

Escuela Técnica Superior de Ingeniería ICAI

Grado en Ingeniería Electromecánica

Especialidad Eléctrica

# ESTUDIO ELÉCTRICO DE PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

AUTOR: Adrián López Salas

Directoras: Dr. María García-Alegre Sánchez MSc. Esther M<sup>a</sup> Martín de los Santos

> Madrid Junio 2015

Proyecto realizado por el alumno/a: Adrián López Salas Fdo.: ...../ ...../ ...../ ...../ Autorizada la entrega del proyecto cuya información no es de carácter confidencial LA DIRECTORA DEL PROYECTO Dr. María C. García-Alegre Sánchez Fecha: 14.1.07.1.2015 Fdo.: LA DIRECTORA DEL PROYECTO MSc. Esther M<sup>a</sup> Martín de los Santos Fecha: 14 /07 / 2015 Fdo.: Vº Bº del Coordinador de Proyectos Dr. Fernando de Cuadra García Fdo.: ...../ ...../ ...../ ...../



#### AUTORIZACIÓN PARA LA DIGITALIZACIÓN, DEPÓSITO Y DIVULGACIÓN EN ACCESO ABIERTO DE DOCUMENTACIÓN

#### 1º. Declaración de la autoría y acreditación de la misma.

El autor D. Adrián López Salas, como alumno de la UNIVERSIDAD PONTIFICIA COMILLAS (COMILLAS), DECLARA

que es el titular de los derechos de propiedad intelectual, objeto de la presente cesión, en relación con la obra *Estudio Eléctrico de Pilas de Combustible Tipo PEM* (Proyecto de Fin de Grado)<sup>1</sup>, que ésta es una obra original, y que ostenta la condición de autor en el sentido que otorga la Ley de Propiedad Intelectual como titular único o cotitular de la obra.

En caso de ser cotitular, el autor (firmante) declara asimismo que cuenta con el consentimiento de los restantes titulares para hacer la presente cesión. En caso de previa cesión a terceros de derechos de explotación de la obra, el autor declara que tiene la oportuna autorización de dichos titulares de derechos a los fines de esta cesión o bien que retiene la facultad de ceder estos derechos en la forma prevista en la presente cesión y así lo acredita.

#### 2º. Objeto y fines de la cesión.

Con el fin de dar la máxima difusión a la obra citada a través del Repositorio institucional de la Universidad y hacer posible su utilización de *forma libre y gratuita* (*con las limitaciones que más adelante se detallan*) por todos los usuarios del repositorio y del portal e-ciencia, el autor **CEDE** a la Universidad Pontificia Comillas de forma gratuita y no exclusiva, por el máximo plazo legal y con ámbito universal, los derechos de digitalización, de archivo, de reproducción, de distribución, de comunicación pública, incluido el derecho de puesta a disposición electrónica, tal y como se describen en la Ley de Propiedad Intelectual. El derecho de transformación se cede a los únicos efectos de lo dispuesto en la letra (a) del apartado siguiente.

#### 3º. Condiciones de la cesión.

Sin perjuicio de la titularidad de la obra, que sigue correspondiendo a su autor, la cesión de derechos contemplada en esta licencia, el repositorio institucional podrá:

(a) Transformarla para adaptarla a cualquier tecnología susceptible de incorporarla a internet; realizar adaptaciones para hacer posible la utilización de la obra en formatos electrónicos, así como incorporar metadatos para realizar el registro de la obra e incorporar "marcas de agua" o cualquier otro sistema de seguridad o de protección.



(b) Reproducirla en un soporte digital para su incorporación a una base de datos electrónica, incluyendo el derecho de reproducir y almacenar la obra en servidores, a los efectos de garantizar su seguridad, conservación y preservar el formato.

(c) Comunicarla y ponerla a disposición del público a través de un archivo abierto institucional, accesible de modo libre y gratuito a través de internet.<sup>1</sup>

(d) Distribuir copias electrónicas de la obra a los usuarios en un soporte digital.<sup>2</sup>

#### 4º. Derechos del autor.

El autor, en tanto que titular de una obra que cede con carácter no exclusivo a la Universidad por medio de su registro en el Repositorio Institucional tiene derecho a:

a) A que la Universidad identifique claramente su nombre como el autor o propietario de los derechos del documento.

b) Comunicar y dar publicidad a la obra en la versión que ceda y en otras posteriores a través de cualquier medio.

c) Solicitar la retirada de la obra del repositorio por causa justificada. A tal fin deberá ponerse en contacto con el vicerrector/a de investigación (curiarte@rec.upcomillas.es).

d) Autorizar expresamente a COMILLAS para, en su caso, realizar los trámites necesarios para la obtención del ISBN.

d) Recibir notificación fehaciente de cualquier reclamación que puedan formular terceras personas en relación con la obra y, en particular, de reclamaciones relativas a los derechos de propiedad intelectual sobre ella.

5º. Deberes del autor.

(c) Comunicarla y ponerla a disposición del público a través de un archivo institucional, accesible de modo restringido, en los términos previstos en el Reglamento del Repositorio Institucional

<sup>2</sup> En el supuesto de que el autor opte por el acceso restringido, este apartado quedaría eliminado.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> En el supuesto de que el autor opte por el acceso restringido, este apartado quedaría redactado en los siguientes términos:



#### El autor se compromete a:

a) Garantizar que el compromiso que adquiere mediante el presente escrito no infringe ningún derecho de terceros, ya sean de propiedad industrial, intelectual o cualquier otro.

b) Garantizar que el contenido de las obras no atenta contra los derechos al honor, a la intimidad y a la imagen de terceros.

c) Asumir toda reclamación o responsabilidad, incluyendo las indemnizaciones por daños, que pudieran ejercitarse contra la Universidad por terceros que vieran infringidos sus derechos e intereses a causa de la cesión.

d) Asumir la responsabilidad en el caso de que las instituciones fueran condenadas por infracción de derechos derivada de las obras objeto de la cesión.

#### 6º. Fines y funcionamiento del Repositorio Institucional.

La obra se pondrá a disposición de los usuarios para que hagan de ella un uso justo y respetuoso con los derechos del autor, según lo permitido por la legislación aplicable, y con fines de estudio, investigación, o cualquier otro fin lícito. Con dicha finalidad, la Universidad asume los siguientes deberes y se reserva las siguientes facultades:

a) Deberes del repositorio Institucional:

- La Universidad informará a los usuarios del archivo sobre los usos permitidos, y no garantiza ni asume responsabilidad alguna por otras formas en que los usuarios hagan un uso posterior de las obras no conforme con la legislación vigente. El uso posterior, más allá de la copia privada, requerirá que se cite la fuente y se reconozca la autoría, que no se obtenga beneficio comercial, y que no se realicen obras derivadas.

- La Universidad no revisará el contenido de las obras, que en todo caso permanecerá bajo la responsabilidad exclusiva del autor y no estará obligada a ejercitar acciones legales en nombre del autor en el supuesto de infracciones a derechos de propiedad intelectual derivados del depósito y archivo de las obras. El autor renuncia a cualquier reclamación frente a la Universidad por las formas no ajustadas a la legislación vigente en que los usuarios hagan uso de las obras.

 La Universidad adoptará las medidas necesarias para la preservación de la obra en un futuro.

b) Derechos que se reserva el Repositorio institucional respecto de las obras en él registradas:

- retirar la obra, previa notificación al autor, en supuestos suficientemente justificados, o en caso de reclamaciones de terceros.



Madrid, a 14 de julio de 2015

ACEPTA

drian Liper Salas

Fdo Adrian Lopez Salas

A mis padres por su esfuerzo y su apoyo durante estos años. A mi hermana por todo lo que me quiere y me aguanta. A Marta por hacerme sonreír cada día.

## Agradecimientos

En primer lugar, al proyecto, "Nuevos componentes y dispositivos para validación e integración de PEMFCs en un sistema de energía no contaminante (ENERVA)" del Programa Estatal I+D+I orientado a los Retos de la Sociedad y a las investigadoras Dra. Eva Chinarro (ICV-CSIC) y Dra. María C. García-Alegre (CAR-CSI-UPM) por hacer que este proyecto haya sido posible.

A todas las personas con las que he tenido el placer de trabajar en el CSIC, por su apoyo y su ayuda. En especial al Doctor Domingo Miguel Guinea, que siempre ha estado ahí para echar una mano y cuyas explicaciones y correcciones han permitido que este proyecto sea lo que es.

A los profesores de ICAI, por haberme dado gran parte de los conocimientos que tengo. En especial a Mariano Jiménez, a Félix Alonso, a Pablo Frías, Alberto Carnicero, Alexis Cantizano y a tantos otros que han hecho que mi paso por la Escuela haya merecido la pena.

Por último y en especial, a todos mis compañeros y amigos, quienes han hecho que Comillas sea algo más que una universidad.

Gracias a todos.

#### **RESUMEN DEL PROYECTO**

Las pilas de combustible son elementos de naturaleza electroquímica que extraen la electricidad directamente de una reacción de oxidación-reducción. Ya que la extracción se produce de forma directa, se consiguen rendimientos mucho mayores. Esta tecnología se encuentra aún en desarrollo, pero apunta a ser un método de generación viable y eficiente a medio plazo.

Dentro de la familia de pilas de combustible, este proyecto se centra en las Pilas de Membrana Protónica o PEMFC (*Protone Exchange Membrane Fuel Cell*). Este tipo de pilas son las más comunes, utilizan el hidrógeno como combustible, trabajan a baja temperatura y son fáciles de operar, lo cual las hace perfectas para autoconsumo o para elementos móviles como autobuses o automóviles.

En el proyecto se explicarán los fundamentos químicos que permiten esta tecnología, así como los elementos constructivos que la forman y que son necesario para conseguir extraer la electricidad. Se expondrá también cual es el funcionamiento eléctrico de la pila.

Se presentará y se comentarán el montaje y los elementos de la pila diseñada y fabricada en el CSIC, proponiendo un montaje alternativo para el mismo diseño que pueda mejorar las propiedades de la pila.

En cuanto al análisis, se realizará una introducción previa a conceptos básicos de las fuentes de tensión para poder explicar cómo se va a realizar el análisis eléctrico en corriente continua.

Dentro del análisis eléctrico también se realizará un análisis en corriente alterna con el fin de obtener el esquema de impedancia interna de la pila. La utilidad de la impedancia en un elemento cuyo funcionamiento es en corriente continua se encuentra en que este esquema permite la diferenciación de los distintos elementos resistivos para intentar actuar sobre cada uno de ellos de forma específica.

Para el análisis eléctrico se enumerarán los elementos de medida, explicando el funcionamiento aquellos de uso poco corriente, pudiendo realizarse verificaciones del

funcionamiento de dichos aparatos. También se diseñarán los esquemas de conexión y el método de adquisición de datos.

Se realizarán una serie de ensayos cambiando diferentes parámetros para observar si existe una modificación en los diferentes elementos de la pila que se puedan relacionar con los parámetros cambiados. Así pues, se realizarán los siguientes ensayos:

- 1. Evolución temporal
- 2. Cambio de caudal
- 3. Compresión del montaje
- 4. Temperatura
- 5. Presión.

De los datos obtenidos, se extraerán una serie de parámetros que serán utilizados para el análisis y las conclusiones. No obstante, antes de conseguir estos parámetros, es necesario realizar una aproximación al modelo de impedancia. Esto se realizará mediante un análisis geométrico, que permitirá realizar una aproximación de gran exactitud.

Se hará análisis económico en el cual se incluirá una estimación de costes de realización del proyecto, añadiéndose un presupuesto para la fabricación de una pila tipo PEMFC de 5 kW con el modelo constructivo de las pilas analizadas.

Por último, se propondrán posibles investigaciones y proyectos que se pueden realizar con a partir de este trabajo.

#### SUMMARY

Fuel cells are elements of electrochemical nature that extract electricity straight from an oxidation/reduction reaction. Given that the extraction occurs directly, efficiency is maximized. This technology is still under development, although it aims to become a viable and efficient medium-term method of production.

Among the fuel cells family, this project particularly focuses on the Proton Exchange Membrane Fuel Cell. This type of cells is the most common one. They use hydrogen as fuel, work under low temperatures and are easy to operate. All in all, these characteristics make them perfect for self-consume or for vehicles such as buses or other automobiles.

In this project, the chemical fundamentals that enable this technology will be explained, as well as the components needed to obtain electricity and the electric. The assembly and the elements of the cell, which have been designed and manufactured in CSIC, will be mentioned, presenting an alternative assembly method for the same design that would improve the cell's properties.

Regarding the analysis, there will be a previous introduction covering the basic concepts of the voltage sources in order to explain how the electric analysis will take place in direct current.

An analysis in alternating current will also be carried out in order to obtain a full vision of the internal impedance of the cell. The usefulness of impedance in an element that runs on direct current is based on the fact that it will offer a full vision which will allow to differentiate the various resistive elements so that it is possible to observe them independently.

Regarding the electric analysis, the measurement elements will be listed, explaining the functioning of those rarely used. The wiring diagrams and the data acquisition method will be designed.

A series of assays will carried out, in each a parameters will be changed in order to observe if the performance of the cell is modified in any way. The following assays will be conducted:

- 1. Time pattern
- 2. Flow variation
- 3. Compression of the assembly
- 4. Temperature
- 5. Pressure

After recollecting all the data, the parameters of the cell will be calculated to be used on the analysis and conclusion. Nevertheless, before getting to these parameters, to the impedance model must be defined. This will be achieved through a geometric analysis that will enable us to get a very accurate approximation.

An estimated budget will be presented for the manufacturing of a 5 kW cell type PEMFC with the constructive model of the analyzed cells.

Finally, plausible researches and projects will be proposed based on experience of this essay.

## ÍNDICE

1.	INT	INTRODUCCIÓN			
2.	PIL	AS DE (	COMBUSTIBLE PEMFC	5	
	2.1.	Intro	ODUCCIÓN	5	
	2.2.	Princ	CIPIOS ELECTROQUÍMICOS	5	
	2.3.	Func	IONAMIENTO	7	
	2.4.	Justi	FICACIÓN DEL USO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	8	
3.	. ANÁLISIS ELÉCTRICO				
	3.1.	Intro	ODUCCIÓN	13	
	3.2.	2. Análisis en Corriente Continua			
		3.2.1.	Definición de la curva de polarización y esquemas en CC		
		3.2.2.	Otras curvas útiles en Corriente Continua		
		3.2.3.	Curvas típicas en las PEMFC		
	3.3.	Anái	LISIS EN CORRIENTE ALTERNA	25	
		3.3.1.	Impedancia de una pila de combustible tipo PEMFC		
		3.3.2.	Analizador de respuesta en frecuencia (FRA)		
4.	INSTRUMENTACIÓN				
	4.1.	Apar	RATOS DE MEDIDA Y CONTROL		
		4.1.1.	Carga electrónica		
		4.1.2.	Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA)		
		4.1.3.	Elementos eléctricos auxiliares de medida		
	4.2.	DESA	RROLLO DE PROCEDIMIENTOS DE MEDIDA ELÉCTRICA		
		4.2.1.	Curvas de polarización		
		4.2.2.	Método de obtención de curvas de polarización		
		4.2.3.	Espectro de impedancia en frecuencia		

5.	5. PILAS DE ENSAYO		
	5.1.	Pila modelo 1	
		5.1.1. Análisis de la impedancia del modelo 1	
		5.1.2. Análisis del montaje de la pila	
	5.2.	PILAS ALS	57
		5.2.1. Análisis de la impedancia del modelo ALS	
		5.2.1. Análisis del comparativo de los montajes	
6.	ENS	AYOS	
	6.1.	Ensayo de evolución temporal	
	6.2.	ENSAYO DE CAUDALES	80
	6.3.	ENSAYO DE COMPRESIÓN	
	6.4.	ENSAYO DE TEMPERATURA	92
	6.5.	Ensayo de presión	
7.	EST	UDIO ECONÓMICO	
	7.1.	Coste del proyecto	111
		7.1.1. Material electrónico	
		7.1.2. Construcción de las pilas tipo ALS	
		7.1.3. Coste de ingeniería	
		7.1.4. Coste total del proyecto	
	7.2.	Coste de construcción de una pila de 5kw	
		7.2.1. Hipótesis de diseño	
		7.2.2. Coste de construcción	
		7.2.3. Análisis del coste	
8.	. CONCLUSIÓN DEL PROYECTO		
	8.1.	Conclusiones	117
	8.2.	SIGUIENTES PASOS	
ы	TEFD	FNCIAS	123

ANEXOS	126
ANEXO I: RENDIMIENTO ELÉCTRICO	127
ANEXO II: APARATOS DE MEDIDA	
ANEXO III: MÉTODO DE MEDIDA A CUATRO PUNTO	135
Anexo IV: Resistencia interna de la Carga Electrónica	136
ANEXO V: CÁLCULO DEL PAR DE APRIETE DE LOS TORNILLOS DE LAS BRIDAS	

# CAPÍTULO 1

## 1. Introducción

A lo largo de las últimas décadas, se ha visto un crecimiento económico en el mundo sin precedentes. Lo novedoso de este crecimiento es que no está limitado a un área o a un grupo de países en particular, sino que está dejando de ser algo exclusivo de las naciones occidentales, para convertirse en un **fenómeno a nivel mundial**. Así pues, se puede ver cómo han aparecido y siguen apareciendo nuevos países cuyo crecimiento supera enormemente el de los países desarrollados y cuya importancia en la economía global es cada vez mayor.

