presenta serios inconvenientes. Al tener un punto de ebullición de 20 K (-252.7°C) el líquido tiende a volver a su estado gaseoso por la diferencia de temperatura entre el tanque y el entorno. Para evitar esta situación, los depósitos deben estar bien aislados, aunque si el vehículo no se utiliza, el combustible se evaporaría en tres semanas aproximadamente (Busby:2005).

La empresa BMW Group está desarrollando una tecnología de hidrógeno criocomprimido, en la que se almacena en estado gaseoso a baja temperatura y a una presión de hasta 350 bares, aumentando la capacidad con respecto al gas comprimido en un 50%. Los investigadores de Lawrence Livermore también están estudiando la utilización de tanques híbridos que podrían aplicar las tres tecnologías del hidrógeno, gas comprimido, líquido criogénico y gas comprimido criogénico.

1.5 Distribución

Actualmente, el hidrógeno se produce preferiblemente en el mismo lugar en el que se consume, pero en algunas ocasiones no existe esta posibilidad y es necesario transportarlo, para ese caso se utilizan depósitos de hidrógeno comprimido o líquido que se llevan por carretera, ferrocarril o barco. Esta forma de transportar hidrógeno presenta un alto coste. En estado gaseoso, el peso de las botellas que se necesitan supone un problema, y en estado líquido, el volumen útil se ve limitado por el aislamiento térmico y la obligación de incorporar equipos auxiliares. Los dos métodos resultan costosos, pero con la diferencia de que un camión de hidrógeno líquido sería equivalente a 30 camiones de hidrógeno comprimido en estado gaseoso.

El uso de gaseoductos no está tan extendido, aunque su fabricación no supone un gran inconveniente técnico, ya que, su estructura es parecida a la del gas natural. Esta forma de transportar el hidrógeno requiere de una gran inversión inicial para adecuar los gaseoductos ya existentes, debido a que la molécula de hidrógeno es muy pequeña y tiende a fugarse fácilmente. Un problema añadido es el de las paredes de las tuberías de gas natural que utilizan un acero de alta calidad, pero de poco espesor, donde al inyectar hidrógeno por ellas también provocaría el efecto de “embritamiento” o fragilización de estas, que podría dar lugar a grietas y la consiguiente fuga de gas. Todo esto depende de los materiales de fabricación, del tipo de acero y soldadura utilizados, pero en cualquier caso se necesitaría un reacondicionamiento tanto en tuberías como en otros elementos, por ejemplo, los compresores alternativos, a los que se le tendrían que añadir nuevos sellos y válvulas mientras que los compresores centrífugos no funcionarían con hidrógeno y tendrían que reemplazarse enteros. Esta opción para transportar hidrógeno resulta menos costosa para grandes cantidades. En los Estados Unidos, concretamente en California, Texas y Luisiana, ya existen alrededor de 1.100 kilómetros de gaseoductos (Busby:2005).

Una investigación del Instituto Fraunhofer-Gesellschaft (Schwarz:2021) desarrolla un prototipo para transportar hidrógeno y gas natural conjuntamente por los gaseoductos convencionales, gracias a una membrana de carbono. Cuando las sustancias llegan a su destino se pueden separar según sea necesario, puesto que las moléculas de metano son más grandes estas quedan retenidas, mientras que las del hidrógeno se penetran a través de los poros de la membrana y se conducen hasta el exterior en estado gaseoso (Schwarz:2021). En la Figura 1.5 se observa un esquema de este tipo de conducto para el transporte de hidrógeno y metano de forma conjunta.

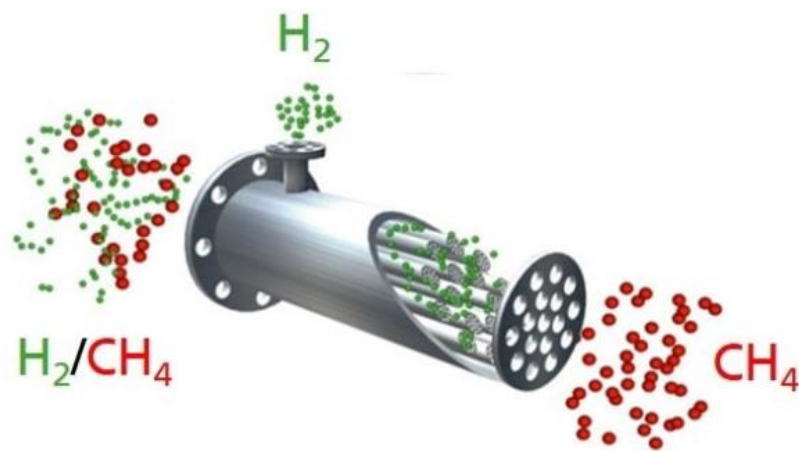


Figura 1.5 Conducto de metano e hidrógeno

CAPÍTULO 2

2 PILA DE COMBUSTIBLE

2.1 Funcionamiento General de una Celda de Combustible

Una celda de combustible es en esencia un dispositivo electroquímico que convierte la energía química en energía eléctrica, obteniendo como residuos únicamente agua y calor. Una de las características principales es que la energía producida no se agota, mientras se suministre el combustible. Esta representa una gran diferencia con las baterías convencionales que dejan de generar energía cuando se acaban los reactivos químicos que contienen.

La celda de combustible tiene como una de sus ventajas principales el alto rendimiento que se obtiene en el proceso de producción eléctrica, que es bastante superior al que se obtiene en un motor térmico que viene limitado por el ciclo termodinámico de Carnot. El rendimiento máximo de este proceso de transformación directa se calcula teniendo en cuenta el cociente entre la energía libre y la entalpía del proceso, como se observa en la ecuación:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = 1 - T \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ} \quad (2.1)$$

Este rendimiento teórico es del 95%, comparándolo con el 33-38% de un motor térmico. Aunque este rendimiento disminuye en la práctica al 60% aproximadamente, debido a los fenómenos irreversibles y las resistencias eléctricas que existen en los materiales (Jodra:2005).

La estructura más básica de una celda de combustible consta de un electrolito que separa un par de electrodos, uno en cada lado. Los electrodos son un ánodo, electrodo negativo, y un cátodo, electrodo positivo, ambos con un catalizador, generalmente platino. Este modelo se puede ver en la Figura 2.1.

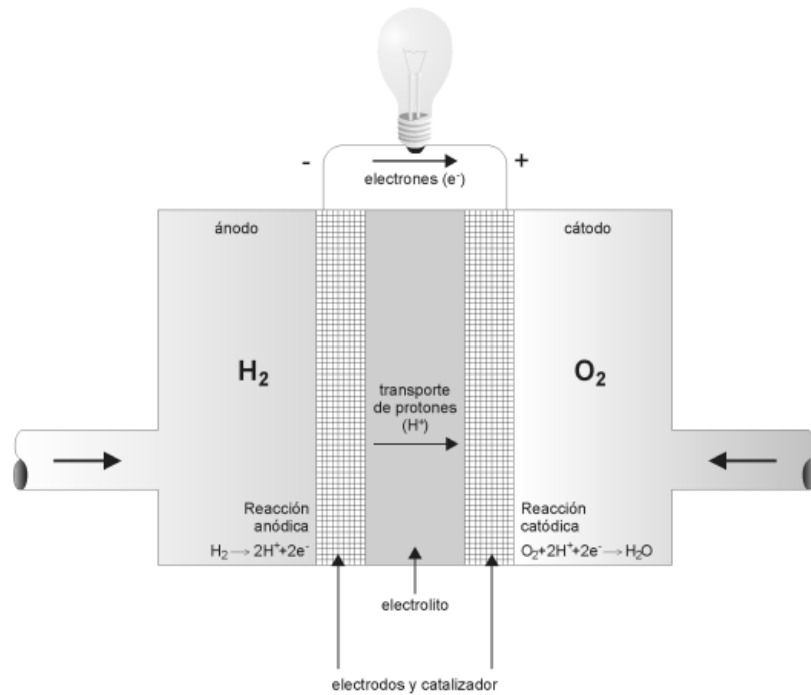
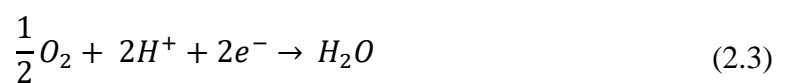


Figura 2.1 Estructura de una celda de combustible (Jodra:2005)

El combustible (hidrógeno) se introduce en el interior de la pila por unos canales hasta llegar al ánodo, donde se produce la reacción de disociación de los electrones y protones, en presencia del catalizador (ver ecuación 2.2).



Al ocurrir esto, los protones y los electrones llevan diferentes rutas, por un lado, los protones fluyen a través del electrolito hasta llegar al cátodo, mientras que los electrones se ven obligados a pasar por un circuito externo de carga. El oxidante (oxígeno proveniente del aire ambiental) reacciona en el cátodo, donde se han vuelto a reunir los protones y electrones produciendo agua 100% pura, corriente eléctrica y calor que puede ser utilizado en otros procesos, debido a que la reacción es exotérmica (ver ecuación 2.3).



La tensión y potencia que se puede obtener de una celda independiente de combustible es pequeña, alrededor de 0.7 voltios, por lo que es necesario añadir un cierto número de celdas en forma modular, de tal forma, que se consiga la magnitud que se precisa dependiendo de la aplicación final. Este apilamiento de celdas se le conoce por su término en inglés, stack, y su estructura se puede observar en la Figura 2.2. El termino pila de combustible viene dado por ese apilamiento de celdas y no por las características electroquímicas, como se puede creer en un principio.

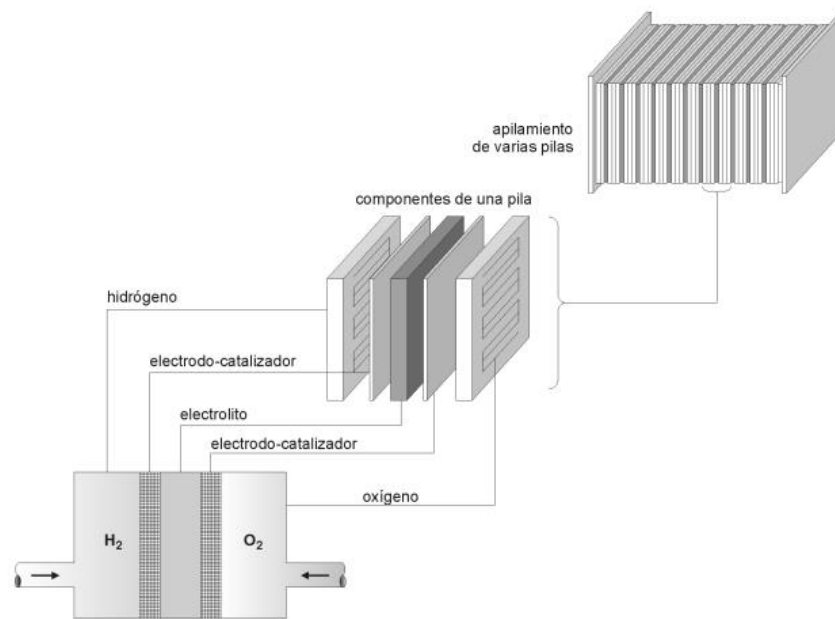


Figura 2.2 Estructura de un stack (Jodra:2005)

Este dispositivo para la generación de electricidad presenta algunas características que difieren de otros métodos de producción. A continuación, se mencionan algunas ventajas:

Seguridad → Son sistemas compactos sin elementos móviles que puedan sufrir un desgaste con el paso del tiempo,

Ecológico → Las celdas de combustible que utilizan hidrógeno renovable, no emiten ninguna sustancia contaminante

Cogeneración → Tienen la capacidad de producir energía eléctrica a la vez que energía térmica útil

Rendimiento → Se puede conseguir un rendimiento práctico alrededor del 60%

Modular → Es posible decidir la cantidad de unidades de celdas que contiene la pila, según las necesidades de cada aplicación

Disponibilidad → Puede usar diferentes tipos de combustible

Construcción → Su construcción es relativamente sencilla

Además de estas ventajas, también presenta algunos inconvenientes como el precio de fabricación, el peso debido a la cantidad de celdas apiladas, los materiales de fabricación que suelen ser muy caros y la vida útil que aún no es lo suficientemente amplia.

2.2 Tipos de celdas de combustible

Las celdas de combustible se pueden aplicar en diferentes industrias como son las del transporte, misiones espaciales, generación de energía en estaciones fijas y aplicaciones móviles. Según el tipo de aplicación, existen diferentes tipos de pilas para generar la electricidad dependiendo de la potencia requerida. No obstante, una forma de clasificación es dependiendo del tipo de electrolito utilizado, líquido o sólido. El tipo de electrolito otorga las características de la celda, dependiendo del tipo de materiales en su construcción, el rango de temperatura de operación, el tipo de los gases reactantes, la vida útil y el área de aplicación. La Tabla 2.1 clasifica los tipos de celda y sus características principales.

Tipo de celda	Ion móvil	T ^a de operación	Eficiencia	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	OH ⁻	50 - 200°C	70%	Usada en vehículos espaciales
Membrana de intercambio de protones (PEMFC)	H ⁺	25 - 80°C	≈ 40%	Transporte, aplicaciones móviles y sistemas CHP de baja potencia
Metano directo (DMFC)	H ⁺	50 - 80°C	≈ 40%	Transporte, aplicaciones móviles y sistemas CHP de baja potencia
Ácido fosfórico (PAFC)	H ⁺	≈ 220°C	> 40%	Sistemas CHP de 200kW de potencia
Carbonato fundido (MCFC)	CO ₃ ²⁻	≈ 650°C	> 60%	Adecuada para sistemas CHP de media y alta potencia (MW)
Óxido sólido (SOFC)	O ²⁻	500 – 1000°C	> 70%	Adecuada para todos los niveles de potencia (baja, media y alta)

Tabla 2.1 Tipos de celdas de combustible (Escobedo:2006)

Los electrolitos de tipo líquido tan solo se usan en celdas de baja temperatura, puesto que estos se deterioran con facilidad en temperaturas superiores a 200°C. Estas celdas solo se les puede suministrar hidrogeno con una pureza que ronda 100%, y tanto ánodo como cátodo deben de estar cubiertos por un material noble, generalmente el platino. Se emplean en aplicaciones donde requieran una potencia menor a 1 MW (NETL:2004).