Es un hecho que un país no es capaz de desarrollarse a nivel económico ni humano si no dispone de las adecuadas fuentes energéticas, pues la humanidad depende de la energía que le suministra su entorno. Por ello, actualmente, existe una fuerte presión, cada vez más mayor, parte de los países, para asegurarse el suministro y hacerse con el control de las diferentes fuentes existentes.

Si algo evidenciaron las diferentes Crisis del Petróleo del siglo pasado fue la **fuerte dependencia** que prácticamente todos los países occidentales tenían del extranjero, además de enfatizar la gran importancia que la energía juega dentro de la economía de un país. Si al mismo tiempo se tiene en cuenta el hecho de que el petróleo es un recurso finito en creciente demanda, los países no pueden sino buscar reducir esa dependencia del extranjero para ganar en eficiencia y en seguridad económica y social.

Es en este contexto donde la tecnología empieza a jugar un papel importante. Los estados y las empresas empiezan a apostar cada vez más por intentar desarrollar nuevos métodos para obtener energía, principalmente energía eléctrica. Esto ha provocado que a lo largo de los últimos años se hayan desarrollado e implantado múltiples fuentes de energías que buscan ser alternativas a las fuentes tradicionales y que actualmente funcionan de forma complementaria. Dentro de estas energías se pueden destacar algunas como la solar (en sus diferentes ramas), la eólica o la biomasa.

Sin embargo, y a pesar de los avances conseguidos en los últimos años, es un hecho más que constatable que **la humanidad no ha superado este obstáculo**. La escasez de energía

sigue siendo un freno y un problema para el crecimiento humano. Con una demanda creciente y unas reservas cada vez más reducidas, los precios en términos globales de los hidrocarburos se encuentran en peligroso ascenso (Figura 1.1). Si a esto se le añade la creciente preocupación por el medio ambiente y el cada vez más acusado calentamiento global del planeta, se puede concluir claramente que ahora y más que nunca, la humanidad **necesita** seguir buscando y desarrollando nuevas fuentes de energía que permitan abastecer las necesidades de todas las personas de una forma eficiente, limpia y económica.



Figura 1.1: Evolución de los precios del petróleo desde 1991.

Es en este contexto donde surge el desarrollo de la tecnología de las **pilas de combustible**, que si bien tiene su origen en la industria aeroespacial (desarrolladas por la NASA para su utilización en satélites y cápsulas espaciales), se ha propuesto como firme candidata a ser una alternativa viable a la generación eléctrica tradicional, pues se trata de una tecnología de gran eficiencia, que no genera gases contaminantes y que, se espera, pueda ser económicamente competitiva en los próximos años.

# CAPÍTULO 2

## 2. Pilas de Combustible PEMFC

#### 2.1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible son elementos generadores de naturaleza electroquímica que permiten la transformación de energía química en energía eléctrica. Para ello, emplean las características de las reacciones de oxidación-reducción que permiten la extracción directa de electricidad. Tienen la ventaja de ser altamente eficientes y, en el caso de las tratadas en este proyecto, de no emitir gases contaminantes o de efecto invernadero.

Aunque existen diversos tipos de pilas con distintas configuraciones, modos de funcionamiento y combustibles utilizados, este proyecto se centra en las pilas de hidrógeno y más concretamente en las denominadas **Pilas de Membrana de Intercambio Protónico** a las que también nos referiremos más adelante como **PEM** o **PEMFC** (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Este tipo de pilas son las más extendidas, debido principalmente a que tienen un montaje relativamente sencillo y a que operan en condiciones poco exigentes (baja temperatura, presión...). Las PEMFC usan como combustible hidrógeno (H<sub>2</sub>) de alta pureza, que reacciona con oxígeno (O<sub>2</sub>) y dando como resultado exclusivamente agua (H<sub>2</sub>O).

#### 2.2. PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS

El funcionamiento de una pila de hidrógeno se basa en las características de la **reacción de oxidación-reducción (redox) del hidrógeno**. Una reacción redox es básicamente una reacción en la cual participan dos agentes químicos y donde uno de ellos pierde electrones (el reductor) y otro los recibe (el oxidante). En el caso del hidrógeno, la reacción se produce de la siguiente forma:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
 (oxidación)  
 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  (reducción)

Teniendo en cuenta que la molécula de oxígeno se disocia en dos iones con dos cargas negativas cada uno  $(O_2 \rightarrow 2O^{-2})$ , se puede apreciar que es necesario un traspaso de electrones desde el hidrógeno para llegar a formar la molécula de agua. Así pues, el montaje de la pila lo que busca, entre otras cosas, es ser capaz de **canalizar los electrones** de la reacción a través de un circuito para generar electricidad.

Este movimiento de electrones es posible debido a que en las reacciones redox los dos procesos se realizan a diferentes **potenciales eléctricos**, es decir, se produce una diferencia de potencial entre el oxidante (el oxígeno) y el reductor (el hidrógeno) durante la reacción.

En el caso del hidrógeno, la oxidación se produce a un potencial  $E^{0}_{ox} \approx 0V$  y la reducción a un potencial de  $E^{0}_{red_{1}} = 1,229$  V si se obtiene agua líquida y  $E^{0}_{red_{g}} = 1,180$  V si el resultado está en estado gaseoso. Así pues, la diferencia de tensión es de  $\Delta V = 1,229V$  en caso de agua líquida y  $\Delta V = 1,180$  V en caso de vapor.

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$E^0 \approx 0$
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$E^0 = 1,229 V$
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$\Delta V = 1,229 V$

Esta diferencia de potencial, que se indicará como  $E^0$ , es la máxima tensión teórica que se puede conseguir de esta reacción. Sin embargo, debido a las pérdidas por la variación de la *energía libre de Gibbs* (relacionada con el Segundo Principio de la Termodinámica) y a las pérdidas por la conductividad residual de la membrana, la tensión real útil de la pila suele estar entre 1 - 0,9 V en circuito abierto.

No obstante, se puede establecer claramente que es necesario una mayor tensión para la obtención de cantidades significativas de energía de forma práctica (por los grosores de los conductores requeridos). Es por eso que las pilas de hidrógeno se construyen uniendo múltiples **celdas** conectadas en serie, produciéndose en cada una ellas una reacción redox de forma independiente. La unión de una serie de **celdas** se denomina *stack* y permite alcanzar diferencias de tensión más altas.

#### **2.3.** FUNCIONAMIENTO

El principal reto a la hora de construir las pilas de combustible está en ser capaz de hacer que cada uno de los procesos de la reacción redox se produzca en una determinada zona de la pila, de forma que no lleguen a estar en contacto y poder canalizar así los electrones a través de un circuito eléctrico.

Así pues, el funcionamiento, que se puede ver gráficamente en la Figura 2.1, es el siguiente: en primer lugar, se produce la **disociación del hidrógeno en el ánodo**, liberándose electrones en este proceso de oxidación. De forma equivalente ocurre la **disociación del oxígeno en el cátodo**, que demanda los electrones en exceso de la oxidación, produciéndose así la reducción. Para evitar el contacto directo entre ambas fases, se introduce entre el ánodo y el cátodo un electrolito en forma de **membrana que permite permear los protones** (iones de hidrógeno disociado o H<sup>+</sup>), pero de baja conductividad electrónica, de forma que los electrones no pueden atravesarla. Cabe notar que el nombre de Pila de Membrana de Intercambio Protónico viene precisamente de éste elemento separador entre el cátodo y el ánodo. Para finalizar la reacción, se unen ánodo y cátodo a través de un circuito eléctrico para permitir el paso de los electrones.



Figura 2.1: Esquema de una PEMFC

Para la disociación de las moléculas gaseosas es necesario un **catalizador**, que en el caso de las pilas PEM suele ser el **platino Pt**. Este catalizador está normalmente colocado a

continuación de un difusor del gas junto a la membrana. En el caso de las pilas usadas en este proyecto, el difusor es tela de carbono, que permite además la conducción de los electrones, y el catalizador está pulverizado en una de sus caras mediante un proceso diseñado en el CSIC, que se comentará más adelante. El difusor junto con el catalizador se denomina **electrodo**.

La **membrana protónica** está formada por un polímero conocido como **Nafion**, que es un tetrafluoroetileno (TFE) sulfonatado. El Nafion tiene la peculiar característica de ser permeable a los cationes, pero no a los aniones ni a los electrones, de forma que los iones de hidrógeno H<sup>+</sup> pueden atravesarla, pero no los electrones resultantes de la reducción ni el oxígeno O<sup>-2</sup> disociado. Es por ello que es el material perfecto para la membrana de la PEMFC. También tiene otras características como una buena estabilidad térmica y mecánica, aunque se puede ver afectado por la humedad relativa.

La unión de los dos electrodos junto con la membrana protónica se denomina Ensamblaje Membrana-Electrodo o **MEA** (*Membrane Electrode Assembly*).

Los gases se hacen circular a través de unos canales mecanizados en las **placas bipolares**. Estos elementos suelen estar fabricados en grafito, aluminio o acero y a través de ellos se conectan las diferentes celdas y el circuito eléctrico. En el lado del ánodo, el hidrógeno no absorbido se recircula en otra celda para aprovechar el combustible. En el lado del cátodo, el oxígeno no absorbido junto con el agua que proviene de la reacción redox se expulsa al exterior o se reutiliza en una máquina termodinámica si las condiciones del gas saliente lo permiten.

De forma adicional, se utilizan **sellos** para retener el gas en el interior y evitar pérdidas hacia el exterior, pudiendo incluirse en el montaje diferentes sensores para el control de los parámetros de pila.

#### 2.4. JUSTIFICACIÓN DEL USO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

El procedimiento tradicional de obtención de energía eléctrica a través de un elemento combustible como el hidrógeno se realizaría mediante procesos termodinámicos como el ciclo de Rankine o el ciclo Brayton conectados a máquinas síncronas. El problema de los ciclos termodinámicos es que implican muchos procesos (combustión, compresión, paso por turbina, refrigeración...) y además están limitados por el denominado Ciclo de Carnot, que limita el rendimiento máximo en función de la temperatura de los focos fríos y calientes.

Rendimiento del Ciclo de Carnot: 
$$\eta = 1 - \frac{T_{foco\ frio}}{T_{foco\ caliente}}$$

La ventaja de las pilas de combustible es que la obtención de energía eléctrica se produce de forma directa a través de reacciones redox, por lo que al reducirse el número de procesos y **no estar limitado por el Ciclo de Carnot** (los procesos no son termodinámicos), las pilas de combustible tienen un rendimiento potencial mucho más alto que los ciclos tradicionales, que puede llegar en algunos casos hasta el 80 o el 90%. En el caso de las PEMFC, este rendimiento suele oscilar entre el 50 y el 70%. Por el contrario, un ciclo Rankine suele tener un rendimiento menor del 40% y el Brayton alrededor del 50%.

El principal problema de las pilas de combustible tipo PEM es que **su combustible no es una fuente de energía primaria**, pues el hidrógeno no se encuentra en la naturaleza de forma pura. Por ello se requiere su obtención a través de diferentes procesos, entre los que se encuentran el reformado de hidrocarburos y metanol, la electrólisis del agua o la biofotólisis de agua. No obstante, existen numerosas investigaciones en el ámbito de la obtención de combustible para las pilas que estudian, por ejemplo, usar el excedente de electricidad de la red o energía procedente del Sol para la generación de hidrógeno. Sin embargo, la obtención del hidrógeno no es objeto de estudio en este proyecto, por lo que sólo se comentan.

Un ejemplo del potencial de las pilas de hidrógeno puede ser el de los coches. Un coche tradicional se mueve por un motor de combustión cuyo combustible es un hidrocarburo. El rendimiento de todo el proceso puede estar en torno al 35%. Por el contrario, un coche accionado por la energía procedente de pilas de hidrógeno podría tener en un futuro próximo un rendimiento global de hasta el 70%. Incluso suponiendo que el hidrógeno del combustible fuese extraído directamente de un hidrocarburo, se podría llegar a la conclusión de que el coche movido por una pila de hidrógeno podría recorrer hasta el **doble de la distancia** que un coche tradicional usando la misma cantidad de combustible. Si además el hidrógeno se

obtuviese de fuentes de energía alternativa, se tendría la ventaja de que, como las pilas de hidrógeno no expulsan gases contaminantes al exterior, solamente produciría agua como resultado de las reacciones.

Con todo esto, se puede concluir que las pilas de combustible, y en particular las de tipo PEMFC, son elementos de **gran potencial tecnológico**, que pueden aspirar a ser utilizadas para la generación eléctrica y el transporte en unos años, requiriendo aún de una fase previa de desarrollo e investigación.
# CAPÍTULO 3

# 3. Análisis eléctrico

# 3.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en el capítulo anterior, una pila de combustible, independientemente de su tipo, es un **elemento generador de funcionamiento electroquímico**, por ello tan importante como el correcto estudio de los elementos físicos que la conforman y de los procesos químicos presentes en ella, es el realizar un estudio riguroso del comportamiento eléctrico que presenta dicha pila. Este estudio permitirá establecer las condiciones de funcionamiento óptimas para el dispositivo, así como controlar el estado de los componentes y de los diferentes procesos físico-químicos.

Los análisis realizados a las pilas de hidrógeno pueden ser tanto en corriente continua como alterna, pudiendo recogerse de cada uno de ellos diferentes datos en diferentes niveles de profundidad, y presentando diferentes ventajas e inconvenientes. En este capítulo se presentarán los diferentes estudios que se realizarán a lo largo del proyecto de una forma genérica (sin entrar necesariamente en el caso específico de las pilas de combustible).

# 3.2. ANÁLISIS EN CORRIENTE CONTINUA

La generación eléctrica de las pilas de combustible se produce en Corriente Continua, por lo que parece tener sentido que el primer análisis se realice en este formato eléctrico. La principal **ventaja de este análisis es posiblemente su simplicidad**, ya que puede realizarse con equipos genéricos presentes en cualquier laboratorio eléctrico, las medidas son directas, las ecuaciones sencillas y los datos obtenidos son fácilmente interpretables. Sus desventajas principales son la falta de detalle de algunos de los parámetros y, según cómo se interpreten los datos, la dependencia en hipótesis de linealidad.

En este punto se explicará en primer lugar el análisis de las fuentes de tensión de forma genérica y luego se expondrá de forma específica el análisis de las pilas de hidrógeno.

## 3.2.1. Definición de la curva de polarización y esquemas en CC

Las pilas de hidrógeno, así como cualquier elemento generador que trabaje en corriente continua, se modelan experimentalmente a partir de la **curva de polarización**. Esta curva es una representación gráfica de la relación existente entre la diferencia de potencial, a la que llamaremos tensión (V), y la corriente (I). Esta es una curva experimental que se obtiene conectando cargas decrecientes (o crecientes) al generador y midiendo para cada una de ellas los valores de tensión en bornes de la pila y la intensidad del circuito. La relación entre estos dos elementos varía según los valores internos de la pila, que son la **fuerza electromotriz** (E) y la **resistencia interna (R**<sub>int</sub>). En la Figura 3.1 se puede ver una representación típica del esquema interno de un generador visto en corriente continua y en la Figura 3.2 su curva de polarización, suponiendo que los parámetros internos permanecen constantes.



Figura 3.1: Esquema interior típico de una fuente de tensión en Corriente Continua

En este caso los **parámetros E y R**<sub>int</sub> **son los que permanecen constantes**, por lo que la ecuación que relaciona la tensión y la intensidad en la curva de polarización es:

$$(3.1) \quad V = E - R_{int} \times I$$

Si se desean incluir los efectos de la carga (R<sub>carga</sub>), se obtienen las siguientes ecuaciones para la intensidad (I) y para la tensión en bornes (V)



Figura 3.2: Curva de polarización de una fuente en corriente continua.

$$(3.2) \quad I = \frac{E}{R_{int} + R_{carga}}$$

$$(3.3) \quad V = E - R_{int} \times \frac{E}{R_{int} + R_{carga}}$$

De estas ecuaciones y teniendo en cuenta que al tratarse de una fuente generadora todos los valores tienen que ser positivos, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La relación entre V I es **lineal y de pendiente negativa**, de forma que al aumentar la tensión disminuye la intensidad y viceversa.
- En caso de circuito abierto ( $R_{carga} = \infty$ ):
  - I = 0
  - $V = E \rightarrow$  tensión máxima
- En caso de cortocircuito (R<sub>carga</sub> = 0):
  - $I = E/R_{Int} \rightarrow corriente máxima$
  - V = 0

Cabe destacar que, aunque se incluyan en las ecuaciones, lo cierto es que la Fuerza Electromotriz (E) y la Resistencia Interna (R<sub>int</sub>) no son parámetros que se conozcan de forma directa. Es necesario realizar al menos dos medidas para su obtención. Pueden usarse las medidas de los casos de circuito abierto y de cortocircuito, aunque estos sólo son válidos en

caso de linealidad total en la curva de polarización. En caso de que la curva tenga una zona lineal, se podrán usar las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) para despejar los valores locales de E y R<sub>int</sub>, usando dos puntos de tensión e intensidad diferentes.

Esta curva se podrá representar de la misma manera utilizando la corriente por superficie de electrodo, nombrándose en ese caso como **densidad de corriente (J)**. Esto es útil para relacionar distintos tipos de pilas entre sí, independientemente del tamaño de los electrodos.

Existen también otros modelos más precisos, como la ecuación de Buttler-Volmer, que permiten modelar también las no-linealidades principales de la curva de polarización, pero que no se tratan en este proyecto.

#### 3.2.2. Otras curvas útiles en Corriente Continua

A partir de los valores de la curva de polarización, también es posible obtener las curvas de otros parámetros útiles a la hora de establecer el funcionamiento del generador, como son la **potencia** que se proporciona a la carga, las **pérdidas eléctricas** internas o el **rendimiento eléctrico** (diferenciándolo del rendimiento real), entre otros.

Cabe aclarar que todas las gráficas se han representado y se van a representar, salvo indicación, en función de los valores de intensidad (I) del circuito medida en relación a la intensidad de cortocircuito (I<sub>cc</sub>). Esto se debe a que así se unifica el criterio, se simplifica su representación, ya que por ejemplo en el caso de usar R<sub>carga</sub> sería necesario usar representación logarítmica, y permite dar una representación cualitativa (que no numérica) fiable y comparable de la forma de la curva para cada una de las variables dependientes.

Además, se debe de tener en cuenta que los parámetros  $E y R_{int}$  se han establecido como constantes en todas las representaciones, lo cual es una aproximación bastante fiel a la realidad en fuentes de tensión.

#### 1. Curva de Potencia:

Esta curva establece la potencia útil o potencia entregada (P) por el generador a la carga en función de la intensidad (I) del circuito. La expresión de la potencia es la siguiente:

Adrián López Salas

 $(3.4) \quad P = V \times I$ 

La representación de la ecuación3.4 se puede ver en la Figura 3.3. Se puede observar cómo la curva tiene forma de parábola, de forma que para circuito abierto y para cortocircuito el generador no entrega potencia a la carga.



*Figura 3.3: Curva de potencia típica de un generador en corriente continua.* 

El valor de la carga (R<sub>carga</sub>) para el que se da un máximo en esta curva viene dado por el *Teorema de máxima transferencia de potencia*, que define que el punto de máxima potencia que puede entregar una fuente se dará cuando la **carga sea igual a la resistencia interna de la fuente**. Correspondiendo además este punto con el 50% de la intensidad de cortocircuito (I<sub>cc</sub>) de la fuente.

Desde un punto de vita matemático, el teorema anterior se resume en la siguiente expresión:

$$R_{carga} = R_{int} \rightarrow P(R_{carga}) = P_{MAX}$$

De la misma forma que en la curva de polarización, esta curva se podrá expresar usando la potencia por superficie de electrodo, denominada **densidad de potencia (dP)**.

#### 2. Curva de pérdidas eléctricas

Esta curva establece la potencia de las pérdidas eléctricas ( $P_{int}$ ) en el interior de la fuente en función de la corriente (I). Estas pérdidas se producen a causa de la **resistencia interna** ( $R_{int}$ ) del generador, que limita la máxima potencia que puede entregar y define el rendimiento, como se verá en el próximo apartado. Las pérdidas se modelan de dos formas diferentes según las siguientes ecuaciones:

$$(3.5.1) \quad P_{int} = R_{int} \times I^2$$

(3.5.2) 
$$P_{int} = \frac{(E-V)^2}{R_{int}}$$

En la Figura 3.4 se representan las pérdidas eléctricas que se producen en el interior de la pilas. Como se puede observar a partir de dicha curva y de las ecuaciones que la definen, las pérdidas son crecientes de forma parabólica y alcanzan su **máximo para el punto de cortocircuito** ( $R_{carga} = 0$ ), momento en el cual la intensidad (I) es máxima y menor es la tensión (V), como se puede extraer de las ecuaciones 3.2 y 3.3.



Figura 3.4: Curva típica de pérdidas eléctricas en una fuente de tensión.

Si se superponen las dos curvas anteriores (Figura 3.5), se puede observar como para el punto de máxima transmisión de potencia, las pérdidas (P<sub>int</sub>) se igualan a la potencia (P) que recibe la carga, de forma que a partir de este punto las pérdidas superan siempre a la potencia útil.



Figura 3.5: Comparación de la Curva de Potencia con la Curva de Pérdidas.

#### 3. Curva de rendimiento eléctrico

El rendimiento eléctrico ( $\eta_e$ ) establece el **porcentaje de potencia útil** (P) que se puede extraer con respecto a la potencia eléctrica total generada por la fuente. Hay que diferenciar el rendimiento eléctrico ( $\eta_e$ ) del rendimiento total ( $\eta$ ), puesto que el rendimiento eléctrico no tiene en cuenta más que los procesos eléctricos, debidos principalmente a la resistencia eléctrica, e ignora el resto de las pérdidas que resultan del proceso de conversión a energía eléctrica, principalmente el exceso de combustible que no reacciona a su paso por la pila y el consumo del equipo auxiliar. La ecuación que define el rendimiento eléctrico es la siguiente:

$$(3.6.1) \quad \eta_e = \frac{P}{P + P_{int}}$$

Esta ecuación tiene una indeterminación del tipo 0/0 para I = 0, que si bien se puede intuir al representar el resto de la curva, se demuestra su valor en el **Anexo I**, donde además se simplifica en la siguiente ecuación:

$$(3.6.2) \quad \eta_e = \frac{V}{E}$$

La ecuación 3.6.2 es bastante interesante para entender el rendimiento en fuentes de tensión, pues permite una evaluación rápida del mismo en cualquier curva de polarización donde E sea constante.

Esta simplificación permite además aclarar por qué la curva es lineal, hecho curiosos si se tiene en cuenta que la ecuación inicial se calcula a partir de dos curvas parabólicas.



La Figura 3.6 representa el rendimiento en función de la intensidad:

Figura 3.6: Curva de rendimiento eléctrico de una fuente.

La cuestión del rendimiento es fundamental en cualquier análisis serio sobre una nueva tecnología, pues limita los puntos entre los cuales tiene sentido hacer funcionar la fuente generadora y determina finalmente si esa tecnología es útil en su aplicación.

Si bien el rendimiento eléctrico ( $\eta_e$ ) no proporciona una imagen global de todo el conjunto de la tecnología usada, sí es una buena primera aproximación, y permite, además, hacer un estudio primario sobre cuáles son los puntos de uso adecuados.

La expresión del rendimiento eléctrico (Figura 3.6) junto con la de potencia (Figura 3.3), permite llegar a dos conclusiones muy importantes para el estudio y desarrollo de cualquier generador eléctrico:

- No tiene sentido usar un generador, salvo que sea imprescindible, con una carga que permita una intensidad por encima del 50 % de la intensidad de cortocircuito, ya que no se consigue mayor potencia en la carga, el rendimiento baja y aumentan las pérdidas.
- Si se desea priorizar el rendimiento en una tecnología, será necesario sobredimensionar el sistema para poder abastecer el suministro manteniendo el generador en las zonas de la curva de mayor rendimiento.
- 3. Aunque no es una consecuencia explícita, se debe buscar siempre en un generador que la resistencia interna (R<sub>int</sub>) sea lo más pequeña posible. Así se reducen las pérdidas (P<sub>int</sub>), se consigue entregar mayor potencia a la carga (P) y se evita una caída tan pronunciada de la tensión al aumentar la intensidad (reducción de la pendiente de la curva de polarización).

# 3.2.3. Curvas típicas en las PEMFC

Una vez explicados todos los análisis en corriente continua, en este apartado se muestra la forma típica de las curvas en corriente continua de una PEMFC, analizando las particularidades de cada una de ellas con respecto a las curvas genéricas en CC.

#### Curva de polarización

La forma típica de la curva de polarización se muestra en la Figura 3.7. En ella se pueden diferenciar claramente tres zonas:

 Zona de activación: En bajas corriente se puede ver una caída de tensión no lineal. En esta zona se produce una rápida caída de tensión debido al inicio de las reacciones químicas.

- 2. **Zona lineal**: Es la zona intermedia, en la cual se produce la caída de tensión por la presencia de la resistencia interna de la pila, de manera que esta caída de tensión es lineal con la intensidad ( $\Delta V = R_{int} \cdot \Delta I$ ).
- 3. **Zona final:** Se vuelve a apreciar un incremento en la pendiente de la caída de tensión. Esto se debe a **problemas de difusión**. Es decir, la pila está consumiendo una cantidad de reactivos tal que, en los puntos de reacción, hay una cantidad significativamente menor de reactivos y mayor de productos, comparada con la existente en los canales de las placas bipolares, por lo que se produce una caída de tensión. Pudiendo hacerse inestable el funcionamiento de la pila en esta zona.



Figura 3.7: Curva típica de polarización de una PEMFC

Para calcular los datos prácticos de la **fuerza electromotriz (E)** y de la **resistencia interna (R**<sub>int</sub>) se usarán los datos de la zona lineal, ya que los cálculos necesitan de dos medidas y requieren linealidad. Con los datos de esta zona se calculará una recta por el método de mínimos cuadrados para extraer los parámetros. Estos datos son válidos para analizar en comportamiento eléctrico en la zona lineal.

#### Curva de potencia

Se muestra en la Figura 3.8. Es similar a la estándar, salvo por la pendiente en la zona final la curva, que cae de forma muy pronunciada debido a los problemas de difusión.



Figura 3.8: Curva típica de potencia de una PEMFC

#### Curva de rendimiento

Para el cálculo del rendimiento se utiliza la ecuación 3.6.2 ( $\eta = V/E$ ) tomando como tensión de referencia  $E^0 = 1,229 V$ , que es la diferencia de potencial producida durante la disociación del Oxígeno O<sub>2</sub>. Al usar  $E^0$  en vez de la fuerza electromotriz útil E, se tienen en cuenta no sólo los efectos eléctricos, sino también las pérdidas por la variación de la energía libre de Gibbs, y es posible unificar la ecuación para toda la curva, ya que, de usar E habría zonas con un rendimiento superior al 100%, lo cual no es posible. Cabe destacar que la ecuación 3.6.2 no incluye otro tipo de pérdidas, como son las térmicas, las debidas a la conductividad residual de la membrana o al exceso de hidrógeno no absorbido. No obstante, permite obtener una representación bastante ajustada al rendimiento global de la pila.

La curva de rendimiento típico se representa en la Figura 3.9. Se puede observar que tiene la misma forma que la curva de polarización y que el rendimiento máximo no supera el 75% en la zona de activación.



Figura 3.9: Curva típica de rendimiento en PEMFC

### Curva de pérdidas eléctricas

Se puede ver en la Figura 3.10. Como se comentó anteriormente, adquiere valores muy altos en zonas de alta intensidad si se comparan con los de la potencia máxima entregada (hasta casi 3 veces más). Si bien es cierto que están hasta cierto punto limitados por los problemas de difusión, por lo que no alcanzan valores tan altos como en una fuente estándar.



Figura 3.10: Curva típica de pérdidas eléctricas en PEMFC

# 3.3. ANÁLISIS EN CORRIENTE ALTERNA

A pesar de tratarse de un generador que trabaja en corriente continua, las pilas de hidrógeno poseen un esquema de impedancia interna, en el que se encuentra distribuida la resistencia interna (R<sub>int</sub>) medida en corriente continua y otros elementos eléctricos que aparecen de forma más explícita en corriente alterna.

Como no es posible que las pilas de combustible trabajen directamente en corriente alterna, la mejor forma de medir la impedancia interna es mediante la **inyección de armónicos** de distinta frecuencia (uno cada vez) durante el funcionamiento en carga, de forma que se obtiene una señal de corriente sinusoidal con un offset. Este proceso se realizará con un Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA).

#### 3.3.1. Impedancia de una pila de combustible tipo PEMFC

Debido a la forma constructiva de la pila y a los procesos que en ella se llevan a cabo para la obtención de energía eléctrica, se puede modelar un esquema aproximado con conjunto de elementos específicos que tienen diferentes propiedades eléctricas, algunos de los cuales pueden resultar novedosos y poco intuitivos.

En la Figura 3.11 se representan los elementos más importantes del modelo eléctrico de una pila de hidrógeno, los cuales se enumeran a continuación.



Figura 3.11: Modelo de impedancia de una pila tipo PEMFC

 Resistencia Electrónica (R<sub>E</sub>): debido a la resistencia óhmica de los conductores y de las conexiones. Es externa a la pila, aunque es necesario tenerla en cuenta ante cualquier conexión en circuito.  Resistencia protónica (R<sub>M</sub>): Es quizás la parte más llamativa, pues no es común encontrarse con elementos eléctricos de estas características. Se trata de la resistencia que sufren los iones de hidrógeno (H<sup>+</sup>), también llamados protones, al atravesar la membrana de conducción protónica que separa las dos cámaras de la celda.

Los dos elementos anteriores están en serie, por lo que no se pueden separar. Así pues, al calcular los valores de los parámetros, la **resistencia electrónica** se incluirá en la **resistencia protónica (R**<sub>M</sub>).

- 3. Inductancia (L) de las placas bipolares y del circuito eléctrico.
- Resistencia de los interfaces del cátodo (R<sub>1</sub>): técnicamente es la resistencia a la transferencia de carga en los interfaces membrana-electrodo en el cátodo.
- 5. Capacidad membrana-electrodo en el cátodo (C1).
- 6. Resistencia de polarización en los electrodos (R<sub>W</sub>).
- 7. Capacidad producida por los fenómenos de adsorción y difusión (Cw).

Los dos elementos anteriores forman la llamada impedancia de Warburg (Zw).

- 8. Resistencia de los interfaces del ánodo (R2).
- 9. Capacidad membrana-electrodo en el ánodo (C<sub>2</sub>).

Debido a la alta complejidad de este esquema, **se puede simplificar el modelo en uno más sencillo**. En primer lugar, se tiene en cuenta que la resistencia electrónica y la resistencia protónica no se pueden diferenciar en el proceso de medida, ya que están en serie. En segundo lugar, los ensayos muestran que la capacidad de los fenómenos de adsorción y difusión es prácticamente despreciable, por lo que la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia de polarización están en serie, teniendo que medirse de forma conjunta. Finalmente, los efectos del ánodo se pueden considerar despreciables, pues la interfaz membrana-electrodo no tiene diferencia de tensión por efecto de la disociación de los electrones, cómo se explicó en el Punto 2.2, por lo que al no haber diferencia de tensión tampoco hay efecto capacitivo.

Así pues, el esquema anterior se puede simplificar en un **circuito** denominado **RRCL** que se muestra en la Figura 3.12 y que representa los efectos de la inductancia (L), de la resistencia protónica ( $R_M$ ) y de la resistencia ( $R_I$ ) y capacidad (C) de la interfaz del cátodo.



Figura 3.12: Modelo RRCL simplificado de una pila tipo PEM

No obstante, esta simplificación resulta poco útil a la hora de realizar un análisis en profundidad, por lo que se calculará, pero no se utilizará para los análisis.

### 3.3.2. Analizador de respuesta en frecuencia (FRA)

Debido a que la pila de hidrógeno del tipo PEM tiene un esquema de impedancia compleja (con más de dos elementos en conexiones de serie y paralelo), no es posible obtener los valores de las diferentes partes de forma directa usando sólo un armónico. Por ello, es necesario realizar un **estudio de la respuesta en frecuencia** de la pila para diferentes frecuencias. Debido a que las capacidades y las inductancias actúan de forma diferente en función de la frecuencia eléctrica, se podrán obtener los valores cuantitativos de cada uno de los elementos en el esquema simplificado.

El estudio de la respuesta en frecuencia se realiza con Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA, *Frequency Response Analyzer*), también denominado impedancímetro, que introduce un **armónico de amplitud constante y de frecuencia variable** en la señal de tensión de corriente continua producida por la pila. El analizador de frecuencias mide la

intensidad y la tensión en tiempo real, de forma que a la hora de realizar las medidas elimina el offset (señal de corriente continua) de los cálculos y determina la impedancia analizando la relación entre la tensión y la intensidad, y el desfase entre ambas.

En la Figura 3.13 se muestra una curva típica del espectro en frecuencia de una celda obtenida mediante el FRA.



Figura 3.13: Espectro de impedancia típico de una PEMFC.

# CAPÍTULO 4

# 4. Instrumentación

En este capítulo se realiza la exposición de los diferentes procedimientos usados para tomar cada una de las medidas de las diferentes curvas, se enumerarán los equipos utilizados para realizarlas y se comentará cuáles son sus características y las dificultades al realizar las medidas.

## **4.1.** APARATOS DE MEDIDA Y CONTROL

En este punto se expone la instrumentación utilizada en este proyecto, se explica su funcionamiento y el uso que se le va a dar. Las fichas técnicas de los aparatos de medida se encuentran en el **Anexo II**.

# 4.1.1. Carga electrónica

La carga electrónica es un elemento que permite controlar la tensión, la intensidad o la carga de un circuito. En este proyecto se utiliza la carga electrónica **ZVL100-10-20L** de la marca Amrel. La carga electrónica se conecta a los dos bornes de la pila y permite controlar su tensión o intensidad, de forma que se **simula una carga resistiva** que varía de forma controlada para ajustar cualquiera de los parámetros de control. La carga electrónica tiene cuatro modos distintos de control:

- 1. **Control de Tensión** (CV): regula la carga resistiva para obtener la tensión en bornes deseada, siendo la intensidad una variable fijada por el elemento generador.
- Control de Intensidad (CI): permite establecer la intensidad en el circuito, dependiendo la tensión del elemento generador.
- 3. **Control de Resistencia de Carga** (CR): establece una resistencia determinada como carga externa.
- 4. Control de Potencia (CP): fija la potencia que consume la carga.