Se puede destacar de este tipo de pilas que el sentido en el que fluyen los iones involucrados depende del signo de la carga del ion. En el caso del hidrógeno (H^+), como en las pilas PEMFC, DMFC y PAFC el sentido es del ánodo al cátodo. En el resto, el sentido es del cátodo al ánodo (Jodra:2005).

2.3 Pila de combustible de tipo PEM

La tecnología de pila de combustible PEM se debe a General Electric, quienes la desarrollaron en la década de 1960, siendo Thomas Grubb y Leonard Niedrach los padres de la primera pila de este tipo. Ellos crearon una celda pequeña para la Oficina de Buques de la Marina de los Estados Unidos. Esta pila fue alimentada por hidrógeno generado mezclando agua e hidruro de litio. La NASA utilizó esta fuente de energía en algunas misiones, pero necesitaba que la energía durase más tiempo, por lo que General Electric rediseñó su celda y este modelo funcionó adecuadamente para los vuelos Gemini (Spiegel:2007).

La celda de combustible de intercambio de protones es una de las más simples conceptualmente. El combustible empleado es hidrógeno gaseoso que se suministra en el ánodo. Al otro lado, en el cátodo, llega oxígeno puro o presente en el aire. Utiliza un electrolito sólido, que es una membrana polimérica conductora de protones que tiene las ventajas de tener una elevada conductividad protónica, una buena resistencia a la corrosión y una razonable durabilidad. Esta membrana se encuentra entre dos electrodos de material poroso e impregnados con electrocatalizador. Al conjunto membrana-electrodo se le llama MEA (Membrane Electrode Assembly) y es la parte más importante de la pila, puesto que es necesaria para la generación electroquímica de energía, evita la combinación de los gases reactantes y facilita el transporte de iones desde el ánodo hasta el cátodo. La distribución de estos componentes dentro de una celda se puede apreciar en la Figura 2.3.

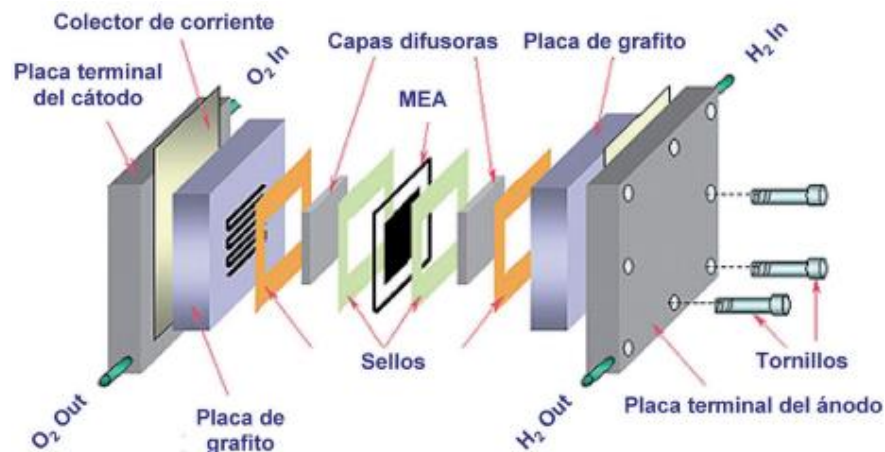


Figura 2.3 Estructura de una celda de combustible PEM
(Barreras:2012)

2.3.1 Membrana de intercambio de protones

La membrana de intercambio de protones es un polímero que proporciona un medio ácido, con una alta conductividad protónica y baja conductividad eléctrica. Para mejorar la conductividad iónica inicial, puede aplicarse un tratamiento inicial consistente en la protonación del polímero, a través de sus grupos sulfónicos que son los responsables del intercambio iónico en el interior de la membrana.

El electrolito sólido de una celda tipo PEM es la diferencia fundamental con el resto de celdas. El más utilizado es una membrana polimérica de un tamaño entre 40 y 150 micras que se fabrica por la empresa DuPont y tiene el nombre comercial de Nafion. Su aspecto físico es parecido a las películas de plástico utilizadas en la alimentación para envolver alimentos. Tiene como base un polímero de polietileno que se altera reemplazando átomos de hidrógeno por átomos de flúor, obteniendo así un politetrafluoroetileno o PTFE (conocido como Teflón). Para acabar, el polímero PTFE se sulfona y en uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónico (SO_3^-). Este grupo se enlaza covalentemente, obteniéndose al final de la cadena un grupo SO_3^- . Gracias a estos grupos, los protones son capaces de transportarse (Escobedo:2006). La Figura 2.4 muestra la estructura química del Nafion.

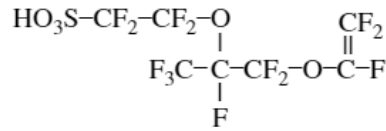


Figura 2.4 Estructura de la membrana Nafion
(Spiegel:2007)

A causa de los iones SO_3^- y H^+ se origina una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, ocasionando la formación de regiones hidrofílicas en la estructura del material. Estas regiones pueden absorber grandes cantidades de agua debido a que el ácido utilizado es fuertemente hidrofílico y, en consecuencia, la membrana al estar hidratada, puede aumentar su peso hasta en un 38% con respecto a su peso en seco. La membrana absorbe el agua para que los iones negativos se mantengan reservados en su interior, mientras que los iones positivos son portátiles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo. Esta corriente de cargas positivas en una sola dirección dentro de la pila de combustible es imprescindible para su buen funcionamiento. Sin este circuito, la conexión entre electrodos y la carga permanecería abierta y no existiría corriente.

El Nafion debe estar totalmente hidratado con agua para tener una mayor conductividad. La hidratación puede darse a través de la humidificación de los gases o por un diseño de celda de combustible que permita que el agua residual hidrate la membrana. Cuando el Nafion se encuentra en esta situación se comporta de forma muy parecida a la de los electrolitos líquidos. Es necesario conseguir un sistema estacionario, donde el agua producida por la celda sea igual al agua necesaria para la membrana. Para ello, es muy importante tener un control de la humedad, temperatura y caudal de los combustibles, como también una optimización de la hidrofobicidad de los electrodos, que eviten el resecamiento o inundación de la membrana. Además, este polímero es incapaz de retener agua a temperaturas mayores a 80°C , lo que limita su funcionamiento a temperaturas altas.

El diseño de las pilas de combustible requiere que las membranas de Nafion sean muy delgadas, no obstante, estas membranas forman un medio muy efectivo de separación entre los gases reactantes, manteniendo separados el combustible (hidrógeno) del oxidante (oxígeno). Esto es fundamental para el funcionamiento de la celda, en caso de que la membrana presentara

conductividad eléctrica, los electrones fluirían por ella, en vez de a través del circuito externo, causando un cortocircuito en la celda.

El rendimiento durante la utilización de celdas tipo PEM ha mejorado significativamente desde que se descubrió Nafion en 1968. La utilización de Nafion ha implicado lograr una vida útil superior a las 50.000 horas, pero no todo son ventajas, como ya hemos mencionado anteriormente presentan un límite de temperatura alrededor de los 100°C, puesto que a mayor temperatura su conductividad desciende drásticamente. Asimismo, tiene la desventaja de que su proceso de fabricación tiene un elevado precio, porque este resulta muy complejo (Zaidi:2009).

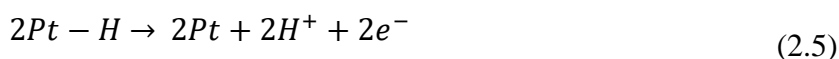
Debido a estos problemas, se está investigando en la búsqueda de nuevas membranas que sean más eficientes y económicas. Se están realizando algunas pruebas con membranas fabricadas a partir de Polietileno (PE), Polietercetonas sulfonadas (PEEK) y con mezclas de polímeros como la de estireno y divinilbenceno (Zaidi:2009).

2.3.2 Electrodo

Los electrodos son conductores eléctricos compuestos por un material poroso y recubiertos con un electrocatalizador. Los electrocatalizadores son necesarios para que se acelere la reacción química, debido a que, sin ellos, la reacción sería muy lenta. Además, para conseguirlo se tiene que superar una energía de activación que debe ser bastante inferior a la energía liberada para que la reacción sea un proceso rápido. Existen diversos tipos de catalizadores, pero el que mejor trabaja y el más usado es el platino (Pt), pues genera la mayor densidad de corriente en relación con la entalpía del hidrógeno absorbido. En contra, es un material excesivamente caro y es uno de los motivos por los que la tecnología basada en PEMFC se encuentra en una fase pre-comercial.

La función del platino en la pila PEM ocurre cuando el hidrógeno atraviesa la capa de difusión, llega al ánodo, el cual contiene la capa de platino y cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrogeno y dos de platino. Seguidamente, cada átomo de hidrógeno libera un electrón para formar un ión positivo (H⁺). La reacción mencionada se muestra en las ecuaciones 2.4 y 2.5.





El uso de los catalizadores hace que se formen compuestos intermedios que se descomponen rápidamente regenerando el catalizador, debido a esto, el platino nunca se consume ni sufre una modificación permanente. A causa de estos compuestos intermedios, las reacciones de las celdas PEM dejan de ser tan lentas, puesto que la energía de activación es bastante menor como se ve en la Figura 2.5.

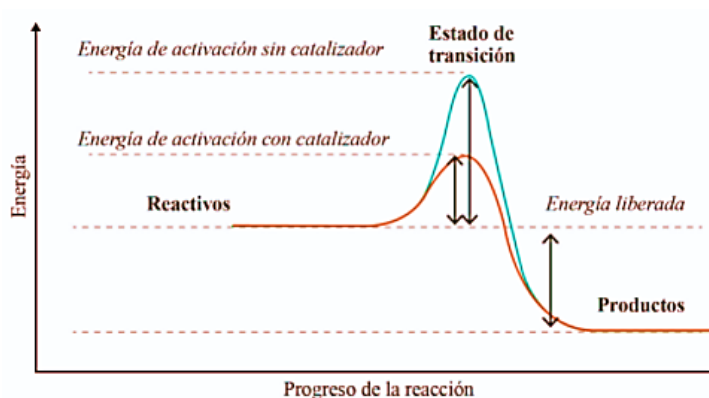


Figura 2.5 Energía requerida para que ocurra una reacción (Jiménez:2019)

2.3.3 Platos monopolares

Las placas colectoras se encuentran en los extremos de la celda permitiendo la correcta distribución de los gases reactantes y recolectando la corriente generada. Además, otras funciones importantes son el control del calor generado en las áreas activas y proporcionar una estructura de soporte para los electrodos sin aumentar demasiado el peso de la pila. Es por estos motivos por lo que el material requerido debe ser buen conductor eléctrico, conductor térmico, con bajos niveles de corrosión, fácil de mecanizar, ser impermeable, tener una buena estabilidad química, ser de bajo peso, económico y que presente unas buenas propiedades mecánicas.

Los materiales más empleados para su fabricación son el grafito, el acero inoxidable y otros materiales metálicos a los que se le añade una capa superficial de compuestos especiales que sirven para impedir la corrosión y la disolución de iones, aunque se siguen buscando nuevos materiales que mejoren las condiciones mencionadas (Barreras:2012).

Las placas presentan unos canales o conductos que sirven para distribuir los gases reactantes hasta un área activa y evacuar el agua generada en las reacciones electroquímicas.

Existe gran variedad de diseños de placas, pero hay tres de ellos que aportan mejores eficiencias. El diseño en serpentín es bastante fiable y de fácil construcción, pero presenta algunos inconvenientes, el combustible se va agotando a lo largo del recorrido y una obstrucción podría impedir el flujo de los gases. En algunas ocasiones puede acumular agua en el cátodo con la utilización de oxígeno de la atmósfera. El diseño en paralelo es otro método muy utilizado ya que los canales de flujo necesitan menos gas y tiene una mejor distribución. El único inconveniente es que, si ocurre una obstrucción, el gas se distribuye por el resto de canales, dejando sin usar una porción del catalizador. Otros diseños se basan en formas geométricas de espirales, romboides y de canales cruzados.

CAPÍTULO 3

3 TERMODINÁMICA

3.1 Curva de polarización

Es importante analizar el voltaje real de las celdas de combustible y compararlo con el voltaje teórico. El voltaje real es disminuido por la presencia de resistencias óhmicas y protónicas, pérdidas por activación y pérdidas por concentración. Se puede visualizar gráficamente las pérdidas mencionadas anteriormente, en régimen estacionario, mediante las curvas de polarización (ver Figura 3.1).