La referencia de cada modo se puede programar a través de la interfaz de la carga electrónica, existiendo la opción de un control externo mediante la aplicación de una

diferencia de potencial entre dos entradas de la carga. Esta última utilidad es la que usa el FRA para poder realizar las medidas de impedancia.

#### 4.1.2. Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA)

Para las medidas de impedancia de este proyecto se usa el AMREL's Frecuency Response Analyzer. El funcionamiento general de los FRAs se expuso en el apartado 3.3.2 del capítulo anterior. Este impedancímetro en concreto necesita una carga electrónica adicional para operar.

Para introducir un armónico en el circuito de la pila se debe conectar la carga electrónica en modo de control externo de intensidad. El FRA regula la carga de forma externa para conseguir una **intensidad sinusoidal con un offset**, quedando representada la corriente por la siguiente fórmula:

$$I_{carga} = I_0 + I_v \cdot sen(\omega t)$$

El control de intensidad se realiza introduciendo una diferencia de potencial entre dos de los inputs de la carga electrónica. La relación instantánea entre la tensión de control y la intensidad absorbida por la carga es de 2 A/V. De esta forma, el impedancímetro controla la intensidad del circuito. De forma similar, la carga devuelve al impedancímetro una diferencia de tensión entre dos outputs para comunicar la intensidad real instantánea existente en el circuito.

Conocida la intensidad instantánea, es necesario saber la tensión de la pila. Para entender el tipo de conexión es necesario notar que las medidas se van a realizar sobre una única celda cada vez, de forma que, como se comentó anteriormente, se trata de un elemento generador de muy baja tensión (1,0 V máximo y típicamente 0,9V en circuito abierto) por lo que su impedancia interna también será muy pequeña. Es por ello que los ensayos para el cálculo de la impedancia se realizan con el método de **medida a cuatro puntos**, que se utiliza especialmente para eliminar los efectos producidos por las resistencias internas de los aparatos de medida y de las conexiones. Este método consiste en poner un amperímetro en serie con el circuito y situar las conexiones de voltímetro lo más cercanas posibles al punto que se desea medir. En el **Anexo III** se explica con más detalle este método y el porqué de su uso. En la Figura 4.1 puede verse el método de conexión. Así pues, el FRA hace las veces de voltímetro, dispone de dos conexiones que se deben conectar en los bornes de la pila.



Figura 4.1: Esquema de conexión del método de cuatro puntos

Una vez el FRA conoce la intensidad (a través de la carga electrónica) y la tensión en bornes de la pila (a través del voltímetro incorporado) en cada instante, elimina la componente de corriente continua, aplica la ley de Ohm y calcula la relación entre amplitudes y el desfase entre ambas señales para obtener la impedancia para cada una de las frecuencias. El intervalo de frecuencias del impedancímetro es de **0,1 Hz a 20 kHz**.

#### 4.1.3. Elementos eléctricos auxiliares de medida

De forma adicional a los elementos anteriores, se utilizan dos multímetros ISO-TECH (IDM91E e IDM97), para realizar medidas en corriente continua y realizar comprobaciones en caso de que fuera necesario.

Para los diferentes experimentos se utilizan otros elementos electrónicos que sirven para realizar medidas de parámetros físicos no eléctricos. Estos elementos se presentarán cuando se describan los experimentos a realizar.

#### **4.2.** DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS DE MEDIDA ELÉCTRICA

En este apartado se explica y se desarrolla el método para la realización de las medidas eléctricas de la pila, con el objetivo de obtener resultados lo más correctos posible.

# 4.2.1. Curvas de polarización

La **carga electrónica** es, en principio, el instrumento adecuado para realizar la curva de polarización (V-I) ya que **permite medir la tensión y la intensidad** a la que se encuentra la celda. Para ello se realiza un montaje sencillo conectando las conexiones de la carga en los bornes de la celda, como se muestra en la Figura 4.2.



Figura 4.2: Conexión de la carga electrónica a la celda

Se utiliza la carga en modo de control de tensión CV, anotando en primer lugar la tensión con la carga desactivada (circuito abierto) y posteriormente bajando de forma escalonada la tensión en bornes de la pila hasta dejarla en cortocircuito. Se anotan para todos los escalones tanto la tensión como la intensidad para su posterior representación y utilización en cálculos.

Se realiza una primera prueba con la pila denominada **Nafion 3** tras **2 horas de funcionamiento**. Los resultados se presentan en la Tabla 4.1 y se representan gráficamente en la Figura 4.3.

Sin embargo, esta forma de medir no permite **realizar comparaciones entre diferentes pilas**, pues la corriente que pueden proporcionar está condicionada por la superficie del electrodo. Es por esto que es preferible obtener la **densidad de corriente (J)** a la intensidad (I), ya que así se puede contrastar el funcionamiento con diferentes pilas. La densidad de corriente se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$J\left[mA/cm^2\right] = \frac{I\left[mA\right]}{S\left[cm^2\right]}$$

V(V)	I(A)
0,812	0
0,8	0
0,7	0,202
0,6	0,444
0,5	0,691
0,4	0,933
0,3	1,174
0,2	1,411
0,1	1,647
0	1,88

Tabla 4.1: Tabla de la curva polarización de la pila Nafion 3 (2 horas)



Figura 4.3: Curva de Polarización de la pila Nafion 3 (2 horas)

Así pues, la curva de polarización se obtiene de nuevo de una forma genérica y se puede ver en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.4.

Al tomar esta curva se puede observar una pequeña zona de activación, pues hay dos puntos de diferente tensión y misma intensidad. Sin embargo, **no se observa la zona de problemas de difusión** en la zona de alta densidad de corriente. También se aprecia que la máxima densidad de corriente es considerablemente más pequeña de lo que cabría esperar según la documentación existente sobre ese tipo de pilas (máximo en torno a 600 - 700 mA/cm<sup>2</sup>).

V(V)	I(A)	J(mA/cm <sup>2</sup> )
0,812	0	0
0,8	0	0
0,7	0,202	40,4
0,6	0,444	88,8
0,5	0,691	138,2
0,4	0,933	186,6
0,3	1,174	234,8
0,2	1,411	282,2
0,1	1,647	329,4
0	1,88	376

Tabla 4.2: Valores de voltaje, intensidad y densidad de corriente de la pila Nafion 3.



Figura 4.4: Curva de Polarización de la pila Nafion 3 en función de la densidad de corriente.

Así pues, se considera necesario realizar un **ensayo alternativo** en el cual se incluyan dos polímetros para medir tanto la tensión como la intensidad. El montaje añade al circuito anterior un amperímetro en serie con el circuito para controlar la intensidad y un voltímetro conectado en bornes de la pila, como se muestra en la Figura 4.5.



Figura 4.5: Conexión de comprobación con voltímetro y amperímetro.

En este caso, la pila analizada es la denominada Pila 1B tras 1 hora de funcionamiento. En este caso, los datos que se toman son la tensión y la intensidad medidas por la carga, y la tensión y la intensidad medidas por dos polímetros diferentes. La toma de datos se realiza de la misma manera que en el caso anterior, reduciendo la tensión escalonadamente a través de la carga hasta llegar a cero. Los datos se muestran en la Tabla 4.3.

$V_{carga}$	I <sub>carga</sub>	Vpolímetro	I <sub>polímetro</sub>
0,9087	0,0000	0,9110	0,00
0,8685	0,0000	0,8780	0,00
0,8010	0,0450	0,8230	0,06
0,6999	0,1742	0,7600	0,19
0,5987	0,3372	0,7040	0,35
0,5003	0,5115	0,6540	0,52
0,4019	0,6857	0,6060	0,71
0,2979	0,8712	0,5600	0,88
0,1996	1,0567	0,5160	1,07
0,1012	1,2702	0,4680	1,29
0,0000	1,5063	0,4230	1,53

Tabla 4.3: Valores de la curva polarización de la Pila 1B, medidos por la carga y por los polímetros.

Se puede observar que las **intensidades prácticamente coinciden**, siendo las diferencias debidas a la menor resolución del polímetro y a las incertidumbres de medida de cada uno de los instrumentos utilizados. Debido a la mayor resolución y a la menor incertidumbre, es

conveniente usar la corriente medida desde la carga como la de referencia y con ella se realizarán las medidas de ahora en adelante.

Por el contrario, se puede observar una **discrepancia importante entre la tensión medida por la carga y la medida por el voltímetro**. La diferencia entre las tensiones se observa claramente en la Figura 4.6 donde se representan ambas curvas de polarización. Se determina que cada uno de los voltímetros está midiendo tensiones diferentes.



Figura 4.6: Comparativa de las tensiones medidas por el Volímetro y por la Carga Electrónica

Si se tiene en cuenta la disposición del circuito, se aprecia que la carga electrónica tiene el voltímetro integrado, y este mide la tensión de la pila a través de un cable de longitud considerable por el cual circula corriente. Por el contrario, el voltímetro mide la tensión a través de un cable con intensidad cuasi-nula, pues su resistencia interna es muy alta, de 10 M $\Omega$ , por lo que la corriente es prácticamente nula. Esto significa que la carga electónica además de medir la tensión de la celda, mide también la caída de tensión producida por la resistencias del cable y de las conexiones, lo que en conjunto forma **una resistencia 4**.7 se muestra el esquema de tensiones, donde se puede ver qué es lo que mide cada uno de los voltímetros.



Figura 4.7: Esquema eléctrico de tensiones

Así pues, la **tensión medida por la carga electrónica** está sujeta al valor de la resistencia parasitaria además de la tensión real de la pila y queda definida por la siguiente ecuación:

$$V_{carga} = V_{multimetro} - R_{parasitaria} \cdot I^2$$

Esto significa que los datos históricos en corriente continua que se hayan medido con la carga y los medidos con el multímetro, **solo se podrán compara si se conoce la resistencia parasitaria y se pueda determinar que es constante**.

Para ello, se puede utilizar la ecuación anterior, ya que se conocen todos los datos necesarios. En la Tabla 4.4 se muestra la resistencia parasitaria calculada para cada uno de los puntos del ensayo anterior, añadiéndose el valor medio de la resistencia (que se calcula sólo usando los puntos centrales), el cálculo de la tensión teórica en bornes de la pila teniendo en cuenta el efecto de la resistencia parasitaria media y el error de comparación entre la tensión teórica y la real.

En principio, parece que la resistencia se mantiene considerablemente estable a lo largo de toda la curva, por lo que el error es bastante bajo en casi todas las medidas. Sin embargo, aunque parece que la aproximación es buena, al repetir la prueba se puede observar que la **resistencia parasitaria media varía en cada ensayo**. Los valores de estos ensayos se pueden consultar en el **Anexo IV**, y sus resultados en la Tabla 4.5. Estos cambios de resistencia pueden producirse por varias causas, entre las que cabe barajar el cambio de

Vcarga (V)	Vreal (V)	I (A)	Rpar. (Ω)	Vteórica (V)	Error (%)
0,9087	0,9110	0,0000	-		
0,8685	0,8780	0,0000	-		
0,8010	0,8230	0,0450	0,489	0,815	1,01%
0,6999	0,7600	0,1742	0,345	0,753	0,89%
0,5987	0,7040	0,3372	0,312	0,702	0,28%
0,5003	0,6540	0,5115	0,300	0,657	-0,46%
0,4019	0,6060	0,6857	0,298	0,612	-0,97%
0,2979	0,5600	0,8712	0,301	0,565	-0,85%
0,1996	0,5160	1,0567	0,299	0,523	-1,40%
0,1012	0,4680	1,2702	0,289	0,490	-4,55%
0,0000	0,4230	1,5063	0,281	0,461	-8,33%
		Rpar. Media:	0,306 Ω		

temperatura de los elementos conductores o, sobre todo, el cambio de resistencia en el pinzamiento de las conexiones del tipo pinza.

Tabla 4.4: Cálculo de la resistencia parasitaria y ajuste de tensión a partir de la medidaproporcionada por la carga electrónica.

Ensayo №	Rpar. Media (Ω)
1	0,306
2	0,202
3	0,209
4	0,436

Tabla 4.5: Resistencia parasitaria media en diferentes ensayos.

Así pues, los datos históricos en corriente continua que hayan sido calculados con la carga electrónica, **no podrán compararse cuantitativamente** con los medidos por el multímetro y solo permiten una comparación cualitativa.

# 4.2.2. Método de obtención de curvas de polarización

Una vez determinado y expuesto el uso de la carga electrónica, se describe el método seguido para medir la curva de polarización.

En el esquema de conexión utilizado se conecta a la monocelda **la carga electrónica** y **un voltímetro**, como se muestra en la Figura 4.8. Los datos de intensidad se toman con la carga electrónica y los datos de tensión con el voltímetro. La conexión del voltímetro debe realizarse siempre en la misma posición y lo más cerca posible del núcleo de la pila, para reducir la resistencia electrónica entre las conexiones y la zona de reacción y obtener así mejores resultados.



Figura 4.8: Esquema de conexión para la toma de medidas en corriente continua.

Una vez realizada la conexión, se utiliza el control de intensidad (CC) de la carga electrónica para **aumentar de forma escalonada la corriente** hasta que la tensión marcada por el voltímetro sea nula. Antes de anotar los valores de tensión y corriente en cada punto es necesario esperar unos segundos a que los valores se estabilicen, siendo esto necesario por el cambio en la difusión del gas.

Es necesario tener ciertas precauciones al inicio de la curva, para hacer notar la zona de activación mediante el uso de escalones más pequeños y también al final, donde por problemas en la difusión del gas, la tensión no logra estabilizarse y empieza a caer hasta cero, pudiendo alcanzar valores negativos a causa de la electrónica de la carga electrónica. Se tomará siempre este punto como el final de la curva V-I. Tampoco conviene que la pila esté mucho tiempo en estas zonas de alta corriente, ya que se puede calentar en exceso y dañarse los componentes internos (especialmente la membrana de Nafion).

A continuación se realiza una medida a modo de ejemplo para comprobar el correcto funcionamiento. Los datos de tensión-intensidad se recogen en la Tabla 4.6 y se representan en la Figura 4.9. La pila usada vuelve a ser la ALS 1.

V (V)	I (A)	J (mA/cm <sup>2</sup> )
0,913	0	0,0
0,848	0	0,0
0,806	0,051	8,2
0,781	0,096	15,4
0,743	0,202	32,3
0,685	0,399	63,8
0,635	0,601	96,2
0,567	0,899	143,8
0,508	1,197	191,5
0,450	1,5	240,0
0,394	1,799	287,8
0,341	2,102	336,3
0,289	2,4	384,0
0,235	2,698	431,7
0,174	3,001	480,2
0	3,282	525,1

Tabla 4.6: Medidas de voltaje e intensidad en la pila ALS 1.



Figura 4.9: Curva de polarización de la pila ALS 1.

En este caso **se pueden apreciar tanto la zona de activación, como la zona lineal y la zona final**, donde por problemas de difusión se da una caída brusca de tensión.

A partir de los datos obtenidos se pueden calcular las curvas de potencia, rendimiento eléctrico y pérdidas eléctricas.

#### Así pues, los pasos a seguir son los siguientes:

- 1. Conexión eléctrica siguiendo el esquema de la Figura 4.8.
- 2. Aumento progresivo de la corriente con el control de intensidad (CC) de la carga electrónica y toma de datos una vez estabilizados los parámetros en cada medida.
- 3. Cálculo de la densidad de corriente J y representación.
- 4. Cálculo del resto de parámetros en corriente continua.

### 4.2.3. Espectro de impedancia en frecuencia

Para calcular los valores internos de las variables del esquema de impedancia, es necesario realizar un análisis a diferentes frecuencias. Para ello se utiliza el **AMREL'S FRA** y la carga electrónica **ZVL100-10-20L**. El funcionamiento de este impedancímetro se mostraba en el **apartado 4.1.2**.

El esquema de conexión en este caso es similar al del punto anterior, pues se debe conectar por un lado la carga electrónica en bornes de la pila haciendo de regulador de carga y de amperímetro, y por el otro el FRA en bornes de la pila siendo su función la de voltímetro. Como se comentó anteriormente esta conexión es la correspondiente al **método de medida a cuatro puntos**. El esquema se muestra en la Figura 4.10.

El control del FRA se realiza a través de una interfaz (Figura 4.11) en un ordenador. Existen dos opciones de trabajo, uno a frecuencia constante y otro que realiza un barrido de frecuencias. A través de la interfaz se puede también regular el valor medio de la intensidad de trabajo, la frecuencia y la amplitud del armónico introducido, y otros parámetros relacionados con la toma de la medida y el uso de la carga.



Figura 4.10: Esquema de conexión para la medida de impedancia de la pila

Control Panel	_ 🗆 🛛
Output Source rms peak   Frequency DC(V) AC(%) AC(V)   1000.00 \$0.00 \$10.00 0.000	Sample Unit Sec/cycle A/Volt 0.25 1.00
Sweep LOG   Start \$10.00 Step \$100.00 LOG   Stop \$50000.00 linear B	Analysis +-180
GO SWEEP Sync	) Version: 2.0 - 1.0

Figura 4.11: Panel de control del FRA

El cálculo de los parámetros internos de la pila se realiza a través del **análisis de las impedancias medidas** mediante un barrido de frecuencias. La impedancia de las capacidades y de las inductancias varía con la frecuencia, por lo que la impedancia total irá variando a medida que la frecuencia aumenta, siguiendo las ecuaciones:

Inductancia: 
$$jx_L = j\omega L$$

Capacidad: 
$$jx_c = \frac{1}{j\omega C}$$

Merece la pena mencionar que estas ecuaciones muestran que a bajas frecuencias la inductancia se comporta como un cortocircuito, mientras que la capacidad lo hace como un circuito abierto, y que para altas frecuencias sucede al revés.