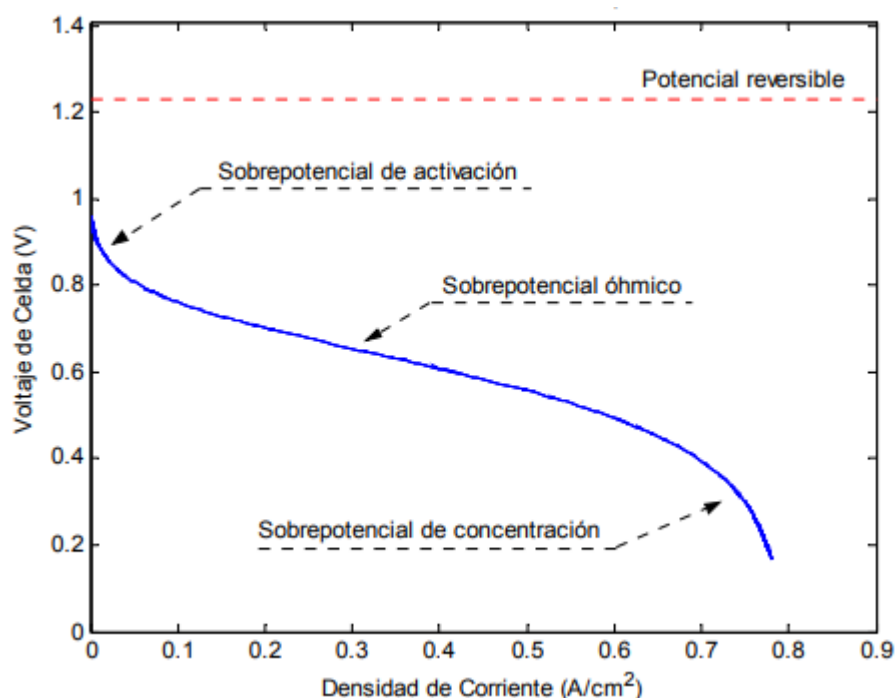


Figura 3.1 Curva de polarización típica de una pila PEM
(Escobedo:2006)

En el comportamiento típico de una curva de polarización se observa tres zonas características. La primera se genera una rápida caída de tensión al empezar a demandarse corriente debido a los procesos de sobretensión asociados a diferentes procesos de electrodo. La segunda se corresponde con el sobrepotencial óhmico donde la tensión disminuye de manera lineal según la ecuación de Ohm. Por último, cuando se requiere gran cantidad de corriente, la tensión cae drásticamente, debido a las pérdidas por transporte de masa o concentración

En condiciones de equilibrio, se definen las siguientes ecuaciones:

$$dG = 0 \quad (3.1)$$

$$dG = dH - TdS \quad (3.2)$$

$$dH = TdS \quad (3.3)$$

Para un proceso estacionario, la cantidad máxima de energía que se puede extraer de un combustible depende de la entalpía de reacción del combustible usado. La entalpía se puede definir como:

$$H = U + PV \quad (3.4)$$

$$dH = dU + d(PV) \quad (3.5)$$

Donde U es la energía interna, P es la presión del sistema termodinámico y V es el volumen. Para una presión constante, la ecuación se quedaría de la siguiente forma:

$$dH = dU + dW \quad (3.6)$$

Si la variación de volumen es cero, entonces el trabajo es cero y el calor asociado al proceso es igual a la variación de la energía interna del sistema.

$$dH = dU \quad (3.7)$$

3.2 Sobrepotencial de Activación

En una celda de tipo PEM, los electrodos se encuentran separados mediante un electrolito sólido. El contacto producido entre el electrodo y el electrolito recibe el nombre de interfase electrodo-electrolito, el cual presenta una separación y acumulación de cargas en ambos lados de cada interfase, fenómeno conocido como doble capa. Este fenómeno se debe a que cada electrodo presenta un flujo de electrones, por su material metálico, y el electrolito está constituido por un polímero conductor de protones. Esto conlleva una diferencia de potencial y afecta al comportamiento dinámico de las pilas. Es el responsable de la función capacitiva de la

pila, que sirve para amortiguar las variaciones de tensión ante la posibilidad de cambios bruscos en la cantidad de corriente demandada.

Las reacciones que se producen en la interfase, soportan la transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y las partículas ubicadas en el electrolito. Este proceso se conoce como transferencia de carga. En el recorrido se observa que a medida que se mueve el ion, cambia su energía potencial, lo que significa que el ion recibe una cantidad de energía de activación para que pueda llevarse a cabo la transferencia de carga (Escobedo:2006).

La diferencia de tensión desde el equilibrio es indispensable para que se produzcan las reacciones químicas, es lo que se llama polarización de activación. Está relacionada con la velocidad de las reacciones que se realizan en los electrodos, asociada, a su vez, con la barrera de potencial que tienen que superar todas las reacciones químicas para iniciarse. Si la densidad de corriente es mayor, las pérdidas por activación serán menores.

Las pérdidas por activación se producen en el ánodo y cátodo de la pila, con la diferencia de que la reacción del oxígeno necesita superar unas barreras energéticas más altas, por lo que esta reacción será más lenta que la de la oxidación del hidrógeno.

Representando el logaritmo de la densidad de corriente frente a la caída de tensión se obtiene el Diagrama de Tafel. Observando la Figura 3.2, se ve claramente que, para minimizar las caídas de tensión en la pila de combustible, es mejor tener una densidad de corriente alta.

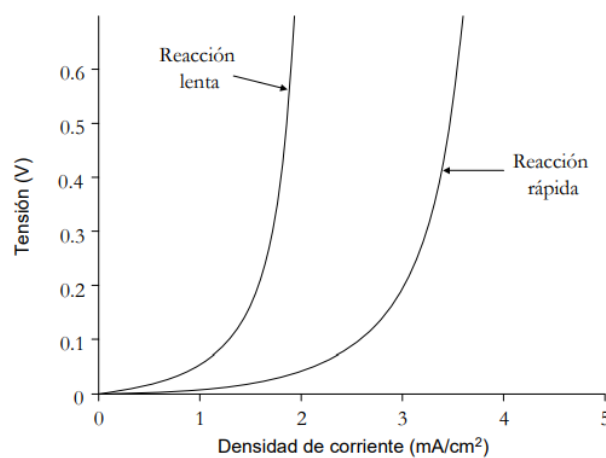


Figura 3.2 Diagrama de Tafel para dos reacciones químicas

Para conseguir tener las mínimas pérdidas por activación se pueden tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Aumentar la temperatura de operación de la pila, lo que aumenta la energía total que hay en el sistema
- Hacer uso de mejores catalizadores
- Aumentar la concentración de los reactivos
- Que exista la mayor área de operación posible en los electrodos

El aumento de la densidad de corriente demandada hace que disminuya la tensión en la pila. De acuerdo con la Ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha zF} \log\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (3.8)$$

El sobrepotencial define que para que se inicie la activación, se necesita una energía asociada con el proceso de transferencia de carga, lo que genera pérdidas en el potencial reversible o de Nernst.

3.3 Sobrepotencial Óhmico

Los electrodos de la celda de combustible están formados por material conductor recubierto de electrocatalizador. El material conductor presenta una pequeña oposición al flujo de los electrones. Este inconveniente se debe a las características del material utilizado, las imperfecciones que pudiese presentar y la temperatura a la que se encuentra. Esta resistencia se denomina resistencia electrónica (R_e^-).

En la membrana se lleva a cabo la conducción de protones desde una interfase a otra. La conducción se ve limitada por la temperatura y la cantidad de agua en su interior, lo que se define como una resistencia al flujo de protones a través de la membrana, denominada resistencia protónica (R_p^+). Estas pérdidas se pueden minimizar haciendo uso de una membrana de un espesor lo más pequeño posible.

Existen también otros elementos de la celda que conllevan una resistencia, como son las placas, las capas de difusión e incluso los cables de conexión. A esta resistencia se le denomina resistencia electrónica de la celda (R_{cell}). Dependiendo de los materiales, su conductividad y conexiones, se obtiene una resistencia de pequeño valor, la cual puede llegar a despreciarse, o bien de una magnitud importante.

Si se une la resistencia electrónica y la ocasionada por el paso de los electrones a través de la celda, se obtiene una resistencia equivalente, llamada resistencia de hardware (R_H).

$$R_H = R_{e^-} + R_{cell} \quad (3.92)$$

Se establece que la caída de potencial o sobrepotencial de estas resistencias, puede demostrarse a través de la ley de Ohm.

$$\eta_{\acute{o}hmico} = j \cdot R_T \quad (3.10)$$

Lo que representa las pérdidas óhmicas de una celda y donde:

$$R_T = R_{p^+} + R_H \quad (3.11)$$

Esta es la región de operación que tiene más linealidad, por ello se trabaja, se estudia y se modela en esta zona.

3.4 Sobrepotencial de Concentración

Una pila de combustible PEM tiene que alimentarse continuamente con reactantes para poder generar energía. El reactante debe ser difundido a través de la pila hasta la superficie en contacto con el electrolito. Ahí se consume al generarse la reacción, es por esto que aparece un gradiente de concentración, es decir, la concentración en la superficie es menor que la concentración suministrada. Esto afecta a la velocidad de reacción y al potencial necesario para generar una determinada corriente.

Minimizar las pérdidas por concentración puede ser difícil, pero se suelen aplicar aproximaciones y simplificaciones que son lo suficientemente adecuadas para un buen funcionamiento. Se pueden reducir mediante una variación en la concentración, así como en la presión de suministro de reactantes, modificando las superficies de contacto catalizadas y las estructuras de flujo por las que fluyen los gases para llegar al catalizador.

Una aproximación usada comúnmente es la que aplica el concepto de película de Nernst, en ella se asume que la superficie del electrodo se recubre por una capa que se comporta como una película inactiva uniforme. La película facilita que no se cree transferencia por movimiento volumétrico convectivo interno, mientras que en el exterior se efectúa una convección lo suficientemente buena para mantener la concentración uniforme. Esta situación se muestra en la Figura 3.3

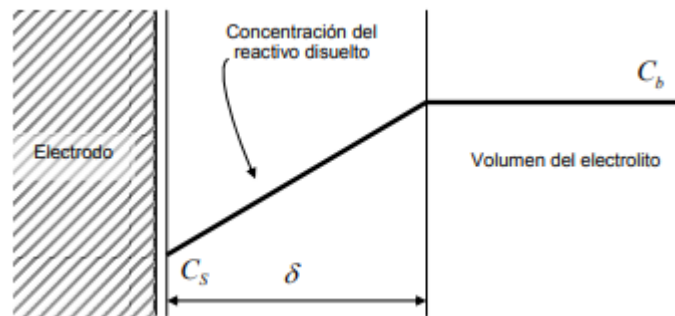


Figura 3.3 Capa de difusión sobre la superficie del electrodo (Escobedo:2006)

Cuando una celda se encuentra activa, se puede alcanzar una densidad de corriente máxima, la cual se logra conforme la reacción en la superficie sobrepasa en rapidez a la transferencia de masa, haciendo que la concentración en la superficie del electrodo disminuya a cero, es decir, la densidad de corriente no puede ser mantenida en el tiempo, ya que la concentración del reactivo es insuficiente.

$$R_{con} = -\frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{max}} \right) \quad (3.123)$$

Esta ecuación describe el sobrepotencial generado por un gradiente de concentración en los reactivos, producido por el transporte de masa. Al igual que los demás sobrepotenciales, produce pérdidas al potencial reversible.

3.5 Efecto de la Temperatura y Gestión del Agua

El contenido de humedad en la membrana de una pila de combustible PEM es fundamental para su correcto funcionamiento, ya que afecta a su conductividad. Si el electrolito no contiene la suficiente agua, la membrana se reseca y la conductividad irá disminuyendo hasta ser cero. Por otro lado, si la cantidad de agua es excesiva, puede llegar a inundar la membrana polimérica, bloqueando los poros de los electrodos y los canales de las placas bipolares, hasta su inutilidad. Debido a esta necesidad de equilibrio se requiere un control en la cantidad de agua.

El agua se produce en el cátodo, de forma que, en condiciones ideales, la membrana se debería mantener lo suficientemente hidratada. Además, el aire se suministra también por el cátodo, llevándose con él, el agua excedente fuera de la pila. El agua se absorbería por el Nafion, recorriendo todas las celdas y alcanzando el nivel óptimo de humedad.

En un sistema no ideal, como resulta en la realidad, surgen algunos inconvenientes que impiden el correcto funcionamiento.

Uno de los problemas es el arrastre electro osmótico, que consiste en que cada molécula de hidrógeno arrastra un determinado número de moléculas de agua. En una situación en la que la demanda de corriente sea muy alta, el lado del ánodo podría llegar a secarse, impidiendo que los iones de hidrógeno lleguen hasta el cátodo.

La temperatura juega un papel fundamental para evitar el arrastre electro osmótico, ya que si el hidrógeno llega lo suficientemente hidratado y la temperatura se mantiene constante, el hidrógeno arrastrará el menor número de moléculas de agua posible.

Otro problema relacionado con la temperatura se produce cuando el generador electroquímico aumenta su temperatura, el agua que contiene el electrolito se evapora. A temperaturas superiores a 60°C, el aire secará los electrodos más rápido de lo que se produce el agua en el interior de la pila.

CAPÍTULO 4

4 DISPOSITIVO DE CONTROL DE TEMPERATURA

4.1 Introducción

En la etapa de investigación de una pila de combustible se busca mejorar algunos aspectos importantes como la búsqueda de nuevos materiales, empleo de prototipos, sistemas demostrativos, sistemas reales para diferentes sectores y el desarrollo de simuladores.

Como se menciona en el capítulo anterior, la temperatura es un factor muy importante, que afecta notablemente al rendimiento de la pila. Es por este motivo que se ha creado un dispositivo de control de temperatura en la estación de ensayo de una pila de combustible de tipo PEM, que nos permite simular el comportamiento de una pila en diferentes condiciones de temperatura y humedad, con el fin de predecir cual será el comportamiento de una pila “stack” en diferentes entornos de funcionamiento.

El dispositivo desarrollado incluye el control de temperatura del ánodo, del cátodo, del borbotador de hidrógeno, del borbotador de aire, de la línea de hidrógeno y de la línea de aire. En la Figura 4.1 se puede ver de manera sencilla los elementos del sistema a controlar.

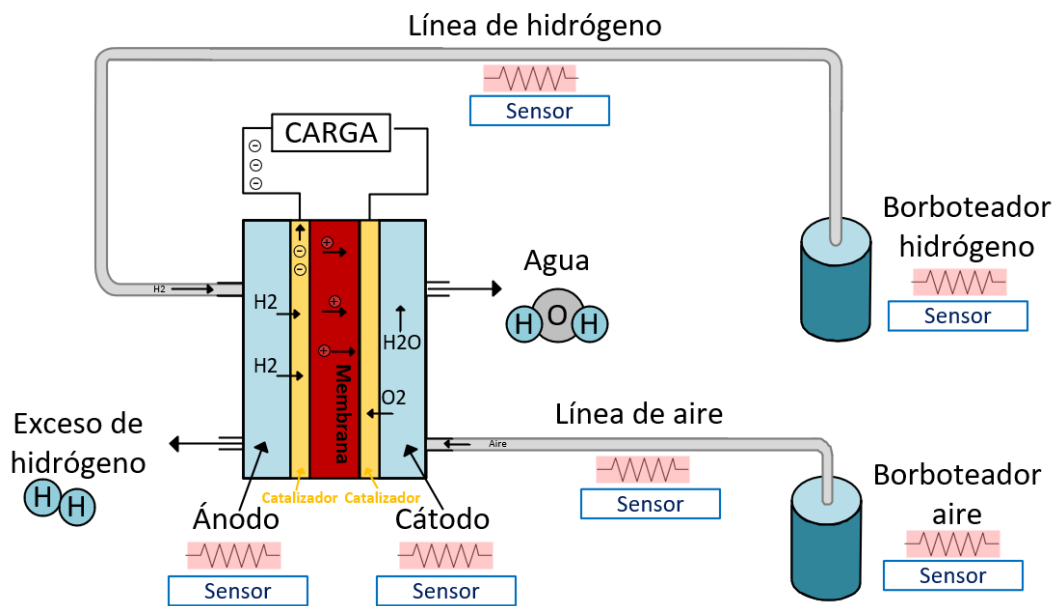


Figura 4.1 Esquema estación de ensayo termostataada de pila PEM

Cada uno de estos elementos contiene una resistencia, cuya función es aumentar la temperatura cuando sea necesario y un sensor para ajustar la temperatura de cada elemento de forma individualizada.