El espectro en frecuencia se realiza de **forma logarítmica entre 0,3 Hz y 20.000 Hz**, evitando usar frecuencias menores por el elevado tiempo de cálculo (varios minutos en cada frecuencia).

Una vez ajustados los parámetros, se realiza a modo de comprobación el cálculo del espectro de impedancia de la Pila 1B a una intensidad media de 0,6 A ( $0,3 V \cdot 2,0 A/V$ ) y una componente del 15% de corriente alterna. Los resultados se muestran en la Tabla 4.7 y se representan en la Figura 4.12, donde se marca el sentido de la curva con el aumento de la frecuencia.



Tabla 4.12: Espectro de impedancia de la Pila 1B

Frecuencia	Impedancia (Ω)	
(HZ)	Real Imaginaria	
0,300	0,246	-0,061
0,400	0,240	-0,007
0,500	0,249	0,001
0,600	0,254	0,002
0,700	0,257	0,001
0,800	0,259	-0,001
0,900	0,260	-0,003
1,000	0,260	-0,005
1,000	0,259	-0,005
2,000	0,259	-0,017
3,000	0,255	-0,028
4,000	0,249	-0,038
5,000	0,242	-0,046
6,000	0,235	-0,052
7,000	0,228	-0,056
8,000	0,221	-0,060
9,000	0,214	-0,062
10,000	0,207	-0,063
20,000	0,167	-0,058
30,000	0,150	-0,049
40,000	0,142	-0,041
50,000	0,135	-0,036
60,000	0,133	-0,032
70,000	0,131	-0,029
80,000	0,129	-0,026
90,000	0,127	-0,024
100,000	0,126	-0,023
200,000	0,121	-0,013
300,000	0,119	-0,009
400,000	0,118	-0,007
500,000	0,117	-0,006
600,000	0,117	-0,005
700,000	0,116	-0,004
800,000	0,116	-0,003
900,000	0,115	-0,002
1000,000	0,115	-0,001
2000,000	0,114	0,005
3000,000	0,114	0,011
4000,000	0,115	0,016
5000,000	0,116	0,020
6000,000	0,117	0,024
/000,000	0,120	0,029
8000,000	0,122	0,033
9000,000	0,125	0,037
10000,000	0,128	0,040
20000.000	0.171	0.056

Tabla 4.7: Resultados del espectro en frecuencia

De las medidas realizadas con esta y con otras pilas se pueden extraer las siguientes conclusiones para el análisis del esquema interno de la celda.

- 1. Las medidas a muy baja frecuencia (hasta 0,6 Hz) presentan alta incertidumbre, y pueden ofrecer datos falseados.
- El barrido de frecuencia tiene una forma similar a la que tendría un circuito RRC, aunque no es una aproximación muy exacta, por lo que conviene estudiar el esquema completo de impedancia.
- 3. El aumento de la resistencia (impedancia real) en altas frecuencias se debe al llamado **efecto pelicular**, el cual produce que a altas frecuencias la densidad de corriente no sea constante y se concentre en los extremos de los conductores. Esto hace que se reduzca la superficie efectiva por la que pueden pasar los electrones y aumente en consecuencia la resistencia que sufren los armónicos.
- 4. El efecto de la inductancia (L) sólo entra en juego a altas frecuencias (a partir de 3000 Hz) y una vez que se empieza a observar el efecto pelicular y que los cambios de impedancia en las capacidades se han superado, por lo que no afecta a la zona principal de estudio. Teniendo en cuenta que además es un efecto meramente eléctrico, en el cual influye la geometría de los cables y conductores, se puede calcular, pero no será objeto de análisis.
# CAPÍTULO 5

# 5. Pilas de ensayo

En este capítulo se presentan las pilas utilizadas en los ensayos, se expone el modelo utilizado para el extraer los parámetros del esquema de impedancia durante los ensayos, se analizan sus propiedades constructivas para buscar posibles mejoras y se proponen algunos cambios en el montaje para mejorar el funcionamiento.

## 5.1. PILA MODELO 1

En este proyecto se utilizan pilas tipo PEM diseñadas y fabricadas en el Centro de Automática y Robótica (CAR), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC. La pila está patentada bajo las directrices mostradas en el cuadro Patente 1.

> D.Guinea, E.Villanueva, D. García Sánchez, D. Miguel Guinea Pila de combustible de placas bipolares con lámina metálica corrugada Nº solicitud: P2010\_30894. Nº publicación: ES 2 377 797 A1 y B1 Entidad titular: CSIC. España

Patente 1: Pila de combustible desarrollada en el CSIC

El diseño busca crear una **alternativa rentable y económica** a las pilas comerciales fabricadas por marcas especializadas como Horizon o FuelCell Energy Inc. Para ello, todas las piezas en las que es posible están realizadas con materiales comunes, poco complejos y económicos. Cabe destacar que las celdas utilizadas en este proyecto son modelos dedicados a la investigación, no a la comercialización.

Los **electrodos** (unión del difusor y el catalizador) son de fabricación propia, mediante un proceso patentado (Patente 2) por el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del CSIC. En este proceso se pulveriza una capa de **platino Pt** (catalizador) sobre uno de los laterales de un tejido de tela de carbono, que a su vez hace las veces de difusor. Esta es una de las partes más costosas del proceso, pues el platino es uno de los metales más caros del mercado. La cantidad de platino de las pilas analizadas es de **0,5 mg/cm<sup>2</sup>**.

J.R. Jurado, E. Chinarro, M.T. Colomer.

Procedimiento de Obtención de Recubrimientos Mediante Técnica de Aerografiado Automático a Partir de Suspensiones de Polvos Nanométricos o Soles Obtenidos vía Sol-Gel y Dispositivo para su Puesta a Punto

N° DE SOLICITUD: 200202876. N° DE PATENTE: ES 2 209 657 (A1) 2004-06-16; ES2209657 (B1) 2005-10-16.

Entidad Titular: CSIC. España

Patente 2: Procedimiento para la dispersión del catalizador sobre los los electrodos de las pilas de combustible

La membrana de conducción protónica es de Nafion 112. Este material es actualmente el único con la suficiente estabilidad como para ser usado en las PEMFC. El Nafion es un polímero manufacturado en exclusiva por la empresa canadiense DuPont. Su complejidad y el monopolio en su fabricación hacen que sea un material extremadamente costoso,  $1000 - 1500 \text{ €/m}^2$ . Esta es la segunda parte que hace que se encarezca mucho el proceso. Actualmente existen investigaciones cuyo objetivo es sustituir este material por otros menos costosos, como el látex. El **conjunto electrodos-membrana (MEA)** utilizada en las pilas analizadas se muestra en la Figura 5.1. Cabe destacar que las rugosidades que aparecen en el Nafion (parte transparente) se deben a que este polímero reacciona fácilmente a los cambios de humedad. Una vez montada la pila y al aplicarle carga eléctrica, el agua generada por la reacción redox homogeniza la humedad y alisa la membrana.



Figura 5.1: Ensamblaje Membrana-Electrodo (MEA)

Las **placas bipolares** (Figura 5.2) están mecanizadas mediante un proceso desarrollado e incluido en la patente de la pila, que se realiza en el mismo Centro de Automática y Robótica, CSIC-UPM. Se trata de **láminas de acero inoxidable** que pueden ser de distintos grosores, 0,05 y 0,10 mm, que se corrugan para formar canales por los que fluyen los gases. Estos canales se cierran en uno de los lados por los difusores de tela de carbono. Las placas bipolares cumplen además la función de **unir los circuitos eléctricos**. En los *stacks* cumplen la función de unir en serie los potenciales producidos en las MEAs de las diferentes celdas.



Figura 5.2: Placas bipolares integradas en las pilas analizadas (Patente 1 CSIC)

Para el encapsulado de la celda se utilizan dos placas de metacrilato y sellos de teflón y silicona para evitar la fuga de gases. El conjunto del montaje se puede ver en la Figura 5.3.



Figura 5.3: Pila Nafion 3

# 5.1.1. Análisis de la impedancia del modelo 1

Para el análisis eléctrico se utiliza la pila denominada **Nafion 3**. Los resultados del espectro de impedancia (barrido en frecuencia) se muestran en la Figura 5.4:



Figura 5.4: Espectro de impedancia de la pila Nafion 3

Observando esta figura se puede ver que se parece a una semicircunferencia achatada, por lo que el ajuste mediante el modelo RRCL no es exacto. Así pues, se pueden observar tres zonas que representan los efectos de la **evolución de los paralelos resistencia-capacidad**. Estas zonas se muestran en la Figura 5.5 mediante circunferencias.



Figura 5.5: Análisis geométrico del espectro de impedancia (Pila Nafion 3)

Cada una de las circunferencias de la Figura 5.5 representa una capacidad y una resistencia en paralelo en el modelo de impedancia. Así pues, se ve que es necesario utilizar el **modelo completo** para hacer una aproximación fiel al espectro medido. El esquema de la Figura 5.6 representa el modelo eléctrico propuesto para la pila Nafion 3.



Figura 5.6: Modelo eléctrico de la pila Nafion 3

La ecuación compleja de la impedancia del circuito según la posición de los elementos del modelo de la Figura 5.6 es la siguiente:

$$Z_{int} = j\omega L + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_W}}}} + R_M + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}}$$

El cálculo de los datos se realiza analizando matemáticamente la forma geométrica de la curva, calculando los **puntos de corte de las circunferencias** para conseguir los **valores de las resistencias** del modelo. C1 se puede calcular con los puntos que pasan por la circunferencia de R1, bajo la hipótesis de que a las frecuencias correspondientes a esos puntos, C1 es la única capacidad que sufre cambios en su impedancia, por lo que sólo hay que despejarla de la ecuación siguiente compleja, donde r y x se extraen del espectro:

$$\bar{Z} = r + jx = \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1}}$$

El resto de las capacidades se aproximan para que la representación del modelo se ajuste al espectro real.

En la Figura 5.7 se muestra una comparación entre el espectro del modelo y el espectro medido, observándose que la aproximación es suficientemente buena. El aumento de la resistencia a altas frecuencias debido al efecto pelicular no se representa en el modelo.



Figura 5.7: Modelo teórico y espectro de impedancia de la pila Nafion 3

Los valores de cada uno de los elementos del modelo eléctrico calculado se muestran en la Tabla 5.1.

Modelo	Nafion 3
Rm (Ω)	0,0555
R1 (Ω)	0,1734
C1 (F)	0,1183
Rw (Ω)	0,04674
Cw (F)	3,5
R2 (Ω)	0,0218
C2 (F)	0,081
Rtotal (Ω)	0,2975
L (H)	2,829E-07

Tabla 5.1: Valores de los componentes del modelo eléctrico de la pila Nafion 3

# 5.1.2. Análisis del montaje de la pila

La pila está condicionada a usar los **materiales disponibles en el centro**, por lo cual no se podrán proponer cambios en estos. No obstante, cabe mencionar que, por ejemplo, el uso de electrodos con mayor carga de platino parece conseguir una mejora en la densidad de corriente de la pila y que un menor grosor de la membrana de Nafion reduce la resistencia protónica. Lamentablemente, estos dos cambios supondrían un aumento significativo de los costes de fabricación.

El principal análisis que se realiza tiene que ver con la **conducción de los gases**. Esto se debe a que en el montaje del modelo inicial, la conducción en las celdas no obliga a pasar a los gases a través del espacio entre la placa bipolar y la MEA (Figura 5.8). Esto significa que el flujo de gas tiene mucha dificultad para pasar junto el electrodo, empeorándose el problema si se tiene en cuenta que la resistencia a la conducción de gases es mucho mayor en la zona entre la placa bipolar y la MEA que por el resto de la cavidad.

La mala conducción de gases puede provocar problemas en la difusión. Este efecto puede verse en el esquema de impedancia calculado en el apartado anterior, donde aparece una apreciable **impedancia de Warburg** que está precisamente relacionada con este efecto.



Figura 5.8: (a) Espacio de circulación de gases. (b) Circulación permitida que rodea el electrodo.

Además, en investigaciones anteriores, se menciona que la pila puede llegar a inundarse bajo determinadas situaciones, debiéndose esto a que el flujo de gases no puede arrastrar los excesos de agua adheridos al interior de la placa bipolar ni descargar el difusor, con lo que la superficie efectiva de electrodo se reduce y se empeora el funcionamiento.

# 5.2. PILAS ALS

Para mejorar la conducción del flujo de gases se propone un montaje alternativo al original que se denominará **montaje ALS** (Aislamiento Lateral y Superior). El principal objetivo de este montaje es canalizar los gases para obligarles a pasar entre los canales de la placa bipolar y la MEA. Para ello se realizan dos cambios en la pila:

 Sellado de la zona externa de la placa bipolar. De esta forma se evita que los gases pasen entre la placa y metacrilato. En este caso, como sello se utiliza un polímero termosoluble que una vez calentado se puede adaptar a la curvatura de los orificios y obstruirlos. El resultado se puede ver en la Figura 5.9.



Figura 5.9: Placa bipolar con sellado trasero.

2. Ajuste de sellos al tamaño del electrodo. Esto se realiza diseñando el corte interior de los sellos de silicona y teflón de forma que los huecos del interior tengan el mismo ancho que el electrodo y la placa corrugada, alargándose lo suficiente como para limitar el flujo de los gases a esta zona (Figura 5.10). De esta forma se pretende impedir que el flujo pase por los laterales, obligando a los gases a atravesar los conductos de la placa bipolar.



Figura 5.10: Representación del sello ajustado al electrodo con bloqueo de canales exteriores en la placa bipolar.

Para probar si la dirección de la conducción tiene algún efecto se han realizado dos tipos de montajes:

- 1. Canales en paralelo (Figura 5.11 a): Pilas ALS 1 y ALS 4
- 2. Canales en perpendicular (Figura 5.11 b): Pilas ALS 2 y ALS 3.



Figura 5.11: (a) Esquema de montaje con canales en paralelo. (b) Esquema de montaje con canales en perpendicular

Tras el montaje se prueban y se observa que las pilas con canales en paralelo funcionan correctamente, mientras que las de canales en perpendicular no son capaces de proporcionar amperaje apreciable, por lo que no pueden ser medidas eléctricamente. Por ello el **modelo con canales en perpendicular se descarta** y las pilas ALS 2 y ALS 3 se reconstruyen con canales en paralelo. No obstante, en este proceso las MEAs se dañan ligeramente, por lo que las pilas ALS 1 y ALS 3 tienen un funcionamiento inferior, por lo que estas pilas se usarán para los ensayos que más peligro representan para las celdas.

En la Figura 5.12 se muestra el montaje del modelo ALS con la posición de las placas bipolares en paralelo, el sello ajustado al electrodo y el bloqueo de los canales traseros.



Figura 5.12: Montaje de la Pila ALS 1

# 5.2.1. Análisis de la impedancia del modelo ALS

Para el análisis eléctrico de las pilas con montaje ALS se utiliza la **pila ALS 1**. El espectro de impedancia se representa en la Figura 5.13:



Figura 5.13: Espectro de impedancia de la pila ALS 1

De nuevo, el espectro se parece a una semicircunferencia achatada, por lo que el modelo RRCL tampoco es exacto en este caso. También en esta ocasión se pueden observar zonas diferentes de evolución temporal, aunque esta vez sólo se distinguen dos. En la Figura 5.14 se representan las dos zonas visibles en el espectro.

Se considera que las circunferencias de la Figura 5.14 representan los paralelos capacidad y una resistencia en el cátodo (1) y en el ánodo (2).

En esta ocasión, **no aparece el efecto causado por la impedancia de Warburg**, bien sea porque es despreciable o bien porque su constante de tiempo impide que sus efectos se hagan visibles en el espectro.

Así pues, se dibuja un esquema en el cual aparecen los elementos visibles en el espectro en frecuencia, por lo que el modelo eléctrico de las pilas ALS queda finalmente como el que se muestra en la Figura 5.15.



Figura 5.14: Aproximación geométrica al espectro de impedancia medido (Pila ALS 1)



Figura 5.15: Modelo eléctrico de las pilas ALS

La ecuación compleja de la impedancia de este modelo, siguiendo la posición de los elementos en la Figura 5.15 es la siguiente:

$$Z_{int} = j\omega L + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1}} + R_M + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}}$$

El cálculo de los valores de cada parámetro se realiza analizando matemáticamente la forma geométrica de la curva, calculando **los puntos de corte de las circunferencias** para conseguir los **valores de las resistencias del modelo**. C1 se puede calcular con los puntos que pasan por la circunferencia de R1 aproximando que para las frecuencias de esos puntos es la única capacidad que sufre cambios, por lo que sólo hay que despejar C1 de la ecuación compleja, donde r y x se extraen del espectro:

$$\bar{Z} = r + jx = \frac{1}{j\omega C1 + \frac{1}{R1}}$$

El valor de la capacidad C2 se aproxima para que la representación del modelo sea lo más similar posible al espectro medido.