En la Figura 4.2 se muestra una imagen de la pila de combustible de cátodo abierto empleada en este estudio.

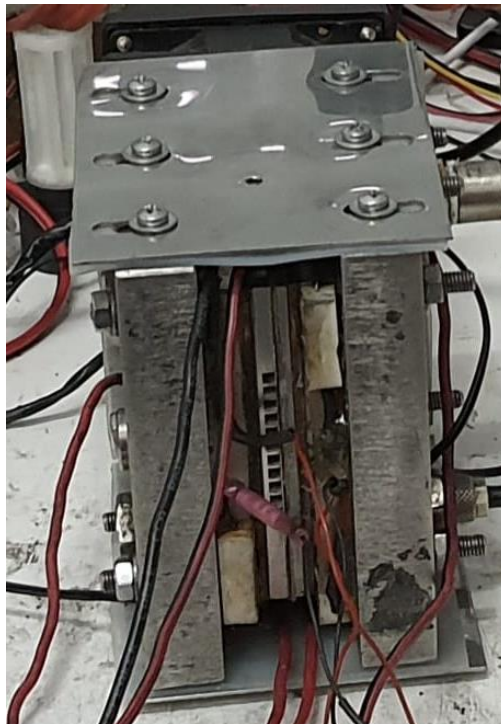


Figura 4.2 Pila de combustible PEM

En la Figura 4.3 se encuentran los siguientes elementos: (I) Línea de aire; (II) Línea de hidrógeno; (III) Borboteador de aire; (IV) Borboteador de hidrógeno.

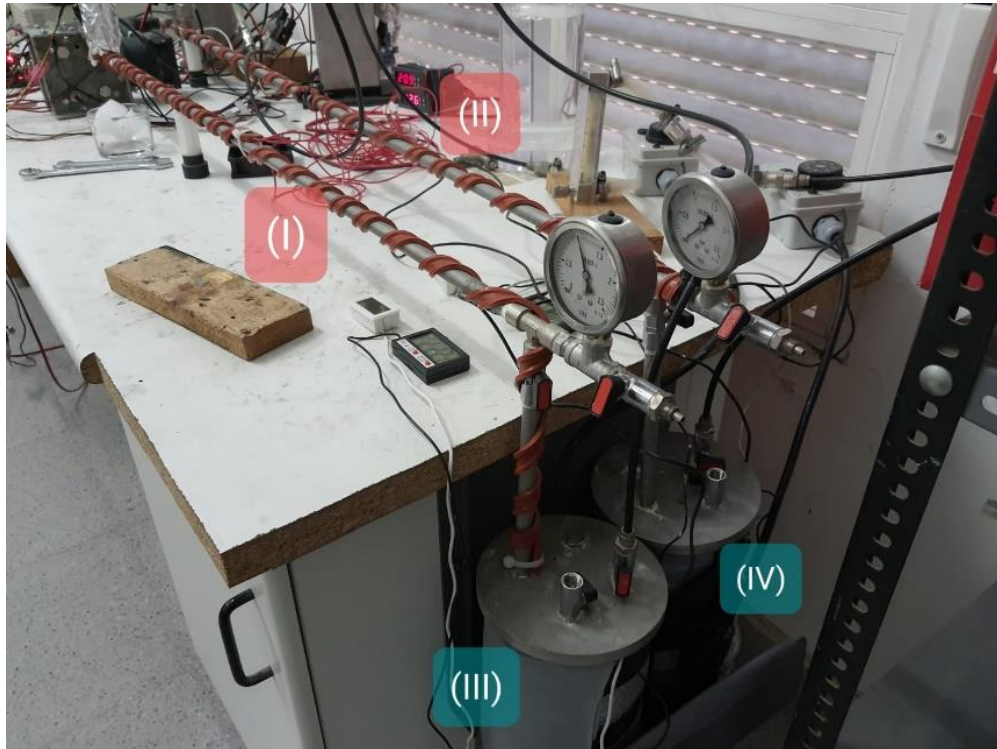


Figura 4.3 Elementos que constituyen la estación de ensayo real de la pila de combustible

Para controlar la temperatura de todos estos elementos se construyó un dispositivo electrónico con el fin de poder variar sus temperaturas en cualquier instante de forma remota, y así, poder estudiar el comportamiento de la pila en función de dichas variables, sin necesidad de estar presente en el laboratorio.

4.2 Desarrollo del dispositivo

Este dispositivo se ha diseñado basándose en un microcontrolador de Arduino, el cual permite una fácil conexión con la placa electrónica donde se ubican el resto de componentes. Arduino es una plataforma de desarrollo hardware de código abierto que tiene como objetivo principal el diseño y fabricación de placas electrónicas que integran un microcontrolador reprogramable y el entorno de desarrollo para realizar la programación de cada placa. Al ser hardware y software libre puede utilizarse para el desarrollo de proyectos sin tener que adquirir ninguna licencia. Además, tiene las ventajas de ser muy versátil, asumir un bajo coste y disponer de multitud de shields (placa de extensión) para ampliar su hardware y facilitar las conexiones con los componentes necesarios. La empresa transmite que es una herramienta diseñada para artistas, diseñadores y cualquier interesado en crear objetos o entornos interactivos. En la Figura 4.4 se muestra el logo de la empresa.



Figura 4.4 Logo de Arduino (Novillo:2018)

Arduino fue creado por Massimo Banzi en el Instituto de Diseño Interactivo de Ivrea, ubicado en Italia, en el año 2005. Se basaba en una placa electrónica con un microcontrolador al que solo se le podían conectar resistencias y leds, tampoco contaba con un lenguaje para su programación. Nació por la necesidad de tener material de educación para los estudiantes, a un precio bajo. Al ver el éxito que obtuvo se sumaron al equipo Harmando Barragán y David Mellis quienes crearon el entorno de desarrollo, llamado Wiring. Además, también participaron David Cuartielles y Tom Igoe, los cuales mejoraron la interfaz de hardware (Novillo:2018).

Actualmente, el microcontrolador integrado es ATmega de la marca Atmel. Para la comunicación tiene varios puertos digitales y analógicos que permiten la comunicación directamente con el dispositivo, o a través del envío de señales por ethernet, bluetooth, wifi, entre otros.

Hay diferentes modelos de Arduino, cada uno creado para situaciones diferentes, por ejemplo, el modelo Arduino BT consta de un módulo de bluetooth para la comunicación inalámbrica y el modelo µduino, es la placa más pequeña de Arduino, teniendo un tamaño parecido al de una tarjeta microSD. También se encuentran diferencias en el número de pines E/S y el modelo del microcontrolador, a pesar de que todos pertenecen a la misma familia y tienen características muy parecidas de software, librerías y documentación.

En este proyecto se ha utilizado el formato de Arduino Uno, debido a que sus características son suficientes para cumplir con el objetivo.

Además de la placa de Arduino se necesita otra placa donde conectar el resto de componentes. En un principio se usó una protoboard, también llamada breadboard, que es una

placa construida con plástico y multitud de orificios, en los que se pueden insertar con facilidad componentes electrónicos para hacer un prototipo. En la Figura 4.5 se muestra el primer diseño que se realizó.

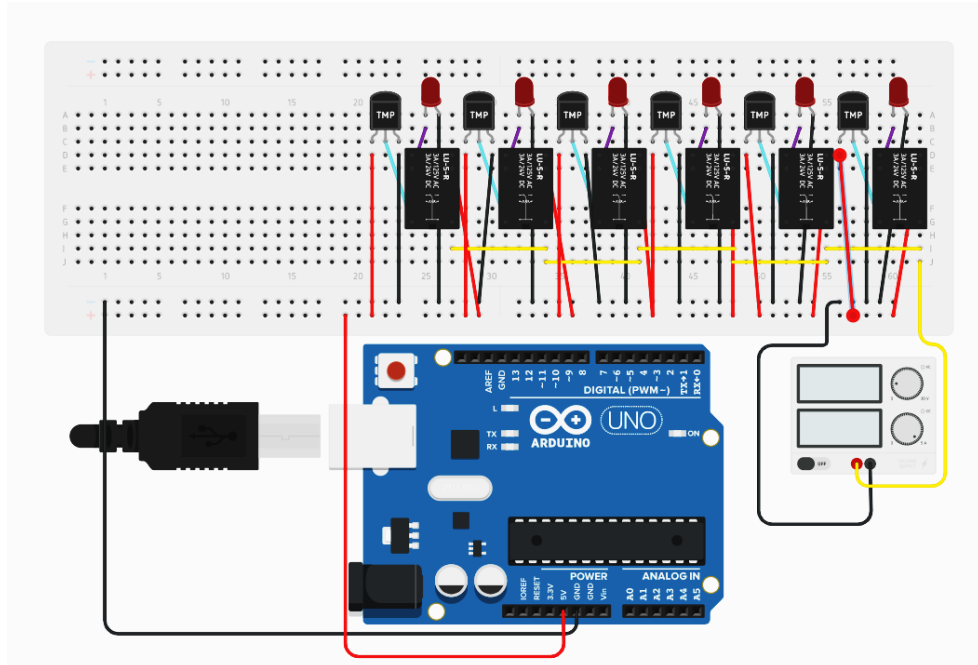


Figura 4.5 Primer diseño del dispositivo

Los componentes que se usaron en la primera prueba fueron seis relés de potencia SRD-05VDC-SL-C, seis sensores digitales DHT22 capaces de medir temperatura y humedad relativa, seis diodos leds y una fuente de alimentación de 5V.

El objetivo de esta prueba era comprobar que la programación funcionaba correctamente, de una manera sencilla. El programa permitía establecer una temperatura determinada para cada sensor. Los relés asociados a cada sensor eran los encargados de encender el led correspondiente cuando la temperatura fuese inferior a la deseada y apagarlo cuando estuviese por encima o justo en la temperatura definida.

Para pasar a la instalación en la pila de combustible era necesario cambiar los primeros sensores por otros que se pudiesen insertar en el ánodo y cátodo. Los sensores elegidos fueron los DS18B20 por su versatilidad y precio económico. Teniendo que añadir una resistencia de 4.7 k Ω .

Cuando se creía tener todo listo para la instalación se presentó un inconveniente. El voltaje que podían soportar los relés adquiridos era inferior al necesario para la instalación, por lo que se tuvo que adaptar el circuito, incorporando dos encapsulados ULN2803A, que contienen un conjunto de transistores, y seis relés G2RL-1A-E2-CV-HA DC5, obteniendo como resultado el esquemático de la Figura 4.6.

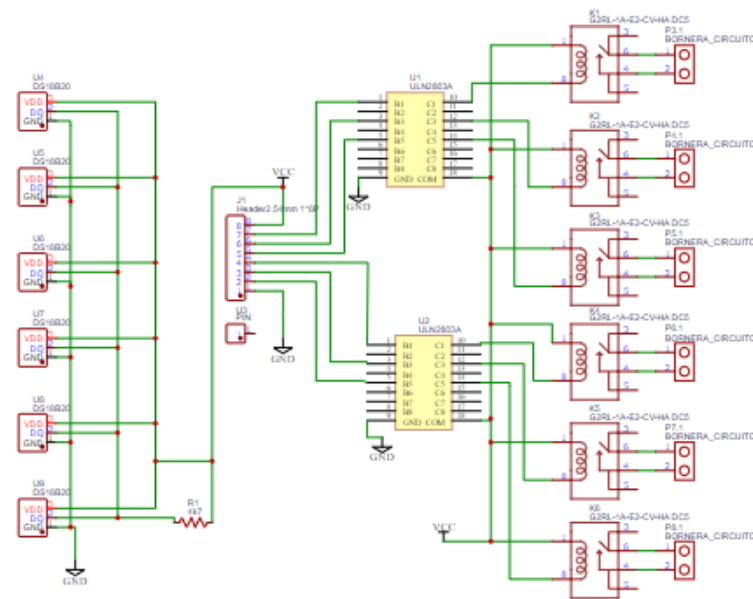


Figura 4.6 Esquema eléctrico

Para el diseño final se decidió prescindir de la protoboard, ya que las conexiones con esta placa son algo débiles y puede provocar accidentes. En su lugar se decidió usar una placa stripboard (ver Figura 4.7). Esta placa está construida por un material no conductor y perforada a lo largo de toda la superficie. Las perforaciones están rodeadas de un material conductor y conectadas entre ellas a lo largo de una fila y separadas del resto de filas.

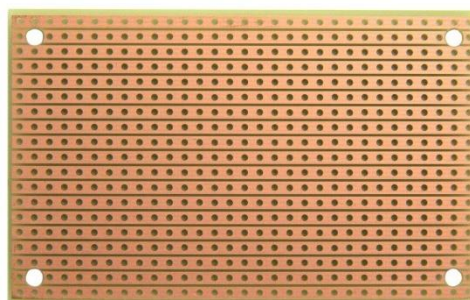


Figura 4.7 Stripboard

El diseño implantado en el ensayo se muestra en la Figura 4.8. Este diseño cumple a la perfección con los requisitos de la celda de combustible y funciona correctamente.

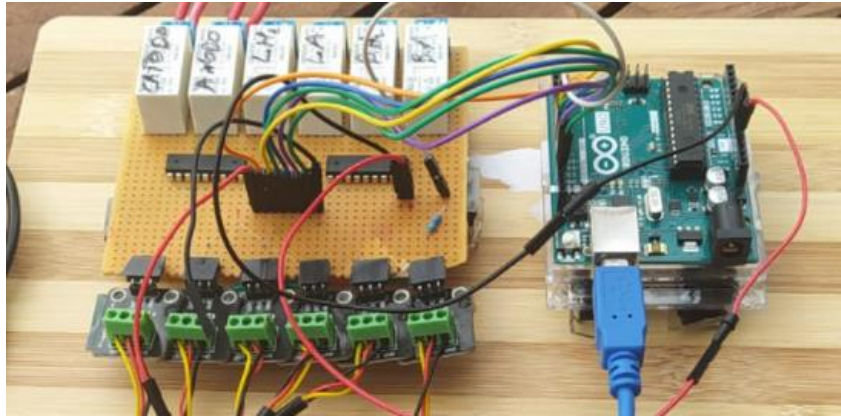


Figura 4.8 Dispositivo de control

En la Figura 4.9 se ve la parte inferior de la placa, con todas las conexiones realizadas.

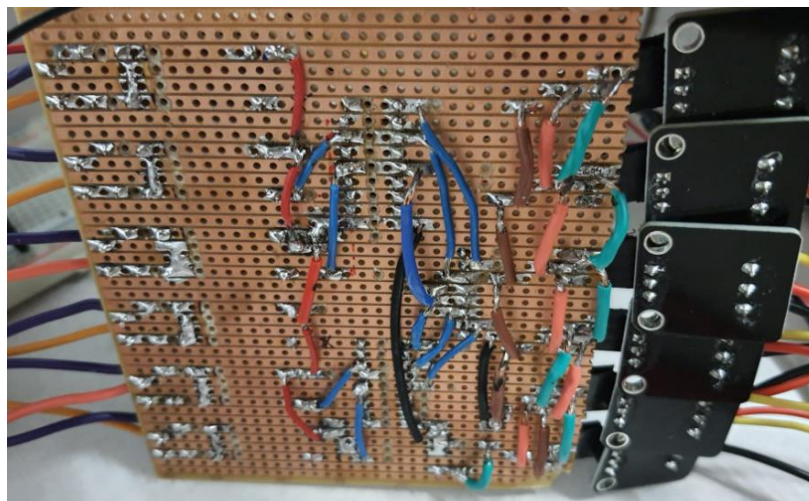


Figura 4.9 Conexiones del circuito

Una vez acabado y con todo en funcionamiento, se realizó también un diseño en circuito impreso o PCB (Printed Circuit Board) por la posibilidad de reemplazar a la placa perforada en un futuro, debido a que es una opción más profesional.

La PCB se descubrió a mediados de los años 30, en el siglo XX, por Paul Eisler, quien propuso utilizar una hoja de aislante recubierta de cobre y aplicar un diseño de circuito impreso. Mediante un proceso químico se elimina el cobre sobrante y se crean las pistas del circuito.

En la actualidad el método de circuito mediante PCB está muy extendido. La PCB está construida por un material no conductor como la fibra de vidrio o baquelita. Sobre este material se encuentran varias capas de un elemento conductor, generalmente el cobre, y de material aislante entre ellas. Durante la fabricación se producen pistas o trazas de cobre intencionadas para conectar los componentes del circuito. La cantidad de capas varía en función de la complejidad del diseño. Además, se le pueden añadir tratamientos para mejorar sus capacidades, como la resistencia a altas temperaturas. También nos ofrecen la posibilidad de ser creadas en un material flexible para adaptarse mejor a ciertas superficies.

El circuito se muestra en la Figura 4.10, donde se puede observar a la izquierda, la cara superior de la placa, y a la derecha, la cara inferior. El conjunto de las dos caras hace que todos los componentes estén conectados por las pistas de cobre que hay en cada una de ellas.

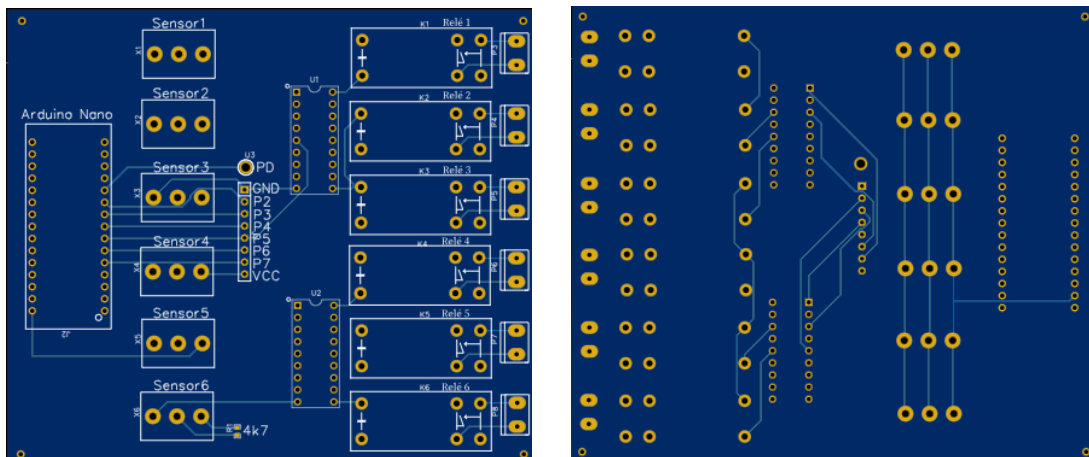


Figura 4.10 Diseño de circuito impreso

El diseño se ha realizado mediante EasyEDA, un conjunto de herramientas online que permiten diseñar y simular esquemas eléctricos y placas de circuito impreso.

La PCB contiene: un Arduino nano, que sirve para darle sentido al circuito con su programación; seis sensores que están capacitados para saber la temperatura en cada uno de los elementos que se quieren controlar; una pinera para poder conectar y desconectar los cables con facilidad; dos encapsulados, los cuales son un arreglo de transistores que ofrecen 8 salidas de alta corriente cada uno, para impulsar los relés; y por último, seis relés con sus respectivas borneras para conectar las resistencias, las cuales se encargan de calentar los elementos del sistema (línea de aire, línea de hidrógeno, borboteador de aire, borboteador de hidrógeno, ánodo y cátodo).

El circuito impreso es el mismo que el instalado en la placa stripboard, con la única diferencia en el modelo de Arduino y su posición en la placa.

4.3 Programación

La programación, como ya se ha mencionado, se realiza mediante el microcontrolador de Arduino con el lenguaje de programación C++.

En un primer momento, se realizó un programa sencillo en el que únicamente se consideraba la función de accionar el relé correspondiente al sensor que se encontrase con una temperatura por debajo de la deseada. Para explicar el código de una forma visual se ha realizado el diagrama de la Figura 4.11.

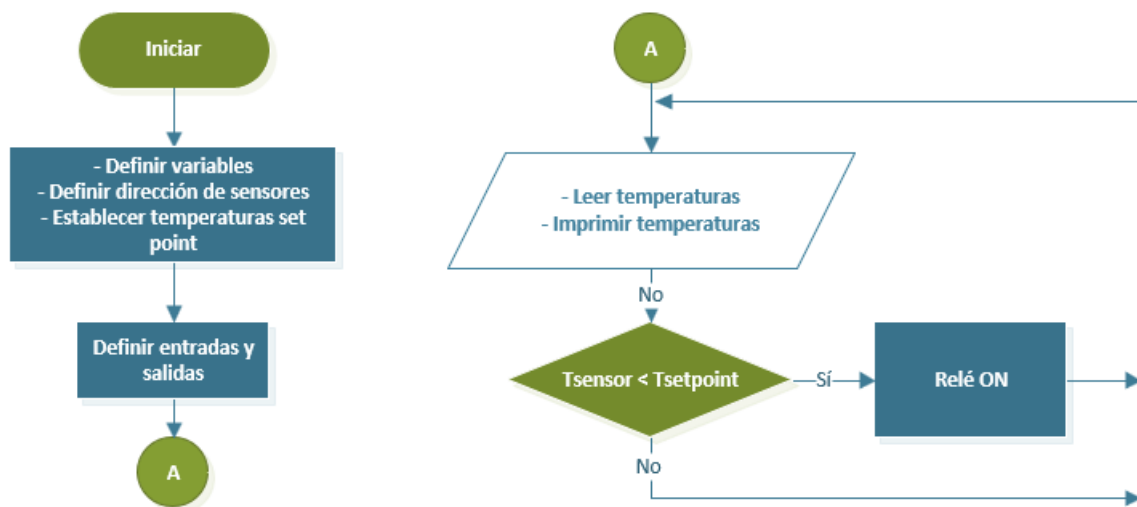


Figura 4.11 Diagrama del primer código de programación

El programa se inicia, se definen las variables, la dirección de cada sensor (todos los sensores van conectados a un mismo pin de Arduino haciendo un bus de datos y para ser identificados necesita cada uno una dirección) y se fija una temperatura para cada sensor, llamada temperatura set point. Cada una de estas temperaturas son las que se quieren alcanzar en cada elemento del sistema.

También se definen los pines que van asociados a entradas o salidas del sistema. Siguiendo el diagrama se observa un símbolo circular con la letra A que solo nos indica que el diagrama sigue en otra parte de la página.

La siguiente porción de programación es dedicada a que cada sensor se encargue de conocer la temperatura en ese instante, imprimirla por la pantalla del ordenador y compararla. Si la temperatura que mide el sensor es menor que la temperatura set point, entonces enciende el relé asociado a ese sensor. El relé es el encargado de activar la resistencia que calienta el elemento ligado a esta. Si la temperatura que se mide es mayor o igual que la que queremos obtener, entonces no hace nada y vuelve a comenzar leyendo la temperatura.

El problema que tuvo esta primera propuesta fue que no se tuvo en cuenta la inercia térmica de los elementos ni la opción de que los sensores produjesen un error en consecuencia de un fallo en el circuito.

Fue un problema que había que solucionar obligatoriamente, ya que una mala conexión en alguno de los sensores provoca una lectura de temperatura de $-127\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que el relé se activaría en todo momento, aumentando la temperatura del elemento a controlar por un tiempo indefinido. Además, al no tener en cuenta la inercia térmica, provocaba una inexactitud en la temperatura que se quería conseguir. Aunque el relé se desactivaba al llegar a la temperatura, la inercia del elemento hacía que la temperatura siguiese aumentando unos grados más.

Se tuvo que programar otra solución, cuyo diagrama se muestra en la Figura 4.12.

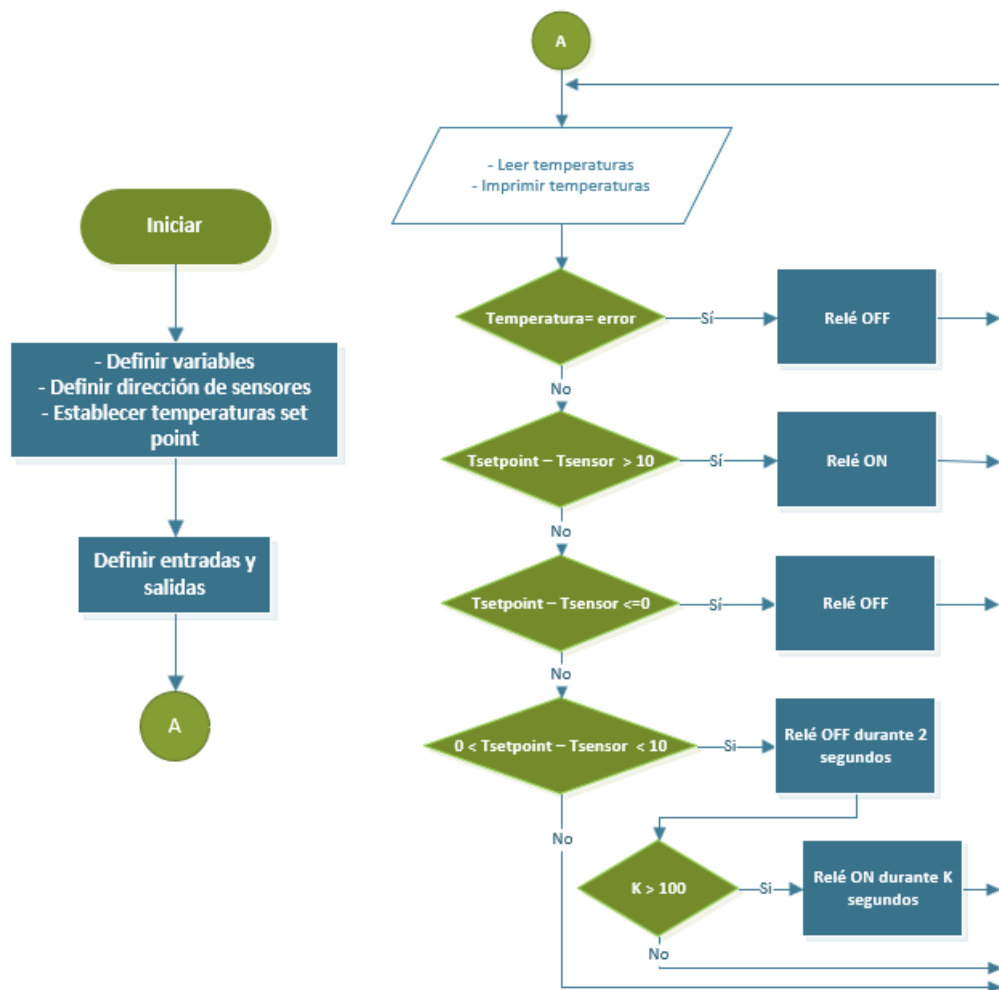


Figura 4.12 Diagrama del segundo código de programación

La primera parte de la programación sigue siendo la misma que en la solución anterior. El cambio comienza después de leer la temperatura, cuando se tienen en cuenta más condiciones. Empezando por la primera, es el caso de que algún sensor de un error en su lectura, por lo que los relés se apagarían inmediatamente. En caso de que no exista ningún error en la temperatura entonces se pasa a la siguiente condición, donde se comprueba que la diferencia de temperatura entre la que se quiere obtener y la que lee el sensor es mayor de 10 °C, si es así, el relé se enciende y después vuelven a leerse las temperaturas. Si no se cumple esa condición, se pasará a la siguiente, donde la diferencia de temperatura entre la del sensor y la requerida es menor o igual a 0, lo que quiere decir que ya se ha llegado a la temperatura deseada o está por encima, entonces el relé se desactivará y se volverán a leer las temperaturas. Por último, se encontraría la condición que evita la inercia térmica, esta condición se ejecuta cuando la diferencia de temperatura se encuentra entre 0 y 10 °C, entonces se desactivaría el relé durante dos segundos y se comprobaría si una variable K es mayor de 100. Esta variable está en función de la diferencia de temperatura del set point y el sensor, es por ello que dependiendo de los grados que falten para llegar a la temperatura deseada, se cumple esta condición y se activa el relé durante un tiempo K, es decir, cuando faltan menos de diez grados para llegar a la temperatura deseada, el relé se va encendiendo un tiempo determinado y apagándose dos segundos, para que la inercia térmica sea la menor posible. Al acabar de accionar el relé se vuelven a leer las temperaturas.