Este proceso se puede programar en una hoja de cálculo para acelerar su aplicación. En la Figura 5.16 se representa el espectro del modelo y el espectro medido. Se observa que la aproximación es suficientemente buena. Hay que mencionar que en este modelo tampoco se representa el efecto pelicular.



Figura 5.16: Espectro de impedancia medido y espectro del modelo eléctrico (Pila ALS 1)

Mediante este método se puede calcular el valor aproximado de cada uno de los parámetros del modelo. Los valores se muestran en la Tabla 5.2.

Modelo:	ALS 1
Rm (Ω)	0,0942
R1 (Ω)	0,1041
C1 (F)	0,112
R2 (Ω)	0,0236
C2 (F)	0,075
Rtotal (Ω)	0,2219
L (H)	4,77E-07

Tabla 5.2: Valores de los parámetros del modelo eléctrico de la pila ALS 1

### 5.2.1. Análisis del comparativo de los montajes

Para realizar un análisis comparativo entre los montajes de las pilas Nafion 3 y ALS 1 es necesario multiplicar las resistencias medidas en cada caso, por la superficie del electrodo, ya que estos dos parámetros son inversamente proporcionales. Los parámetros se representan en la Tabla 5.3.

Modelo:	Nafion 3	ALS 1	Variación
Rm·S (Ω·cm^2)	0,2775	0,5887	112,1%
R1·S (Ω·cm^2)	0,867	0,6508	-24,9%
C1 (F)	0,5915	0,112	
Rw·S (Ω·cm^2)	0,2337		-100,0%
Cw (F)	17,5		
R2·S (Ω·cm^2)	0,109	0,1475	35,3%
C2 (F)	0,405	0,075	
Rtotal·S (Ω·cm^2)	1,4875	1,3867	-6,8%
L (H)	1,41E-06	4,77E-07	

Tabla 5.3: Valor de los parámetros de los modelos eléctricos de las pilas Nafion 3 y ALS 1.

En primer lugar, cabe destacar el hecho de que en la pila ALS 1 desaparecen del espectro los efectos de la impedancia de Warburg ( $Z_w$ ). Esto significa que **la difusión y la resistencia** 

**a la polarización han mejorado sustancialmente**. Se aprecia también una mejora en la resistencia de la interfaz del cátodo (R<sub>1</sub>).

Por el contrario, se puede ver que la resistencia protónica  $(R_m)$  de la pila ALS 1 es significativamente más alta que la pila Nafion 3, pudiendo deberse esto al hecho de que **la membrana no esté lo suficientemente hidratada**, ya que tiene menor tiempo de uso. También se aprecia un ligero empeoramiento en la resistencia de interfaz del ánodo  $(R_2)$ .

No obstante, viendo el conjunto de las resistencias, se aprecia un ligero descenso global en la resistencia del montaje ALS respecto al de la Nafion 3, lo que permite alcanzar mayor potencia y mejor rendimiento, mejorándose además de manera sustancial la difusión y la resistencia de polarización (desaparición del efecto de la Zw).

Por todo esto, se puede considerar, al menos inicialmente, que el **montaje ALS** tiene sentido práctico y que **es cuantitativa y cualitativamente mejor que el montaje 1**.

Al final del primer ensayo se volverá a realizar esta comparación para intentar confirmar la validez del montaje. No obstante, es probable que se requiera de experimentación adicional para verificar el modelo de montaje, aunque cabe decir que los resultados iniciales son prometedores.

# CAPÍTULO 6

# 6. Ensayos

Una vez expuesto el funcionamiento de las Pilas de Combustible tipo PEMFC, comentado su funcionamiento eléctrico, determinados los procedimientos adecuados para la toma de datos y descritas las características específicas de las pilas fabricadas en el CSIC, se procede a realizar las medidas eléctricas sobre las diferentes celdas.

#### La estructura de los ensayos será la siguiente:

- a) Explicación del objetivo del experimento, el procedimiento a seguir y los elementos auxiliares necesarios para el ensayo. Se darán también los datos de los caudales de los gases de entrada.
- b) Realización de la toma de datos: se recogerán las medidas de corriente continua y de corriente alterna con los métodos explicados en el apartado 4.2, realizándose una representación gráfica de los mismos.
- c) Extracción de los parámetros de funcionamiento eléctrico: se calcularán los valores de los siguientes parámetros:
  - a. Corriente continua:
    - i. Máxima tensión: tensión en circuito abierto.
    - ii. Fuerza electromotriz (E): calculado en la zona lineal, al ser este el parámetro de tensión útil en la zona de trabajo.
    - iii. Resistencia interna (Rint).
    - iv. Densidad de potencia máxima (dP).
  - b. Corriente alterna: Valor de los parámetros de impedancia según el modelo correspondiente de los calculados en el Capítulo 5
- d) Análisis de los datos obtenidos y de los parámetros calculados.

Los ensayos que se realizarán son los siguientes:

- e) Ensayo de evolución temporal
- f) Ensayo de caudales
- g) Ensayo de compresión

- h) Ensayo de temperatura
- i) Ensayo de presión barométrica

El objetivo de los ensayos es observar cómo cambia el funcionamiento de las pilas al modificar alguna de las condiciones a las que se ve sometida la pila. Para hacer la comparación posible y fiable, todas las medidas de impedancia se realizan a una **intensidad media de 0,6 A** con un armónico correspondiente al **15%** del valor medio.

El **control de la alimentación de los gases** se realiza de forma controlada mediante una estación específicamente diseñada para ensayos con pilas de hidrógeno (Figura 6.1). La estación ha sido diseñada y fabricada en el CSIC y está patentada bajo las directrices indicadas en la Patente 3.

Es necesario mencionar que sólo una pequeña parte del gas que entra en las celdas llega a reaccionar, estando limitada esta cantidad por la superficie total de electrodo. No obstante, en el montaje final el gas restante se aprovecharía introduciéndolo en las celdas contiguas o recirculándolo de nuevo, para no desperdiciar combustible.



Figura 6.1: Estación de alimentación y control de gases para ensayos de pilas de combustible.

D. Guinea, E.Villanueva, M.C.García-Alegre, W.E.Agila, D.M.Guinea

Estación de ensayos para la caracterización de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico con alimentación de H<sub>2</sub> (monocelda) con carga electrónica integrada.

Nº de solicitud: P2007\_00544. Nº de publicación: ES2342797.

Entidad Titular: CSIC. España.

Patente 3: Estación de ensayos con pilas de hidrógeno: Monitorización y control de gases

# 6.1. ENSAYO DE EVOLUCIÓN TEMPORAL

#### **Objetivo:**

Analizar la evolución temporal del funcionamiento de la pila.

#### **Procedimiento:**

Se realiza con dos pilas de diferente tipo: la Nafion 3 y la ALS 4. Durante el ensayo se les someterá a una **intensidad de 1 A**, que sólo se desconectará para la toma de medidas.

Las medidas se efectuarán al comienzo de la operación y posteriormente cada hora durante 6 horas (7 medidas en total). En cada medida se realizará una curva de polarización y un espectro de impedancia.

No se requieren elementos auxiliares para este ensayo.

Los datos de caudal son los siguientes:

Caudal (		
O2	Humectación	
150	100	No

#### 1. Pila Nafion 3:

#### **Medidas**

En la Figura 6.2 se representa la curva de polarización medida, en las Figuras 6.3 y 6.4 las curvas de potencia y rendimiento, calculadas a partir de los datos de la curva de polarización. Por último, en la Figura 6.5 se representan los distintos espectros de impedancia tomados a lo largo del ensayo.



Figura 6.2: Evolución temporal de las curvas de polarización de la pila Nafion 3



Figura 6.3: Evolución temporal de la curva de potencia de la pila Nafion 3



Figura 6.4: Evolución temporal de la curvas de rendimiento de la pila Nafion 3



Figura 6.5: Evolución temporal de los espectros de impedancia de la pila Nafion 3

#### Análisis y comentarios

De los datos obtenidos se pueden sacar los siguientes parámetros:

a) En corriente continua (Tabla 6.1):

	Inicio	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Máx. V (V)	0,845	0,862	0,850	0,856	0,856	0,844	0,848
E (V)	0,826	0,848	0,842	0,847	0,849	0,839	0,848
Rint (Ω)	0,308	0,315	0,312	0,301	0,301	0,273	0,297
Max. dP (mW/cm <sup>2</sup> )	108,4	111,7	110,5	116,8	116,9	126,5	116,2

Tabla 6.1: Evolución temporal de los parámetros en corriente continua de la pila Nafion 3

b) En corriente alterna:

El modelo simplificado RRCL (Tabla 6.2):

RRCL	Inicio	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Rm (Ω)	0,0555	0,0533	0,0538	0,0529	0,0523	0,0516	0,0514
Ri (Ω)	0,2370	0,2415	0,1843	0,2251	0,2338	0,2178	0,2331
C (F)	0,1888	0,1985	0,2207	0,2136	0,2053	0,2242	0,2151
L (H)	2,83E-07	3,10E-07	3,42E-07	3,14E-07	3,37E-07	2,88E-07	3,24E-07

Tabla 6.2: Evolución temporal de los parámetros del modelo RRCL para la pila Nafion 3

Nafion 3	Inicio	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Rm (Ω)	0,0533	0,0533	0,0538	0,0529	0,0523	0,0514	0,0514
R1 (Ω)	0,1734	0,1758	0,1456	0,1648	0,1759	0,1670	0,1778
C1 (F)	0,1183	0,1241	0,1144	0,1264	0,1258	0,1341	0,1339
Rw (Ω)	0,0467	0,0484	0,0269	0,0447	0,0421	0,0363	0,0404
Cw (F)	3,500	3,200	4,500	3,200	2,800	2,900	2,900
R2 (Ω)	0,022	0,022	0,022	0,021	0,022	0,020	0,020
C2 (F)	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,083
Rtotal (Ω)	0,297	0,300	0,248	0,283	0,292	0,274	0,290
L (H)	2,83E-07	3,10E-07	3,42E-07	3,14E-07	3,37E-07	2,88E-07	3,24E-07

Los parámetros del modelo completo son los siguientes (Tabla 6.3)

Tabla 6.3: Evolución temporal de los parámetros del modelo completo de la pila Nafion 3

Con estos datos del modelo, se analiza el cambio de los elementos resistivos, cuya evolución se muestra en la Figura 6.6, donde se incluye la resistencia interna (R<sub>int</sub>) calculada a partir de los datos de corriente continua. Se debe tener en cuenta que cuanto menor sean

estos parámetros, mejor será el funcionamiento de la pila, ya que podrá proporcionar más potencia con menos pérdidas. Esto se evidencia tanto en la curva de potencia como la de rendimiento para la medida de la **hora 5**, que es la que mejores resultados proporciona y la que menor resistencia interna tiene.



Figura 6.6: Evolución temporal de los elementos resistivos de la pila Nafion 3

En primer lugar, cabe destacar la medida de impedancia de la **hora 2.** Aparentemente es la que mejores resultados proporciona, sin embargo, esto no coincide con la medida de resistencia en corriente continua ni con los datos de potencia máxima, por lo que no se tomará como válida.

En segundo lugar, comparando la **resistencia total (R\_{total})** y la **resistencia interna (R\_{int})** se puede apreciar una similitud significativa. Las variaciones pueden estar causadas entre otros por las incertidumbres de los aparatos de medida, el error de linealización de las curvas de polarización para obtener  $R_{int}$  y por la variación de la posición de la toma de los voltímetros al realizar las medidas, que puede causar pequeñas variaciones en la resistencia medida.

Se aprecia una ligera **tendencia decreciente de los elementos resistivos**, no obstante, se puede ver que, a excepción de  $R_m$  y  $R_2$ , los datos varían de forma arbitraria. Esto se debe a

que este tipo de pilas no tienen flujo conducido, como se explicó el **apartado 5.2**, por lo que se ven afectadas por la humedad en el cátodo. El problema es que la humedad sin flujo conducido no es estable, por lo que pueden aparecer y desaparecer pequeñas acumulaciones de agua que puede cambiar el funcionamiento, obstruyendo un canal o reduciendo la superficie útil del electrodo. Es por ello que las medidas a lo largo del tiempo varían de forma tan aleatoria.

#### 2. <u>ALS 4</u>

#### <u>Medidas</u>

En la Figura 6.7 se representa la curva de polarización medida, en las Figuras 6.8 y 6.9 las curvas de potencia y rendimiento, calculadas a partir de los datos de la curva de polarización. Por último, en la Figura 6.10 se representan los distintos espectros de impedancia tomados a lo largo del ensayo.



Figura 6.7: Evolución temporal de las curvas de polarización de la pila ALS 4



Figura 6.8: Evolución temporal de las curvas de potencia de la pila ALS 4



Figura 6.9: Evolución temporal de las curvas de rendimiento de la pila ALS 4



Figura 6.10: Evolución temporal de los espectros de impedancia de la pila ALS 4

#### Análisis y comentarios

A partir de las medidas realizadas se calcula la evolución temporal de los parámetros eléctricos de la pila ALS 4:

	Inicio	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Máx. V (V)	0,983	0,980	0,982	0,980	0,974	0,977	0,981
E (V)	0,780	0,799	0,815	0,828	0,802	0,809	0,838
Rint (Ω)	0,232	0,221	0,212	0,206	0,198	0,199	0,189
Max. dP (mW/cm <sup>2</sup> )	103,0	116,7	124,9	133,3	129,7	131,8	147,9

a) En corriente continua (Tabla 6.3):

Tabla 6.3: Evolución temporal de los parámetros en corriente continua de la pila ALS 4

b) En corriente alterna:

RRCL	Inicio	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Rm (Ω)	0,103	0,090	0,089	0,082	0,088	0,087	0,083
Ri (Ω)	0,153	0,137	0,131	0,130	0,133	0,133	0,130
C (F)	0,088	0,120	0,118	0,130	0,118	0,121	0,133
L (H)	5,10E-07	4,72E-07	4,91E-07	4,76E-07	4,92E-07	4,32E-07	4,61E-07

El modelo simplificado RRCL (Tabla 6.4):

Tabla 6.4: Evolución temporal de los parámetros del modelo RRLC de la pila ALS 4

	-			-			
Modelo	Inicio	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Rm (Ω)	0,0901	0,0901	0,0888	0,0823	0,0876	0,0827	0,0827
R1(Ω)	0,0557	0,0628	0,0501	0,0502	0,0471	0,0478	0,0552
C1 (F)	0,1142	0,1216	0,1136	0,1299	0,1312	0,1321	0,1347
R2 (Ω)	0,0350	0,0322	0,0315	0,0319	0,0320	0,0319	0,0320
C2 (F)	0,0450	0,0450	0,0450	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
Rtotal (Ω)	0,2515	0,2203	0,2183	0,2115	0,2194	0,2179	0,2120
L (H)	5,10E-07	4,72E-07	4,91E-07	4,76E-07	4,92E-07	4,32E-07	4,61E-07

Los valores de los parámetros del modelo eléctrico completo de la pila ALS 4 para cada una de las medidas temporales realizadas se incluyen en la Tabla 6.5:

Tabla 6.5: Evolución temporal de los parámetros del modelo completo de la pila ALS 4.

En la Figura 6.11 se representa la evolución de las resistencias del modelo completo y las calculadas en corriente continua.



Figura 6.11: Evolución temporal de los parámetros resistivos de la pila ALS 4

De nuevo, vuelve a existir una ligera diferencia entre **la resistencia total (R\_{total})** y **la resistencia interna (R\_{int})**, debida a la incertidumbre, al error de linealización y a la posición de la conexión del voltímetro.

En este caso, aparece una tendencia descendente en los valores de las resistencias calculadas, salvo en la resistencia del cátodo  $R_1$ , que permanece constante.

El valor de la **resistencia protónica**  $\mathbf{R}_{\mathbf{m}}$  disminuye principalmente por el aumento de la humedad en la membrana. Por lo que muestran las investigaciones, la humedad es un factor fundamental para el correcto funcionamiento de la pila, ya que permite una mayor permeabilidad de los protones desde el ánodo hasta el cátodo. También puede tener algún efecto el aumento de la temperatura de la pila.

Se puede observar con los datos obtenidos en corriente continua que existe un **aumento** de la **fuerza electromotriz (E)**, que junto con la bajada de la **resistencia interna (R**<sub>int</sub>), permite un considerable aumento de la potencia proporcionada y con esto, una mejora en el rendimiento a igual potencia.

#### Comparativa de pilas Nafion 3 y ALS 4:

Para terminar este ensayo, se realiza una comparativa entre algunos de los parámetros de las pilas ALS 4 y la Nafion 3 (Tabla 6.6):

	Nafion 3	ALS 4	Variación
Máx. V (V)	0,862	0,983	+14,0 %
Máx. J (estable) (mA/cm <sup>2</sup> )	380,1	431,7	+ 13,6 %
Mín Rint·S (Ω·cm^2)	1,365	1,285	- 5,9 %
Max. dP (mW/cm <sup>2</sup> )	126,5	147,9	+ 16,9 %

Tabla 6.6: Comparativa entre ALS 4 y Nafion 3

A vista de los resultados se observa que **la pila ALS 4 presenta un funcionamiento sensiblemente mejor que la pila Nafion 3**. Si bien es verdad que la pila ALS 4 presenta una fuerte dependencia temporal (que en cualquier caso no es nunca negativa), el montaje ALS permite mayores densidades de corriente, mayores densidades de potencia y, al tener menor resistencia interna, menores pérdidas eléctricas. Además, al ser mayor la tensión, también se mejora el rendimiento para las mismas densidades de corriente.

## **6.2.** ENSAYO DE CAUDALES

#### **Objetivo:**

Analizar la influencia de los caudales de gases entrantes en el funcionamiento de la pila.

#### **Procedimiento:**

Se conecta la pila ALS 4 a la estación de gases. El ensayo se realiza sometiendo a la pila a una **intensidad de 1'3 A**, que sólo se cambiará para la toma de medidas.

Se somete la pila a un precalentamiento de 1 hora de duración con los siguientes caudales:

Caudal (		
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Humectación
150	100	Sí

Pasado ese tiempo **se irá reduciendo el caudal hasta que la pila deje de funcionar de forma adecuada**. Para cada caudal se realiza una medida salvo que se observe alguna anomalía. Antes de realizar las medidas se dejará estabilizar la pila durante 300 segundos (5 minutos). En cada medida se realiza una curva de polarización y un espectro de impedancia. Se debe de tener en cuenta que entre cada medida pasan cerca de 30 minutos.

La proporción de caudales es siempre favorable al oxígeno debido a que este gas es mucho más difícil de disociar en el electrodo, por lo que se requiere que exista mayor flujo para evitar pérdidas de voltaje en la reacción Redox.

No se requieren elementos auxiliares para este ensayo.

#### <u>Medidas</u>

Se realizan ensayos con los siguientes caudales en ml/min, donde la primera cifra es el caudal del oxígeno y la segunda el del hidrógeno ( $O_2$ -H<sub>2</sub>): 150-100, 100-60, 50-30, 25-15 y 15-10. Las medidas realizadas se representan en las Figura 6.12, 6.13, 6.14 y 6.15:



Figura 6.12: Curvas de polarización para distintos caudales (pila ALS 4)



Figura 6.13: Curvas de potencia para distintos caudales (pila ALS 4)



Figura 6.14: Curvas de rendimiento para distintos caudales (pila ALS 4)



Figura 6.15: Espectros de impedancia para distintos caudales (pila ALS 4)

#### Análisis y comentarios

A partir de las medidas realizadas se calculan los siguientes parámetros:

a) En corriente continua (Tabla 6.7):

	150-100	100-60	50-30	25-15	15-10
Máx. V (V)	0,978	0,980	0,979	0,977	0,977
E (V)	0,821	0,842	0,843	0,811	0,806
Rint (Ω)	0,238	0,231	0,222	0,195	0,206
Max. dP (mW/cm^2)	116,9	130,3	140,5	138,9	121,3

Tabla 6.7: Parámetros en CC del ensayo de caudales (pila ALS 4)

b) En corriente alterna:

Parámetros del modelo simplificado RRCL (Tabla 6.8):

RRCL	150-100	100-60	50-30	25-15	15-10
Rm (Ω)	0,101	0,101	0,082	0,083	0,081
Ri (Ω)	0,138	0,138	0,136	0,125	0,119
C (F)	0,079	0,086	0,143	0,164	0,196
L (H)	4,56E-07	4,55E-07	3,92E-07	4,17E-07	4,22E-07

Tabla 6.8: Parámetros del modelo RRCL en ensayo de caudales (pila ALS 4)

Parámetros calculados para el modelo completo de impedancia (Tabla 6.9).

ALS 4	150-100	100-60	50-30	25-15	15-10
Rm (Ω)	0,1009	0,1009	0,0821	0,0832	0,0807
R1(Ω)	0,0972	0,0952	0,0977	0,0938	0,0899
C1 (F)	0,1266	0,1371	0,1442	0,1593	0,1722
R2 (Ω)	0,0389	0,0381	0,0328	0,0299	0,0279
C2 (F)	0,0400	0,0450	0,0550	0,0550	0,0600
Rtotal (Ω)	0,2371	0,2342	0,2126	0,2068	0,1985
L (H)	4,56E-07	4,55E-07	3,92E-07	4,17E-07	4,22E-07

Tabla 6.9: Parámetros del modelo completo en ensayo de caudales (pila ALS 4)

De nuevo, se representa la evolución de los elementos resistivos, para analizar los cambios producidos por la variación del caudal de los gases (Figura 6.16):


Figura 6.16: Evolución de los elementos resistivos en el ensayo de caudales (pila ALS 4)

Al contrario de lo que cabría esperar, aparece una **mejora significativa de los parámetros resistivos a medida que se reduce el caudal**, verificándose esto en otros ensayos de comprobación que no se han incluido. Si bien es cierto que una parte de esta mejora se puede justificar en la evolución temporal, los cambios son más pronunciados que en el ensayo temporal, por lo que se necesita buscar alguna motivo adicional.

Aunque no es sencillo de justificar, la causa de la mejora de los parámetros apunta a ser el aumento de la humedad, ya que al reducirse el flujo, **se reduce también la cantidad de agua arrastrada por el flujo**, por lo que aumenta la humedad relativa.

Las curvas de corriente continua también sufren los efectos de los cambios de flujo (Figuras 6.12, 6.13 y 6.14). Se observa que a medida que disminuyen los caudales, **la pila entra antes en régimen de inestabilidad** debido a los problemas de difusión de gases. Esto se debe a que, al haber menor presencia de gases, la difusión es peor, por lo que cuando la demanda de gases es alta (intensidades altas) no llegan suficientes elementos reactivos a la MEA, produciéndose una fuerte caída de la tensión. Por este motivo los valores de potencia máxima no son los correspondientes a la menor impedancia interna.

#### Ensayo adicional

Aprovechando la inestabilidad de los valores con bajo caudal, se realiza una **medida adicional en la zona de problemas de difusión**, para intentar visualizar la forma del espectro y obtener el modelo eléctrico. La medida es especialmente problemática, ya que la tensión tiende a caer hasta el cortocircuito. No obstante, se consigue obtener varios espectros completos, uno de los cuales se puede ver en la Figura 6.17, habiendo sido realizado a **1,2** A **de intensidad media**.



Figura 6.17: Espectro de impedancia en zona de régimen de inestabilidad (pila ALS 4)

Se puede observar que, a diferencia de las medidas en zona lineal, cuando existen problemas de difusión **vuelve a aparecer la impedancia de Warburg**. Así pues, en este caso, no se puede utilizar el modelo eléctrico estándar de las Pila ALS, sino que se tiene que usar el modelo completo, como ocurría con la Pila Nafion 3. Los valores aproximados del modelo eléctrico se muestran en la Tabla 6.10. Se puede apreciar cómo además de la aparición de la resistencia de Warburg hay un **empeoramiento en el resto de los elementos resistivos** y, en consecuencia, del funcionamiento general.

Rm <b>(</b> Ω)	0,0734
R1 (Ω)	0,1800
C1 (F)	0,15
Rw (Ω)	0,5
Cw (F)	2,122
R2 (Ω)	0,0486
C2 (F)	0,07
Rtotal (Ω)	0,8020
L (H)	3,860E-07

Tabla 6.10: Valor de los parámetros del modelo eléctrico completo para la medida en zonade régimen de inestabilidad (Pila ALS 4).

# 6.3. ENSAYO DE COMPRESIÓN

#### **Objetivo:**

Analizar la influencia que la compresión mecánica del montaje de la celda tiene en su comportamiento eléctrico.

#### **Procedimiento:**

Se conecta la pila ALS 4 a circuito de gases. Se le somete a una corriente de 1,3 A, que sólo se desconectará para los ajustes de la compresión y la toma de medidas. La pila se precalienta durante 3 horas con humectación para intentar evitar los efectos temporales debidos al cambio de humedad. Entre cada una de las medidas hay un intervalo de tiempo aproximado de media hora.

La compresión se efectúa mediante el par que se le aplica a las tuercas de las bridas que sujetan el montaje de la celda. En la tabla 6.11 se muestra la conversión entre el par y la compresión en el interior de la pila. En el **Anexo V** se puede muestra el método de cálculo.

Par (N·m)	Comp. (N/cm <sup>2</sup> )
2,2	100
1,6	72,4
1,0	45,2
0,5	22,6

Tabla 6.11: Relación entre el par de las tuercas de las bridas y las compresión interior.

Se realiza una medida para cada valor de compresión, dejando antes que el funcionamiento se estabilice tras unos minutos de funcionamiento en carga. En cada medida se tomarán los datos para realizar una curva de polarización y un espectro de impedancia. Esta medida requiere de un **torquímetro** que permita fijar el par aplicado a cada tornillo, que en ningún caso debe superar los 2,2 Nm.

Los datos de caudal del ensayo son los siguientes:

Caudal (ml/min)		
O2	H2	Humectación
150	100	Sí

### <u>Medidas</u>

Los ensayos que se realizan son a 2,2 Nm, 1,6 Nm, 1,0 Nm, 0,5 Nm y 2,2 Nm (f), siendo este último ensayo el utilizado para reajustar la celda a su valor inicial y comprobar además que los valores son válidos. Las medidas se representan en las Figura 6.18, 6.19, 6.20 y 6.21.



Figura 6.18: Curva de polarización para diferentes valores de compresión (pila ALS 4)



Figura 6.19: Curva de potencia para diferentes valores de compresión (pila ALS 4)



Figura 6.20: Curva de rendimiento para diferentes valores de compresión (pila ALS 4)



Figura 6.21: Espectros de impedancia para diferentes valores de compresión (pila ALS 4)

#### Análisis y comentarios

A partir de las medidas realizadas se calculan los siguientes parámetros eléctricos:

a) En corriente continua (Tabla 6.12):

	2,2 Nm	1,6 Nm	1 Nm	0,5 Nm	2,2 Nm f
Máx. V (V)	0,978	0,977	0,987	0,994	0,993
E (V)	0,803	0,832	0,855	0,844	0,838
Rint (Ω)	0,245	0,235	0,248	0,258	0,250
Max. dP (mW/cm <sup>2</sup> )	103,5	121,7	121,3	113,7	117,5

Tabla 6.12: Parámetros en corriente continua del ensayo de compresión (pila ALS 4)

b) En corriente alterna:

Parámetros del modelo simplificado RRCL (Tabla 6.13):

RRCL	2,2 Nm	1,6 Nm	1 Nm	0,5 Nm	2,2 Nm f
Rm (Ω)	0,101	0,103	0,106	0,118	0,105
Ri (Ω)	0,134	0,145	0,148	0,145	0,146
C (F)	0,071	0,074	0,069	0,061	0,073
L (H)	4,42E-07	4,48E-07	5,60E-07	5,60E-07	4,65E-07

Tabla 6.13: Parámetros del modelo RRCL del ensayo de compresión (pila ALS 4)

Parámetros calculados del modelo eléctrico completo (Tabla 6.14).

RRCL	2,2 Nm	1,6 Nm	1 Nm	0,5 Nm	2,2 Nm f
Rm (Ω)	0,1029	0,1029	0,1065	0,1182	0,1052
R1(Ω)	0,0933	0,0998	0,1007	0,1003	0,1002
C1 (F)	0,1166	0,1292	0,1266	0,1291	0,1310
R2 (Ω)	0,0391	0,0436	0,0454	0,0430	0,0438
C2 (F)	0,0390	0,0370	0,0390	0,0390	0,0400
Rtotal (Ω)	0,2335	0,2463	0,2527	0,2615	0,2491
L (H)	4,42E-07	4,48E-07	5,60E-07	5,60E-07	4,65E-07

Tabla 6.14: Parámetros del modelo eléctrico completo en el ensayo de compresión (pila

ALS 4)

A continuación se representan los elementos resistivos para cada nivel de compresión (Figura 6.22), donde se incluyen tanto los elementos en continua como en alterna:



Figura 6.22: Evolución de los componentes resistivos según compresión (pila ALS 4)

En este caso, al analizar los datos se puede ver que existe una relación clara entre la compresión y el valor de la **resistencia protónica** ( $\mathbf{R}_{m}$ ), ya que esta crece ligeramente según se disminuye la compresión, volviendo a disminuir una vez se reajusta el montaje al valor inicial. Una posible explicación de esto es que, como muestran las investigaciones, cuanto más fino es el Nafion, mayor facilidad tienen los protones para permear. Sin embargo, debe existir un compromiso entre la compresión de la membrana para mejorar el funcionamiento de la pila y la seguridad para evitar su perforación, por ello no se debe superar un determinado límite, que en este caso está establecido en 2,2 Nm por tornillo.

La reducción de  $\mathbf{R}_{\mathbf{m}}$  con el aumento de la compresión también puede deberse a un **mejor contacto entre las placas bipolares y el electrodo**, lo cual reduce la resistencia electrónica incluida en  $\mathbf{R}_{\mathbf{m}}$  al no encontrarse con ninguna capacidad en paralelo.

En el resto de los parámetros no existe una correlación clara entre su variación y el aumento de la compresión. Los cambios arbitrarios se pueden deber a que para realizar el ajuste de la compresión es necesario manipular la pila, lo cual puede hacer que alguno de sus parámetros cambie en consecuencia.

## **6.4.** ENSAYO DE TEMPERATURA

Este ensayo es particular por la forma en la que se desarrolló y los acontecimientos ocurridos, de modo que se añadirá la experiencia de forma cronológica para comentar los resultados y ser de utilidad en futuros ensayos.

#### **Objetivo:**

Estudiar la influencia que la temperatura de la pila tiene en su comportamiento eléctrico.

#### Datos generales del ensayo:

Para este ensayo se usarán las pilas ALS 4 y ALS 3.

En teoría, por seguridad y para evitar la fractura del Nafion está recomendado que en ningún caso deben superarse los 80°C.

Los datos de caudal del ensayo son los siguientes:

Caudal (ml/min)		
O2	H <sub>2</sub>	Humectación
150	100	Sí

#### Ensayo con la pila ALS 4:

Los datos de temperatura se recogen con la **cámara térmica Fluke Ti9**, que mide los infrarrojos y es capaz de calcular la temperatura de los elementos que capta con su objetivo. En principio, esta cámara se ha usado en ensayos anteriores, por lo que se asume que permite conocer la temperatura del núcleo de la pila a través del metacrilato. Tras 1 hora de funcionamiento a 1 A la cámara recoge una **temperatura de la pila de 38°C**.

Antes de la toma de datos, es necesario elegir el método de calentamiento. Para ello existen en principio dos métodos establecidos por ensayos previos en otros tipos de pilas:

1. **Calentamiento directo de la pila**: Consiste en calentar la pila mediante una fuente externa de calor, como una bombilla radiante o una pistola de aire caliente. Este

procedimiento se descarta debido a que el metacrilato es buen aislante y para llegar a calentar el núcleo se necesitarían tiempos excesivamente prolongados de calentamientos o temperaturas muy altas para el material.

2. Calentamiento eléctrico: Consiste en someter a la pila a altas corrientes para que por efecto de la ley de Joule se caliente a través de su resistencia interna. Este método se descarta tras la experimentación debido a que la temperatura medida con la cámara indica que la celda no supera los 38°C, como se puede ver en la Figura 6.23.



Figura 6.23: Imagen térmica de la pila con calentamiento eléctrico.

Debido a que los procedimientos establecidos no parecen útiles, se hacen dos propuestas adicionales para intentar alcanzar los objetivos deseados:

- Calentamiento de las placas bipolares: La idea es utilizar la buena conductividad térmica del acero inoxidable de las placas bipolares con la idea de que calentando los extremos exteriores el calor sea capaz de llegar al interior de la celda. Tras la experimentación sólo se consigue medir un aumento de 2°C en el interior de la celda, por lo que aparentemente tampoco resulta muy útil.
- Calentamiento a través de los gases: El objetivo es calentar los gases antes de que entren a la pila para aumentar la temperatura interior. Esto se consigue usando una pistola de aire caliente en las uniones metálicas de los tubos que conducen los

gases. Con este método se consigue medir una temperatura que llega a los 44°C con un chorro de aire de 150°C (Figura 6.24).



Figura 6.24: Imagen térmica de la pila con calentamiento de gases.

En base a los resultados medidos se resuelve utilizar este último método, decidiendo añadir un segmento de **tubo metálico** en cada una de las canalizaciones (Figura 6.25) para evitar dañar los tubos de plástico, intentar mejorar el intercambio de calor hacia los gases y conseguir mayores temperaturas.

Para realizar el montaje se desconecta la pila. Al volver a arrancar la pila, debido a una fisura, la **Pila ALS 4 queda destruida e inutilizada** sin que se pueda realizar ninguna medida. Lo peculiar de la rotura de la membrana de esta pila es que las temperaturas medidas no parecen ser especialmente altas, aunque parece haber sido causa del ensayo.

#### Ensayo con la Pila ALS 3

Así pues, pasa a utilizar la **Pila ALS 3** cuyo funcionamiento es ligeramente peor al de la anterior, ya que, como se comentó en el **apartado 5.2**, ha sido reconstruida a partir de un montaje con canales perpendiculares, habiendo quedado su MEA ligeramente dañada en el proceso. El efecto principal de este daño es una tensión máxima de 0,7 V, lo cual es muy bajo para una pila.



Figura 6.25: Método de calentamiento de la pila a través del gas con pistola de calor y tubos metálicos.

Se intentará esta vez realizar un estudio más detallado tomando espectros para cada uno de los puntos de temperatura. Así pues, en primer lugar se toma la temperatura inicial, que resulta ser de unos 23°C (Figura 6.26 a). A continuación se deja precalentar media hora a una intensidad de 1 A, hasta que se alcanzan unos 33°C (Figura 6.26 b). Por último se utiliza el método de **calentamiento de gases con pistola de aire caliente** a través de tubo metálico, siendo esta vez prudente con la temperatura del chorro de aire caliente (80°C) para evitar dañar la pila hasta llegar a los 38°C (Figura 6.26 c).