Aunque en el diagrama se muestra la solución para un sensor y un relé, se haría lo mismo para el resto. Con esto, se concluye el código de programación que se puede observar completo en el Anexo I.

En la Figura 4.13 se muestra la salida por pantalla, donde se imprimen los datos que el programa se encarga de leer y escribir.

```

tiempo(min)=15.38 T.Anodo(40):39 T.Catodo(40):39 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=15.54 T.Anodo(40):39 T.Catodo(40):39 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=15.71 T.Anodo(40):39 T.Catodo(40):39 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=15.87 T.Anodo(40):39 T.Catodo(40):39 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=16.03 T.Anodo(40):39 T.Catodo(40):39 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=16.19 T.Anodo(40):40 T.Catodo(40):40 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=16.35 T.Anodo(40):40 T.Catodo(40):40 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=16.51 T.Anodo(40):40 T.Catodo(40):40 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=16.66 T.Anodo(40):40 T.Catodo(40):40 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25
tiempo(min)=16.81 T.Anodo(40):40 T.Catodo(40):40 T.B.A(10):25 T.B.H(10):25 T.L.A(10):25 T.L.H(10):25

```

Figura 4.13 Salida del programa de control de temperaturas

Los datos que aparecen en la salida del programa son el tiempo (expresado en minutos) y las diferentes temperaturas fijadas en la estación de trabajo (entre paréntesis, los set-points de cada temperatura y las temperaturas registrada por cada uno de los sensores). En el ejemplo que se muestra, la temperatura del ánodo y la del cátodo se establece una temperatura de set-point de 40 °C y una lectura de 40 °C, mientras que el resto de temperaturas se fijan temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, en nuestro caso fijamos un set-point de 10 °C, para que los relés no se activen y así tan solo medimos con los diferentes sensores la temperatura ambiente en cada punto.

CAPÍTULO 5

5 CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL

5.1 Arduino Uno

Este modelo de Arduino contiene el microcontrolador ATmega328P, que cuenta con 32 KB de memoria flash, 2 KB de memoria RAM y 1 KB de memoria EEPROM, además su arquitectura es de tipo AVR. Esta placa se compone por 14 entradas/salidas digitales (6 de ellas con salida PWM), 6 entradas analógicas, un cristal oscilador a 16 MHz, una cabecera ISCP y un pulsador de reset. Tiene un tamaño de 74x53 mm y utiliza una conexión USB para su comunicación, a través de la cual puede ser alimentada a 5 V o si se prefiere puede alimentarse a 9 V mediante una fuente de alimentación externa. A su vez, el Arduino Uno puede proporcionar 5 o 3.3 voltios para alimentar otro circuito. La Figura 5.1 muestra una imagen de ambos lados del Arduino Uno.

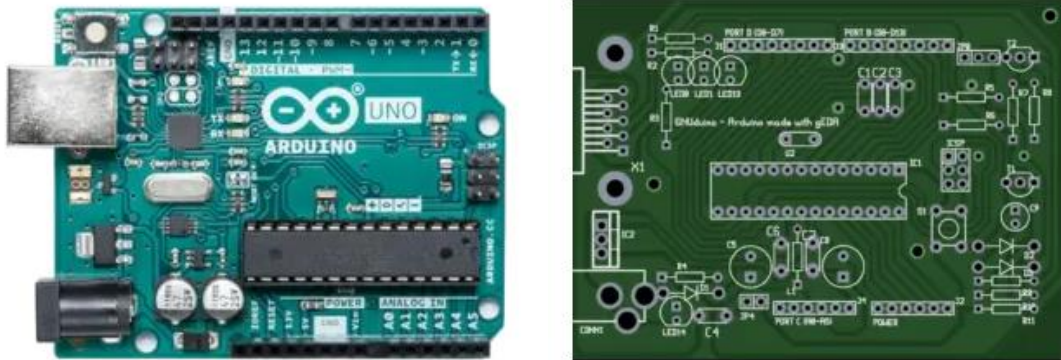


Figura 5.1 Placa de Arduino Uno

5.2 Sensores

Los sensores de temperatura utilizados en los primeros ensayos fueron los DHT22, un sensor que permite controlar la temperatura y humedad relativa de forma simultánea. Dichos dispositivos contienen un sensor capacitivo para la humedad y un termistor para la temperatura. La salida es una señal digital que se muestra mediante un pin de datos. En la Figura 5.2 se muestra una imagen de dicho sensor y sus conexiones.

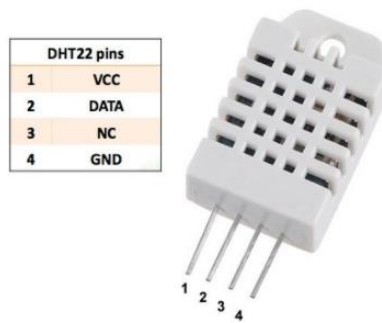


Figura 5.2 Sensor DHT22

El pin VCC se conecta a 3-5V, el pin GND al GND de Arduino, y el pin de DATA a un pin digital de Arduino. Si se quiere conectar seis sensores, como en este caso, se necesitarían seis pines de datos. Además, este sensor solo puede obtener datos cada dos segundos.

Finalmente, el sensor elegido para este trabajo fue el DS18B20, un sensor de temperatura sumergible, digital y que utiliza el protocolo 1-Wire para la comunicación, lo que supone que tan solo necesita un pin de datos, conectando así, más de un sensor en un mismo bus. Cada sensor tiene una dirección única de 64 bits con la que se puede identificar de forma precisa a cada uno de ellos. Gracias a este sistema, la transmisión de datos tiene muy poco ruido, al ser datos digitales. Este sensor es un sensor económico, que se encuentra dentro de un encapsulado impermeable que lo hace ser muy interesante para su empleo en una gran variedad de aplicaciones, como se muestra en la Figura 5.3.



Figura 5.3 Sensor DS18B20

Incluye una placa de conexión con unas bornas para facilitar el cableado. Dicho sensor puede ser empleado para un rango de temperaturas desde $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una precisión de $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para temperaturas entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para el resto de temperaturas la precisión es de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. La resolución del sensor es desde nueve hasta doce bits. La alimentación puede darse a través del pin de datos o usando una fuente de alimentación, en este caso se utilizará la segunda, siendo su esquema de conexión el de la Figura 5.4.

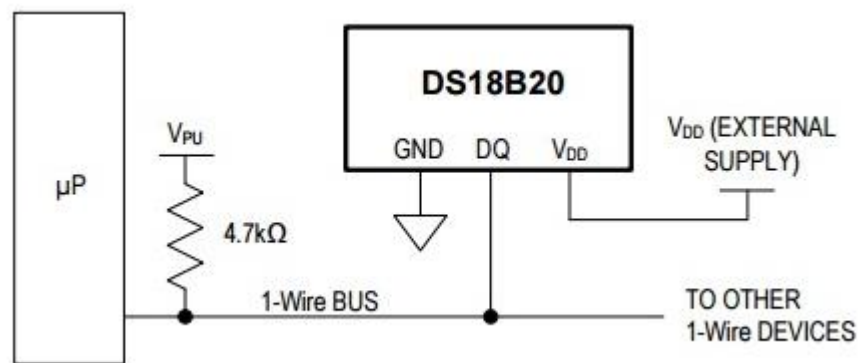


Figura 5.4 Esquema de conexión del sensor DS18B20

Es necesario añadir una resistencia de $4.7\text{ k}\Omega$ en pull-up al pin de datos. La VDD se conecta a la alimentación, en este caso a los 5 V de Arduino, y el GND a 0 V.

5.3 Relés

Los relés que se usaron inicialmente fueron los SRD-05VDC-SL-C que se muestran en la Figura 5.5. Este relé sirve para controlar otros elementos de alto voltaje o amperaje que no se pueden controlar directamente desde Arduino. Trabaja con 5 V de corriente continua, por lo que se puede alimentar también de forma directa desde una fuente externa o desde Arduino.



Figura 5.5 Relé SRD-05VDC

El voltaje máximo que puede soportar es de 250 V de corriente alterna a 10 A o de 30 V en corriente continua. Es por este motivo que se tuvieron que cambiar estos relés por otros que pudiesen manejar voltajes altos a corrientes más altas.

Los relés seleccionados finalmente son del fabricante Omron y del tipo G2RL-1A-E2-CV-HA DC5. La alimentación de este relé también es a 5 V, pero la diferencia se encuentra en que el voltaje que puede soportar es de 250 V a 23 A, por lo que este si puede satisfacer las necesidades del sistema. Su apariencia puede observarse en la Figura 5.6.

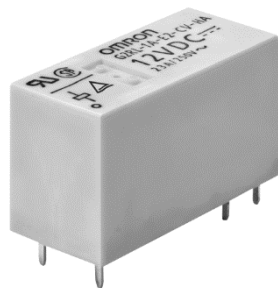


Figura 5.6 Relé G2RL-1A-E2-CV-HA

5.4 Circuito Integrado

El circuito integrado ULN2803A es un elemento intermedio para poder conectar el relé con el Arduino. Es un conjunto de transistores Darlington de 50 V y 500 mA, que está compuesto de ocho pares NPN que tienen salidas de voltaje alto. La configuración Darlington consiste en conectar dos transistores bipolares en cascada para así multiplicar la ganancia de cada transistor, es por ello que se pueden controlar cargas de potencial alta con corrientes de entrada

pequeñas. La apariencia del encapsulado y su estructura interna se puede ver en la Figura 5.8 y la Figura 5.7, respectivamente.

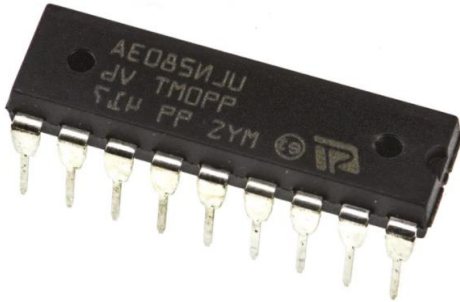


Figura 5.8 Encapsulado del circuito integrado

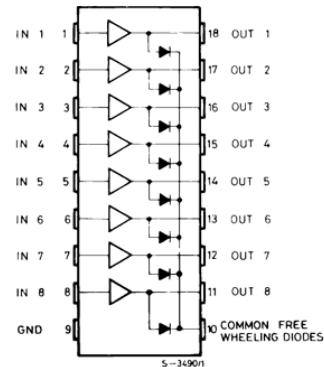


Figura 5.7 Estructura interna del ULN2803A

5.5 Otros componentes electrónicos

En este proyecto se han utilizado otros materiales que, aunque no son los elementos principales, también son de importancia. Estos componentes son muy variados, algunos solo son conectores para el circuito electrónico, otros, son aparatos auxiliares o equipos encargados de hacer lecturas de parámetros.

Entre ellos se incluyen borneras, cables, tiras de pines, resistencia de 4.7 kΩ y la placa perforada para facilitar las conexiones de todos los elementos. Algunos de ellos se muestran en la Figura 5.9.



Figura 5.9 Bornera, headers y cables

5.5.1 Multímetro

El multímetro es un instrumento capaz de medir valores de tensión, corriente y resistencia. Es una herramienta de diagnóstico, la cual se compone de una pantalla, varios pulsadores, un selector y conectores de entrada. El modelo que se ha utilizado es el Bside ADM01, se publica en la Figura 5.10.



Figura 5.10 Multímetro digital

5.5.2 Dispositivo de carga electrónica

El equipo utilizado para la célula de carga electrónica es el modelo Array 3721 que se expone en la Figura 5.11. Es un dispositivo capaz de generar capacidades de carga configurables, demandado así, diferentes valores de corriente a la celda, con un rango de tensión de 0 a 80 voltios, una corriente de 0 a 40 amperios y una potencia de 400 vatios. Se ha utilizado para realizar las curvas de polarización que se verán más adelante.



Figura 5.11 Array 3721

5.6 Platos terminales

La pila de combustible utilizada en este ensayo se fabricó en la universidad utilizando un acero inoxidable 304 para el ensamblaje de las placas del cátodo y ánodo, las cuales fueron cubiertas posteriormente por una capa muy fina de oro para mejorar su conductividad eléctrica y estabilidad electroquímica.

El ánodo fue diseñado, como se observa en la Figura 5.12, considerando canales paralelos de 2 mm de ancho, 1 mm de profundidad y 1 mm de nervadura, mientras que el cátodo fue diseñado por canales paralelos de 2 mm de ancho, 3 mm de profundidad y 1 mm de ancho de nervadura. La superficie activa total de esta única celda es de 23.1 cm².

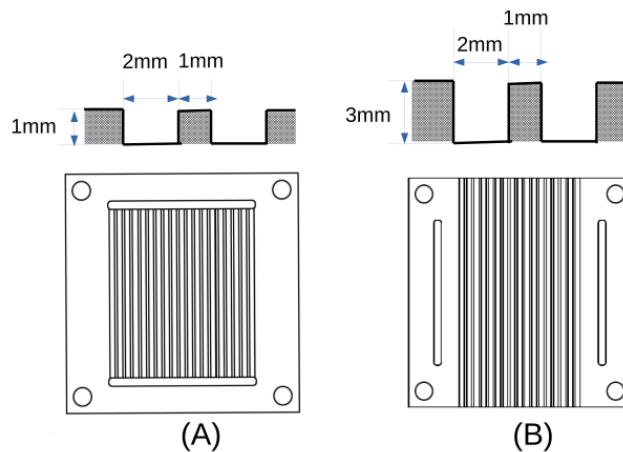


Figura 5.12 Platos usados como ánodo (A) y cátodo (B) en una celda de combustible

En esta pila de combustible, el canal del cátodo está abierto al aire y el oxígeno fluye hasta la celda mediante un ventilador externo acoplado en esta. Para evitar que se seque la membrana protónica, los canales del cátodo se fijan paralelamente a la superficie de la mesa y la velocidad del ventilador se controla electrónicamente en función de la demanda de corriente.

5.7 Electrodo

Los electrodos son una de las partes críticas que forman la pila de combustible, puesto que es el lugar donde ocurren las reacciones electroquímicas. En este sentido, hay dos formas de preparar dichos electrodos, una sobre las MPL (micro porous layer) de la GDLs (Gas Diffusion Layer) y otro, directamente sobre la membrana protónica.

El primer método, consiste en depositar el electrocatalizador mediante técnicas de pintado, serigrafía o aerografía sobre la GDL, que es un material poroso de papel carbón conductor eléctrico, al cual se le aplica una solución de Teflón para aumentar su hidrofobicidad. Así, el teflón debido a sus características hidrofóbicas, ayuda a expulsar el agua producida en el electrodo durante las reacciones electroquímicas. Para finalizar se prensa dicho electrodo con la membrana a una temperatura de 135°C, obteniéndose así el conjunto membrana-electrodo denominado MEA (Membrane Electrode Assembling).

El otro método de preparación del electrodo consiste en depositar el electrocatalizador directamente sobre ambos lados de la membrana, produciendo así en un lado de la membrana el ánodo y en el otro, el cátodo. Una vez depositado sobre la membrana, se puede también prensar en caliente con la capa de difusión de gases (GDL) para mejorar la conexión eléctrica entre el electrocatalizador y la GDL. En nuestro caso, se ha depositado una película delgada de catalizador sobre la membrana protónica mediante la técnica de electrospray, hasta conseguir una concentración de 0.2 mg de Pt/cm². La tinta se prepara con 0.04 g de Pt al 20% sobre carbono grafitizado, y 0.002 g de una solución de Nafion al 5%, que representan el 25% del peso del catalizador. Ambos se mezclan en 40 ml de 2-isopropanol y se someten durante una hora a ultrasonidos para después ser agitados durante 24 horas. Cuando se acaba este proceso, la tinta estaría lista para usarse.

CAPÍTULO 6

6 RESULTADOS

6.1 Control de temperatura

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo de este proyecto es el control de temperatura de los diferentes elementos que componen una estación de ensayo para una pila de combustible. En las gráficas de la Figura 6.1 y Figura 6.2 se ilustra el proceso de ajuste de la temperatura para algunos de dichos elementos.

En la Figura 6.1 se muestra la dinámica en el proceso de calentamiento tanto para el ánodo como para el cátodo, partiendo de temperatura ambiente hasta 40 °C para la línea de hidrógeno, el cátodo y el ánodo. Cuando se alcanza dicha temperatura, se mantiene constante la temperatura durante un tiempo de 10 minutos aproximadamente. Transcurrido este tiempo, se vuelve a aumentar la temperatura hasta los 45 °C y se mantiene nuevamente constante. Para el caso del borboteador, su temperatura tan solo se aumentó hasta los 35 °C, ya que es muy importante que esta temperatura se mantenga por debajo de la de la temperatura de la línea, y del ánodo, con el fin de evitar la condensación del agua en cualquiera de estos elementos, que pudiera dar lugar al encharcamiento de la pila.

En la Figura 6.2 se observa como la temperatura de la línea de hidrógeno y del borboteador presentan una suave inercia térmica, lo que da lugar a ese pequeño pico de subida antes de estabilizar su temperatura.

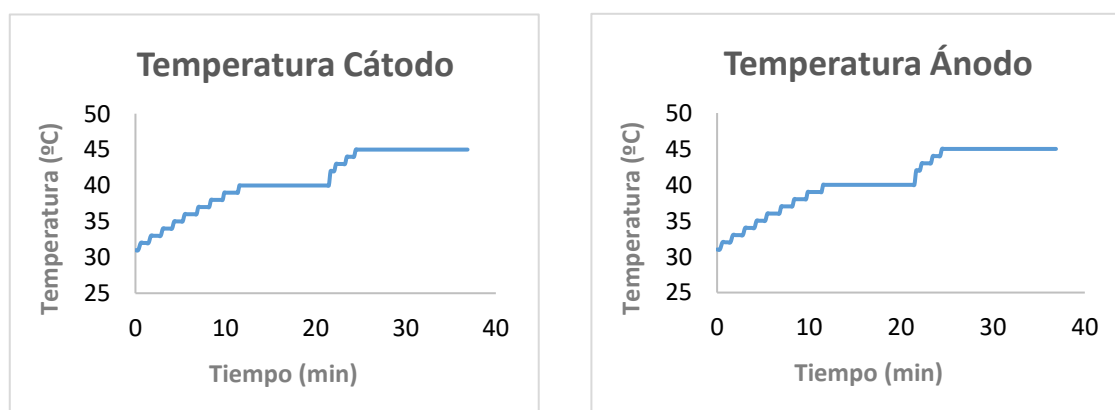


Figura 6.1 Control de temperatura en cátodo y ánodo

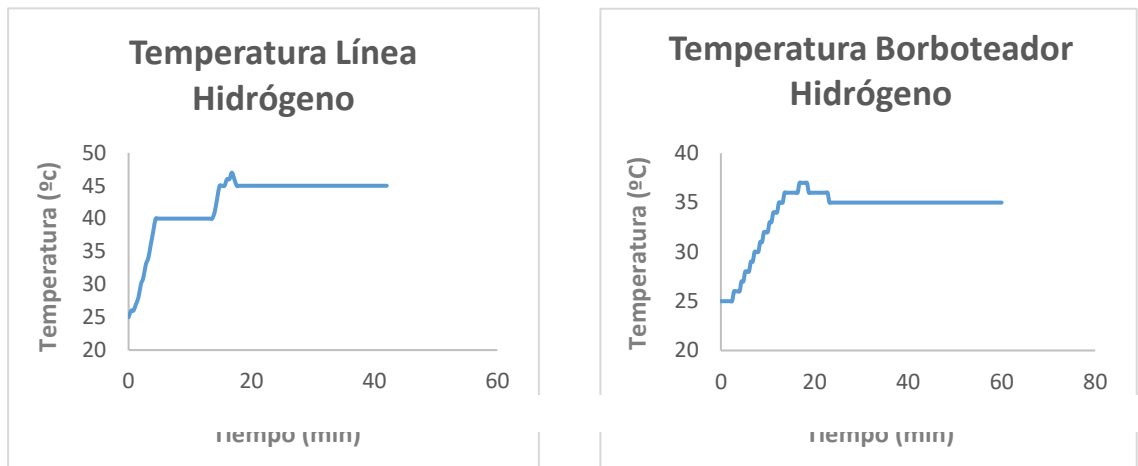


Figura 6.2 Control de temperatura en línea y borbotador de hidrógeno

Por tanto, de la variación de la temperatura del borbotador, podemos ajustar la humedad del hidrógeno suministrado a la pila de combustible.

Con los datos obtenidos, la Tabla 6.1 muestra los niveles de humedad para el hidrógeno a partir de las diferentes combinaciones de temperaturas empleadas.

T. Cátodo (°C)	T. Ánodo (°C)	T. Línea hidrogeno (°C)	T. Borbotador hidrógeno (°C)	Humedad hidrógeno (%)
30	30	25	25	20
40	40	25	25	22
41	41	40	27	30
45	45	45	35	65
45	45	45	38	73

Tabla 6.1 Temperatura y humedad en la pila

En esta tabla se contempla como se puede controlar la humedad del hidrógeno a través del manejo de la temperatura. Por tanto, de la Tabla 6.1 obtenemos los parámetros que nos permiten caracterizar las condiciones de funcionamiento de la pila, tanto en lo que se refiere a su temperatura como de la humedad del combustible empleado.

Por último, mencionar, que los valores obtenidos en la Tabla 6.1 son igualmente extrapolables para el caso del aire, en el caso de emplear una pila de tipo PEM de cátodo cerrado. Sin embargo, esta parte no pudo realizarse al restringir nuestro estudio a una pila de cátodo abierto.

6.2 Efecto de la temperatura sobre las curvas de polarización

El rendimiento de una pila de combustible puede caracterizarse a través de sus curvas de polarización, como ha sido explicado con anterioridad. Estas curvas, como se mencionan en el capítulo 3, muestran la densidad de corriente frente a la tensión desarrollada por la pila. La Figura 6.3 muestra las curvas de polarización a diferentes temperaturas.

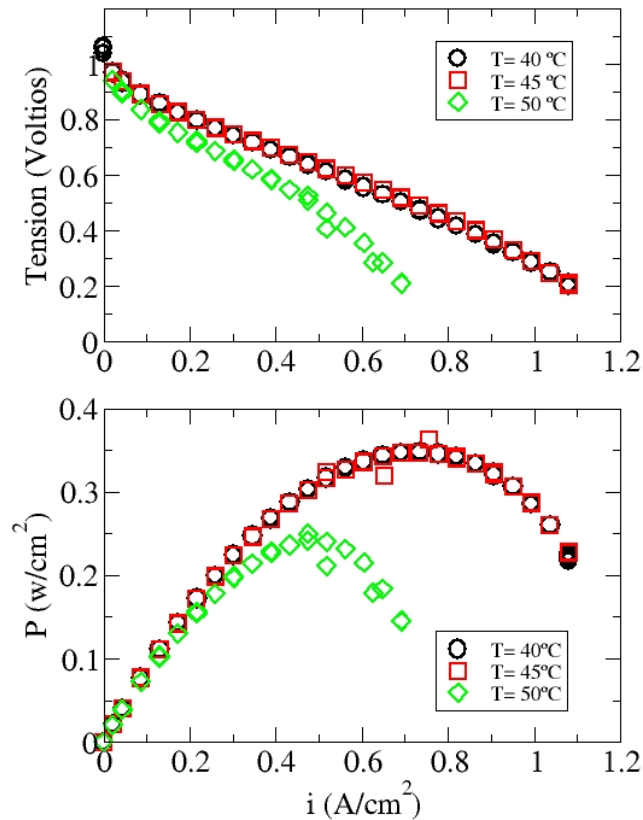


Figura 6.3 Curva de polarización y potencia a diferentes temperaturas, todas ellas con hidrógeno seco

Estas curvas fueron realizadas manteniendo constante la temperatura, y variando la densidad de corriente, la primera curva a 40°C , la segunda se realiza aumentando la temperatura a 45°C y finalmente, la tercera se estudia a 50°C .

Como podemos observar, en un rango de 40 °C como a 45 °C, ambas curvas muestran un comportamiento similar, disminuyendo su potencia de forma drástica, cuando la temperatura aumenta a 50 °C, como consecuencia de un aumento en la resistencia óhmica de la pila, como consecuencia de una deshidratación de la membrana.

Kim y col. (Kim:1995) propusieron una expresión empírica para el ajuste de la curva de polarización, de la forma,

$$E = E_0 - b \cdot \log i - Ri \quad (6.1)$$

donde,

$$E = E_r - b \cdot \log i_0 \quad (6.2)$$

Siendo E_r el potencial reversible, i_0 la corriente de intercambio, b la pendiente de Tafel y R la resistencia óhmica que incluye la resistencia eléctrica de todos los elementos de la pila y su resistencia protónica, tal y como fueron introducidas anteriormente.

La

Tabla 6.2 incluye los ajustes de las curvas de polarización.

Temperatura (°C)	E_0 (V)	b (V·dec ⁻¹)	$R(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
40	0.931	0.0268	0.6517
45	0.962	0.0005	0.677
55	0.928	0.018	0.978

Tabla 6.2 Parámetros de ajuste de la ecuación propuesta por Kim y col. (Kim:1995)

Tabla 6.2 se puede apreciar, como un aumento de la temperatura produce un incremento en la resistencia óhmica de la pila, que lleva asociado una disminución de la potencia de la pila. Si consideramos que dicho aumento en la resistencia óhmica se debe a la contribución de ambas

resistencias provenientes de la membrana protónica y del hardware de la pila, y esta última contribución permanece constante durante todos los ensayos, se observa como un aumento de la temperatura por encima de los 40 °C conlleva una disminución de la potencia desarrollada por la pila.

6.3 Curvas de polarización a diferente humedad

Con el fin de estudiar el efecto en la humedad relativa del hidrógeno sobre el rendimiento de la pila, se realizaron curvas de polarización para una pila de combustible con y sin borboteador que le proporciona diferente humedad relativa al hidrógeno, manteniendo la temperatura del borboteador a una temperatura inferior a la de la pila, con el fin de evitar la condensación del agua en su interior que pudiera dar lugar al encharcamiento de la pila. Estas curvas de polarización se observan en la Figura 6.4.

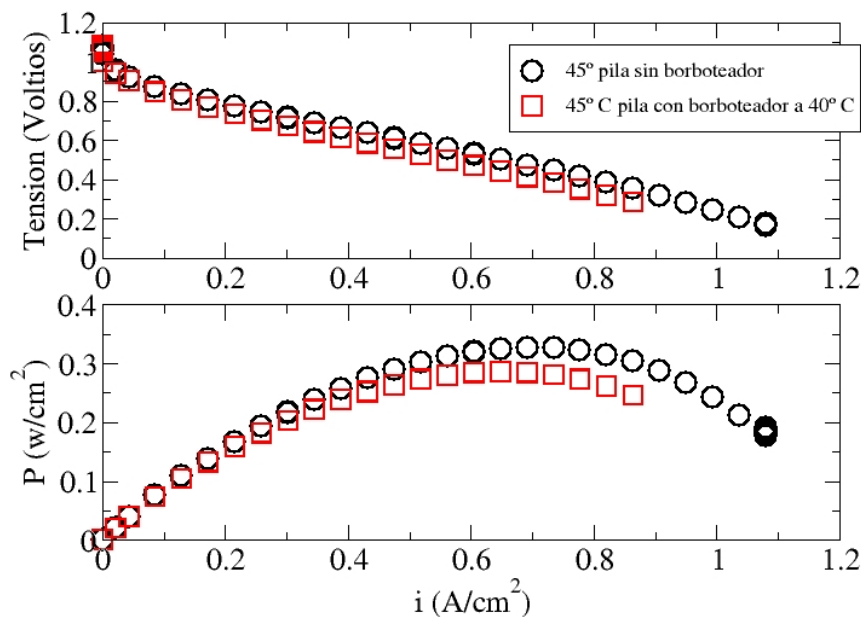


Figura 6.4 Curvas de polarización a 45 °C, con hidrógeno seco y con una humedad relativa del 70%

En dichas curvas se observa como al aumentar la humedad relativa del hidrógeno hasta un 70%, se produce una ligera disminución en la potencia desarrollada por la pila. Este efecto puede ser debido a dos factores: 1.- La generación de un exceso de agua en el interior de la pila que dificulta la llegada de gases hasta el catalizador y 2.- Una disminución en la presión parcial del hidrógeno, que según la ecuación de Nernst produce una disminución en el potencial de la pila.

CAPÍTULO 7

7 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

El objetivo principal de este trabajo ha sido el diseñar y fabricar un dispositivo electrónico para controlar de forma remota la temperatura y humedad en una estación de ensayo de pilas de combustible, de forma que podemos simular el comportamiento de una pila de combustible de tipo PEM en diferentes condiciones de trabajo.

Así, para estudiar del comportamiento de una pila de combustibles se requiere analizar su funcionamiento en función de diferentes variables como son la humedad del combustible, la temperatura de la pila (como consecuencia de la reacción exotérmica que tiene lugar en su interior), la temperatura y humedad del aire, y la velocidad del aire, entre otras variables. Por tanto, para entender el papel que juegan todas estas variables sobre los diferentes materiales empleados en la construcción de la MEA de la pila, y el diseño de los platos y de otros componentes, parece imprescindible el simular todas estas variables de forma controlada (y a ser posible de forma remota), dado que dichos estudios suelen extenderse durante días y/o semanas.

Como era de prever, la temperatura es un parámetro crítico que determina el correcto funcionamiento de una pila de combustible, apreciándose como su rendimiento disminuye de forma notable cuando la temperatura se sitúa por encima de los 50 °C, como consecuencia de un aumento de la resistencia protónica de la membrana por la deshidratación de la misma.

También hemos podido comprobar que un control de la temperatura de los borboteadores, permite controlar la humedad del combustible introducido en la pila, observando que, en este caso, un aumento de la humedad del hidrógeno produce una ligera disminución en la potencia desarrollada por la pila.

Bibliografía

- (AEMET:2021) Agencia Estatal de Meteorología. “La concentración de dióxido de carbono alcanza niveles récord pese a la reducción de emisiones causada por la pandemia”, http://www.aemet.es/es/noticias/2021/06/Record_concentraciones_co2_2021. 2021.
- (Barreras:2012) Barreras, F. y Lozano, A. “Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM”, Zaragoza: LITEC, CSIC – Universidad de Zaragoza, 2012.
- (Busby:2005) Busby, Rebecca L. “Hydrogen and Fuel Cells: A Comprehensive guide. Oklahoma: PennWell, 2005.
- (CNH:2017) Centro Nacional del Hidrógeno, “El hidrógeno”, <https://www.cnh2.es/el-hidrogeno/>.
- (Escobedo:2006) Escobedo Hernández, E. y Zamora Campos, L.A. “Modelado dinámico de celdas de combustible”, Cuernavaca, México: Cenidet, 2006.
- (Heinemann:2021) Heinemann, Niklas y alcalde, Juan y MIOCIC, Johannes M. y Hangx, Suzanne J. T. and Kallmeyer, Jens y Ostertag-Henning, Christian y Hassanpouryouzband, Aliakbar y Thaysen, Eike M. y Strobel, Gion J. and Schmidt-Hattenberger, Cornelia y Edlmann, Katriona y Wilkinson, Mark y Bentham, Michelle y Stuart Haszeldine, R. and Carbonell, Ramon y Rudloff y Alexander, “Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges”, Energy Environ. Sci., 14, 853-864, 2021.
- (Jiménez:2019) Jiménez Rosales, A. “Los retos actuales en la ingeniería de proteínas”, México: Ciencia ergo-sum, 26, 3, 2019.
- (Jodra:2005) Gutiérrez Jodra, L. “El hidrógeno, combustible del futuro”, Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 99, 49-67, 2005.
- (Kim:1995) Kim, J., Lee, S. y Srinivasan, S. “Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation”, J. Electrochem. Society, 142, 2670-2674, 1995.
- (NETL:2004) NETL, “Fuel Cell Handbook”, Seventh Edition, United States: EG&G Technical Services, Department of Energy, 2004.
- (Novillo:2018) Novillo Vicuña, J., Hernández Rojas, D., Mazón Olivo, B., Molina Ríos, J. y Cárdenas Villavicencio, O. “Arduino y el internet de las cosas”, Alicante: 3ciencias, 45, 15-33, 2018.
- (Sánchez:2019) Martín Sánchez, M. y Gabriel Pinto, “Importancia de la química en los vuelos espaciales: En recuerdo de las cinco décadas del Apolo XI”. Anales de Química, 115, 308-314, 2019.

- (Santiago:2017) Santiago, O. “Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques”, <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>, 2017.
- (Schwarz:2021) Schwarz, K. “Green hydrogen: Transportation in the natural gas grid”, Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems. <https://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2021/april-2021/green-hydrogen-transportation-in-the-natural-gas-grid.html>, 2021.
- (ScienceDaily:2007) Purdue University, "New Process Generates Hydrogen From Aluminum Alloy To Run Engines, Fuel Cells." ScienceDaily, www.sciencedaily.com/releases/2007/05/070518163146.htm, 2007.
- (Spiegel:2007) Spiegel, C. “Designing and Building Fuel Cells”, New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw Hill, 2007.
- (Zaidi:2009) Zaidi Javaid, S.M. y Matsuura, T. “Polymer Membranes for Fuel Cells”, Springer: New York, 2009.

Anexo I

CÓDIGO DE PROGRAMACIÓN ARDUINO

```
// ----- CONTROL DE TEMPERATURA -----

#include <OneWire.h>
#include <DallasTemperature.h>

const int PinSensor = 6;
unsigned long time = 0.;
float timeminutes=0.;

OneWire oneWireBus(PinSensor);
DallasTemperature sensors(&oneWireBus);

DeviceAddress BorboteadorAire = { 0x28, 0xFF, 0x64, 0x1E, 0x15, 0x9C, 0x48, 0x1E };
DeviceAddress BorboteadorHidrogeno = { 0x28, 0xFF, 0x64, 0x1E, 0x15, 0x94, 0x08, 0x2E };
DeviceAddress LineaAire = { 0x28, 0xFF, 0x64, 0x1E, 0x15, 0x9B, 0xB0, 0xC6 };
DeviceAddress LineaHidrogeno = { 0x28, 0xFF, 0x64, 0x1E, 0x15, 0x8E, 0xED, 0xF3 };
DeviceAddress Anodo = { 0x28, 0xFF, 0x64, 0x1E, 0x15, 0x90, 0x01, 0x89 };
DeviceAddress Catodo = { 0x28, 0xFF, 0x64, 0x1E, 0x15, 0x89, 0x15, 0x2B };

//DECLARACIÓN DE VARIABLES

float T_ref_1 = 30; // SET POINT del BorboteadorAire
float T_actual_1; // Temperatura que mide el sensor 1
```

```

float T_ref_2 = 30; // SET POINT del BorboteadorHidrogeno
float T_actual_2; //Temperatura que mide el sensor 2

float T_ref_3 = 30; // SET POINT de la Linea de Aire
float T_actual_3; // Temperatura que mide el sensor 3

float T_ref_4 = 100; // SET POINT de la Linea de Hidrogeno
float T_actual_4; //Temperatura que mide el sensor 4

float T_ref_5 = 30; // SET POINT del Ánodo
float T_actual_5; // Temperatura que mide el sensor 5

float T_ref_6 = 33; // SET POINT del Cátodo
float T_actual_6; //Temperatura que mide el sensor 6

const int RELE1 = 13; //Pin digital al que se le asigna el relé 1
const int RELE2 = 12; //Pin digital al que se le asigna el relé 2
const int RELE3 = 11; //Pin digital al que se le asigna el relé 3
const int RELE4 = 10; //Pin digital al que se le asigna el relé 4
const int RELE5 = 9; //Pin digital al que se le asigna el relé 5
const int RELE6 = 8; //Pin digital al que se le asigna el relé 6

float T_delay=5000; // Tiempo de espera
float T_high=2000; // Tiempo con el relé apagado
float T_low1=0; // Tiempo relé encendido
float T_low2=0;
float T_low3=0;
float T_low4=0;
float T_low5=0;
float T_low6=0;
float delta_T1;
float delta_T2;
float delta_T3;
float delta_T4;
float delta_T5;
float delta_T6;
float cte=10;
float ct1;
float ct2;
float ct3;
float ct4;
float ct5;
float ct6;

```

```

void setup() {
  Serial.begin(9600); //Se inicia la comunicación serial
  sensors.begin();
  sensors.setResolution(BorboteadorAire, 10);
  sensors.setResolution(BorboteadorHidrogeno, 10);
  sensors.setResolution(LineaAire, 10);
  sensors.setResolution(LineaHidrogeno, 10);
  sensors.setResolution(Anodo, 10);
  sensors.setResolution(Catodo, 10);

  //Se definen los relés como salida
  pinMode(RELE1 , OUTPUT);
  pinMode(RELE2 , OUTPUT);
  pinMode(RELE3 , OUTPUT);
  pinMode(RELE4 , OUTPUT);
  pinMode(RELE5 , OUTPUT);
  pinMode(RELE6 , OUTPUT);
}

void printTemperature(DeviceAddress deviceAddress)
{
  float tempC = sensors.getTempC(deviceAddress);
  if (tempC == -127.00) {
    Serial.print("Error en la lectura de temperatura");
  } else {
    Serial.print(tempC);
    Serial.print(" °C      ");
  }
}

void loop() {
  time = millis();
  timeminutes=time/60000.;

  //Serial.println("Leyendo temperaturas");
  sensors.requestTemperatures();
  Serial.print("tiempo(min)=");
  Serial.print(timeminutes);

  Serial.print("      Tª B.A(");
  Serial.print(T_ref_1);
  Serial.print("):");
  printTemperature(BorboteadorAire);
}

```

```

Serial.print("Tª B.H(");
Serial.print(T_ref_2);
Serial.print("):");
printTemperature(BorboteadorHidrogeno);
Serial.print("Tª L.A(");
Serial.print(T_ref_3);
Serial.print("):");
printTemperature(LineaAire);
Serial.print("Tª L.H(");
Serial.print(T_ref_4);
Serial.print("):");
printTemperature(LineaHidrogeno);
Serial.print("Tª A(");
Serial.print(T_ref_5);
Serial.print("):");
printTemperature(Anodo);
Serial.print("Tª C(");
Serial.print(T_ref_6);
Serial.print("):");
printTemperature(Catodo);
Serial.println("");
delay(5000);

T_actual_1 = sensors.getTempC(BorboteadorAire);
T_actual_2 = sensors.getTempC(BorboteadorHidrogeno);
T_actual_3 = sensors.getTempC(LineaAire);
T_actual_4 = sensors.getTempC(LineaHidrogeno);
T_actual_5 = sensors.getTempC(Anodo);
T_actual_6 = sensors.getTempC(Catodo);

delta_T1=T_ref_1-T_actual_1;
delta_T2=T_ref_2-T_actual_2;
delta_T3=T_ref_3-T_actual_3;
delta_T4=T_ref_4-T_actual_4;
delta_T5=T_ref_5-T_actual_5;
delta_T6=T_ref_6-T_actual_6;

ct1=delta_T1/cte;
ct2=delta_T2/cte;
ct3=delta_T3/cte;
ct4=delta_T4/cte;
ct5=delta_T5/cte;
ct6=delta_T6/cte;

```

```

//Error en la temperatura
if(temp1< -120 || temp2<-120 || temp3<-120 || temp4<-120 || temp5<-120 || temp6<-120)
{
    digitalWrite(RELE1, LOW);
    digitalWrite(RELE2, LOW);
    digitalWrite(RELE3, LOW);
    digitalWrite(RELE4, LOW);
    digitalWrite(RELE5, LOW);
    digitalWrite(RELE6, LOW);
}

//RELÉ 1
if (delta_T1>cte)
{
    digitalWrite(RELE1, HIGH);
}

if (delta_T1<=0.)
{
    digitalWrite(RELE1, LOW);
}

if (delta_T1<=cte && delta_T1>0)
{
    T_low1=T_delay*ct1;
    digitalWrite(RELE1, LOW);
    delay(T_high);
    if(T_low1 > 100.)
    {
        digitalWrite(RELE1, HIGH);
        delay(T_low1);
    }
    T_low1=0;
}

//RELÉ 2
if (delta_T2>cte)
{
    digitalWrite(RELE2, HIGH);
}

if (delta_T2<=0.)
{
    digitalWrite(RELE2, LOW);
}

```

```

if(delta_T2<=cte && delta_T2>0)
{
    T_low2=T_delay*ct2;
    digitalWrite(RELE2, LOW);
    delay(T_high);
    if(T_low2 > 100.)
    {
        digitalWrite(RELE2, HIGH);
        delay(T_low2);
    }
    T_low2=0;
}
//RELÉ 3
if (delta_T3>cte)
{
    digitalWrite(RELE3, HIGH);
}

if (delta_T3<=0.)
{
    digitalWrite(RELE3, LOW);
}

```

```

if(delta_T3<=cte && delta_T3>0)
{
    T_low3=T_delay*ct3;
    digitalWrite(RELE3, LOW);
    delay(T_high);
    if(T_low3 > 100.)
    {
        digitalWrite(RELE3, HIGH);
        delay(T_low3);
    }
    T_low3=0;
}
//RELÉ 4
if (delta_T4>cte)
{
    digitalWrite(RELE4, HIGH);
}

if (delta_T4<=0.)
{
    digitalWrite(RELE4, LOW);
}

if(delta_T4<=cte && delta_T4>0)
{
    T_low4=T_delay*ct4;
    digitalWrite(RELE4, LOW);
    delay(T_high);
    if(T_low4 > 100.)
    {
        digitalWrite(RELE4, HIGH);
        delay(T_low4);
    }
    T_low4=0;
}
//RELÉ 5
if (delta_T5>cte)
{
    digitalWrite(RELE5, HIGH);
}

if (delta_T5<=0.)
{
    digitalWrite(RELE5, LOW);
}

```



```

if(delta_T5<=cte && delta_T5>0)
{
    T_low5=T_delay*ct5;
    digitalWrite(RELE5, LOW);
    delay(T_high);
    if(T_low5 > 100.)
    {
        digitalWrite(RELE5, HIGH);
        delay(T_low5);
    }
    T_low5=0;
}
//RELÉ 6
if (delta_T6>cte)
{
    digitalWrite(RELE6, HIGH);
}

if (delta_T6<=0.)
{
    digitalWrite(RELE6, LOW);
}

if(delta_T6<=cte && delta_T6>0)
{
    T_low6=T_delay*ct6;
    digitalWrite(RELE6, LOW);
    delay(T_high);
    if(T_low6 > 100.)
    {
        digitalWrite(RELE6, HIGH);
        delay(T_low6);
    }
    T_low6=0;
}
}

```