Figura 6.26: Imágenes térmicas de la pila. (a) Inicio del ensayo. (b) Calentamiento eléctrico. (c) Calentamiento mediante gases.

Llegados a los 38°C se intenta elevar la temperatura hasta unos 45°C para realizar el ensayo. No obstante, parece que con el chorro a 80°C no se consigue que la pila se caliente. Por ello se empieza a subir la temperatura de la pistola de forma progresiva sin que la cámara muestre un aumento de temperatura. Al final se alcanza una temperatura en el chorro que apunta a los gases de 350°C, consiguiéndose sólo el aumento de un grado tras varios minutos de aplicación.

Hasta el momento las imágenes térmicas se habían tomado siempre sobre la cara del ánodo. En ese momento se decide medir la temperatura del cátodo tomando la imagen térmica que se puede ver en la Figura 6.27. En ella se puede apreciar un **punto rojo a más de 55°C**, que se corresponde con la salida de gases del oxígeno. Este agujero, que corresponde con la salida del oxígeno en el cátodo, permite a la cámara ver directamente el interior de la celda. **En ese momento se para el experimento**.



Figura 6.27: Imagen térmica de lado del cátodo de la pila.

Lo que esta imagen de la Figura 6.27 implica es que el metacrilato no permite a la cámara ver el núcleo de la celda, por lo que las medidas de temperatura tomadas anteriormente no son válidas. Lo que se mide realmente de esta forma es la temperatura exterior del metacrilato. Esto explica además por qué ninguno de los métodos descritos

anteriormente pareciese permitir un aumento considerable de la temperatura y deja ver claramente la causa de la fisura en la membrana de la pila ALS 4.

Así pues, se decide descartar la cámara térmica para las medidas de temperatura utilizando para tal propósito un **termopar** integrado en la estación de gases. El termopar es un sensor electrónico que permite medir la temperatura mediante una diferencia de potencial y que puede acercarse a la parte inferior del núcleo de la celda a través del orificio de salida del oxígeno.

Al introducir el termopar en la pila se miden una temperatura superior a los 90°C. Por lo que se decide dejar la pila enfriar para evitar que se dañe la membrana.

Al comenzar de nuevo los ensayos se consigue introducir el termopar en uno de los orificios entre la placa bipolar y la cubierta de metacrilato, pudiéndose realizar 3 medidas de espectros a 30, 48 y 60 °C que se analizarán más adelante, a los que se llega **mediante calentamiento eléctrico**.

#### Análisis de la experiencia

En primer lugar, cabe mencionar que no es posible realizar un ensayo fiable de temperatura en el tipo de pila actual. Por ello, hay que tener precauciones para evitar la rotura de las pilas, pues las temperaturas reales pueden ser mayor de lo esperado.

Para futuras experiencias podría ser recomendable introducir un termopar a la hora del montaje junto a la placa bipolar y que permaneciese en un punto fijo. De esta forma podrían hacerse medidas más fiables de la temperatura. Aunque es necesario superar el problema que esto generaría en el sellado.

Por último, se puede intentar analizar lo observado con termopar. Las temperaturas en el interior de la pila pueden llegar a ser bastante elevadas sin la necesidad de calentamiento externo. El punto más caliente que se midió fue la zona de contacto con el electrodo y el Nafion, lo cual tiene sentido, ya que ahí es donde se encuentra la resistencia de transferencia de carga en la interface de la membrana y el cátodo ( $R_1$ ), que suele ser la más importante.

#### <u>Ensayo</u>

Como se ha comentado durante el análisis de la experiencia, se han conseguido 3 mediciones asociadas a un punto fijo en la placa bipolar, por lo que esto sirve para intentar averiguar si existe alguna tendencia en los parámetros de la impedancia asociada a la temperatura.

La pila parte de 1 hora de reposo después de 2 horas de trabajo a altas temperaturas. La **temperatura ambiente es de 24°C** en el momento de la medida. El tiempo entre cada medida es de 5 minutos. Los datos de caudal del ensayo son los siguientes:

Caudal (ml/min)		
O <sub>2</sub>	$H_2$	Humectación
150	100	Sí

Los espectros de impedancia se representan en la Figura 6.28.



Figura 6.28: Espectros de impedancia del ensayo de temperatura

El modelo utilizado es el estándar para las pilas tipo ALS, el cuál es el modelo completo sin impedancia de Warburg. Se extraen los parámetros del modelo simplificado y del complejo en las Tablas 6.15 y 6.16 respectivamente.

ALS 3	30 ºC	48 ºC	60 ºC
Rm (Ω)	0,202	0,176	0,173
Ri (Ω)	0,221	0,256	0,378
C (F)	0,020	0,024	0,032
L (H)	9,54E-07	8,59E-07	8,17E-07

Tabla 6.15: Parámetros del modelo simplificado RRCL en el ensayo de temperaturas.

ALS 3	30 ºC	48 ºC	60 ºC
Rm (Ω)	0,2016	0,1757	0,1727
R1(Ω)	0,1712	0,1484	0,2303
C1 (F)	0,0630	0,0858	0,0825
R2 (Ω)	0,0476	0,0708	0,0852
C2 (F)	0,0225	0,0250	0,0250
Rtotal (Ω)	0,4204	0,3949	0,4882
L (H)	9,54E-07	8,59E-07	8,17E-07

Tabla 6.16: Parámetros del modelo completo en el ensayo de temperaturas

El cambio de los parámetros resistivos se representa en la Figura 6.29.



Figura 6.29: Cambio de los parámetros resistivos en el ensayo de temperatura

Ya que las medidas se producen en un intervalo muy corto de tiempo (10 minutos), se puede determinar que los cambios sufridos son enteramente debidos al cambio de temperatura.

Se puede ver una **disminución en la resistencia de la membrana (\mathbf{R}\_{\mathbf{m}})**, lo cual implica una mejora en la conductividad protónica con el aumento de temperatura, como era de esperar en el Nafion. Por el contrario, la resistencia de la interfaz en el ánodo ( $\mathbf{R}_2$ ) aumenta su valor, pudiendo esto estar motivado por el aumento de las resistencias óhmicas con el aumento de la temperatura por desecación parcial. Por último, la resistencia en la interfaz del cátodo ( $\mathbf{R}_1$ ) parece cambiar de forma arbitraria, siendo necesarios experimentos adicionales para intentar justificar dichos cambios.

# **6.5.** ENSAYO DE PRESIÓN

Este ensayo, al igual que el anterior, conlleva riesgos para las pilas, por lo que ha de realizarse con precaución. De hecho, durante las pruebas de este ensayo se quemó la Pila ALS 2.

#### **Objetivo:**

Estudiar la influencia que el aumento de la presión en el interior de la pila tiene sobre su comportamiento eléctrico. También se incluirá en el estudio los efectos de la presión diferencial entre ambos lados de la celda.

#### **Procedimiento:**

Se conecta la pila ALS 1 al circuito de gases. Se le somete a una corriente de 1,3 A durante 30 minutos de precalentamiento.

Los ensayos de presión barométrica son muy delicados debido a que es relativamente fácil que la membrana de Nafion se rompa por las tensiones mecánicas. Por ello, se realizarán las pruebas lo más rápido posible y sin llegar a los límites de intensidad máxima, para evitar que el calentamiento de la membrana empeore su resistencia mecánica, por ello sólo se tomará una curva de polarización, siendo el resto de las medidas espectros de impedancia.

Esta medida requiere de dos **sensores digitales de presión diferencial**, que transforman la diferencia de presión en una diferencia de potencial, y un barómetro, que permita conocer la presión atmosférica. Para aumentar la presión se utilizan válvulas.

Los datos de caudal del ensayo son los siguientes:

Caudal (ml/min)		
O <sub>2</sub>	$H_2$	Humectación
150	100	Sí

Las diferencia temporal aproximada entre cada una de las medidas es de 5 minutos.

#### Cálculo de las presiones

Los ensayos se realizan aumentando la presión relativa de cada uno de los lados de la pila con respecto a la atmósfera. Se realiza una estimación de la presión de trabajo sabiendo que **la sensibilidad de los sensores es de 90mV/kPa**, asegurándose de que la presión diferencial entre ambos lados no supera en ningún momento los 10 kPa (0,1 bar). Para el correcto cálculo se realiza un ensayo de calibración a presión ambiente (ensayo 0).

El ensayo 1 representa el paso de caudal a través de la pila sin obstrucción. El resto de los ensayos utilizan la válvula como método de aumento de presión. Las presiones alcanzadas están limitadas por las pérdidas en el circuito de gases y la capacidad de la estación. Los registros de cada uno de los sensores durante cada ensayo se recogen en la Tabla 6.17.

Ensayo	ΔV (O <sub>2</sub> ) (V)	ΔV (H <sub>2</sub> ) (V)
0	0,1411	0,1901
1	0,621	0,2838
2	0,591	0,602
3	0,995	1,241
4	1,207	1,477
5	1,661	1,735
6	1,886	2,329
7	1,851	2,671

Tabla 6.17: Datos de los sensores de presión para cada ensayo.

En la Tabla 6.18 se traducen los datos de los ensayos y se muestran las presiones relativas reales de cada uno de los ensayos y se añade la presión diferencial.

Ensayo	PO <sub>2</sub> (kPa)	PH₂(kPa)	PH <sub>2</sub> - PO <sub>2</sub>
1	5,3	1,0	-4,3
2	5,0	4,6	-0,4
3	9,5	11,7	2,2
4	11,8	14,3	2,5
5	16,9	17,2	0,3
6	19,4	23,8	4,4
7	19,0	27,6	8,6

Tabla 6.18: Presiones de los ensayos

#### **Medidas**

Los datos de impedancia y las curvas de polarización se toman de forma separada y no están relacionados directamente.

#### a) Espectros de impedancia

En la Figura 6.30 se representan los espectros de impedancia medidos con el FRA.



Figura 6.30: Espectros de impedancia del ensayo de presiones

#### b) Medidas en corriente continua

A continuación de los espectros se realizan tomas de dos curvas de polarización, una con presión elevada mediante válvulas y otra sin obstrucción. La primera de las curvas se realiza sin modificar la posición de las válvulas, pero se observa que **la presión registrada varía**, por lo que se recogen estos datos de forma adicional, realizándose la medición de forma escalonada tomando un dato cada tres medidas de V-I. En las Figuras 6.31, 6.32 y 6.33 se pueden ver las curvas en corriente continua.



Figura 6.31: Curvas de polarización en el ensayos de presión y variación de la presión.



Figura 6.32: Curvas de potencia en el ensayo de presión y variación de presiones



Figura 6.33: Curvas de rendimiento en el ensayo de presión y variación de presiones

#### Análisis y comentarios

a) Análisis de los espectros

De los espectros de impedancia se obtienen los valores de los parámetros del modelo de impedancia. De nuevo, para las pilas del tipo ALS se utiliza el modelo completo sin impedancia de Warburg. Las Tablas 6.18 y 6.19 recogen los valores del modelo simplificado y del modelo completo respectivamente.

RRCL	1	2	3	4	5	6	7
Rm (Ω)	0,112	0,112	0,091	0,092	0,0797	0,090	0,080
Ri (Ω)	0,144	0,155	0,178	0,178	0,1938	0,182	0,192
C (F)	0,063	0,057	0,053	0,051	0,0483	0,049	0,049
L (H)	5,13E-07	5,49E-07	5,57E-07	5,36E-07	5,2837E-07	5,74E-07	5,08E-07

Tabla 6.18: Valores del modelo RRCL de impedancia en los ensayos de presión.

ALS 1	1	2	3	4	5	6	7
Rm (Ω)	0,1144	0,1212	0,1246	0,1295	0,1308	0,1309	0,1308
R1(Ω)	0,1216	0,1249	0,1233	0,1211	0,1214	0,1203	0,1200
C1 (F)	0,0824	0,0846	0,0854	0,0866	0,0837	0,0850	0,0840
R2 (Ω)	0,0202	0,0211	0,0217	0,0207	0,0215	0,0209	0,0207
C2 (F)	0,0450	0,0500	0,0550	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
Rtotal (Ω)	0,2562	0,2672	0,2696	0,2713	0,2737	0,2722	0,2715
L (H)	5,13E-07	5,49E-07	5,57E-07	5,36E-07	5,2837E-07	5,74E-07	5,08E-07

Tabla 6.19: Valores del modelo completo de impedancia en el ensayo de presión

Para un mejor análisis, la variación en de los elementos resistivos del modelo de impedancia en los ensayos se puede ver en la Figura 6.34.



Figura 6.34: Variación de los parámetros resistivos en los ensayos de presión.

Por lo que se puede ver en los resultados, el aumento de la presión es perjudicial para el funcionamiento de la pila, porque produce un aumento de la resistencia global del sistema, sobre todo en lo referente a la **resistencia protónica (Rm)** que experimenta un notable ascenso que parece ir parejo con el aumento de presión.

La variación del resto de los parámetros no se puede relacionar de forma directa con la variación de presión, ni tampoco con la presión diferencial entre ambos lados de la pila.

b) Análisis en Corriente Continua

Los datos extraídos del análisis de las curvas se pueden ver en la Tabla 6.20:

	Sin ∆P	Con ΔP
Máx. V (V)	0,915	0,946
E (V)	0,840	0,795
Rint (Ω)	0,236	0,212
Max. dP (mW/cm <sup>2</sup> )	120,7	112,9

Tabla 6.20: Datos de comportamiento en corriente continua en el ensayo de presión

De los datos de la Tabla 6.20 se puede extraer unas conclusiones parcialmente diferentes a las del apartado anterior, ya que parece que la resistencia disminuye al estar los gases en presión, al revés de lo que ocurría en el apartado anterior. No obstante, al observar la curva, se puede ver que la forma de esta no se asemeja a una curva puramente lineal y que, por el contrario, está formada por dos partes, pudiéndose apreciar dos zonas lineales de pendientes diferentes, como se aprecia en la Figura 6.35.



Figura 6.35: Muestra de las pendientes de la curva de polarización con aumento de presión en la pila.

El cambio de curvatura parece deberse a la caída de presiones durante el ensayo. El problema de esto es que los parámetros de E y R<sub>int</sub> se extraen a partir de una aproximación por mínimos cuadrados de la curva, por lo que los datos no son correctos.

Para corregir el cambio de pendiente, se realiza la aproximación por mínimos cuadrados de la zona inicial (en color rojo en la Figura 6.35). Obteniéndose los valores corregidos, que se pueden ver en la Tabla 6.21.

	Sin ∆P	Con ΔP
Máx. V (V)	0,915	0,946
E (V)	0,841	0,851
Rint (Ω)	0,236	0,271
Max. dP (mW/cm <sup>2</sup> )	120,7	112,9

Tabla 6.21: Datos corregidos del comportamiento en corriente continua en el ensayo de presión

Con los datos corregidos se puede apreciar que, efectivamente, la resistencia interna aumenta al aumentar la presión, con lo que se corroboran además los datos extraídos en los espectros. Por ello se determina que **el aumento de presión de los gases no es favorable para el comportamiento de la pila**.

Como comentario adicional, merece la pena resaltar la caída de la presión durante la toma de datos de la curva de polarización. Teniendo en cuenta que la posición de las válvulas permanece inalterada durante la toma de datos, esta caída sólo puede ser la consecuencia de la **transformación de los gases** en agua a ambos lados de la pila, pudiendo constatarse mediante los sensores que al desconectar el circuito eléctrico, la presión se vuelve a incrementar hasta su estado inicial.

Así pues, una de las formas que podría proponerse para la alimentación del combustible es la de desarrollar un **circuito de control cuya consigna fuese la de mantener constante la presión óptima** en el lado del hidrógeno, de forma que el caudal estuviera marcado exclusivamente por la demanda de gas de la membrana, realizándose de forma periódica pequeñas purgas de gas a fin de eliminar las impurezas acumuladas. En el lado del oxígeno sería necesaria una circulación mayor para poder eliminar el exceso de agua, por lo que no podría aplicarse ese método.

# CAPÍTULO 7

# 7. Estudio económico

En este capítulo se analizará por un lado el coste del desarrollo de este proyecto y por otro lado, se realizará un presupuesto estimado de la aplicación de la tecnología de las PEMFC estudiadas en este proyecto, calculando el coste que de una pila de 5kW.

# 7.1. COSTE DEL PROYECTO

# 7.1.1. Material electrónico

La mayor parte de los elementos necesarios están disponibles en el centro, no obstante, se requieren elementos adicionales para realizar algunos ensayos (Tabla 7.1).

Descripción	Unidades	Precio Unitario	Total
Sensor diferencial de presión	2	14,24€	28,48€
Transductor de corriente	1	15,30€	15,30€
		Total:	43,78€

Tabla 7.1: Costes del material electrónico

# 7.1.2. Construcción de las pilas tipo ALS

Costes de los elementos necesarios para la construcción de cuatro pilas del tipo ALS (Tabla 7.2).

Descripción	Unidades	Precio Unitario	Total
Material			
Planchas mecanizadas de metacrilato (100 X 100 X 20 mm)	8	4,89€	39,12€
Bridas de sujeción	8	1,12€	8,96€
Lámina de teflón (600 X 400 X 0,13 mm)	1	3,93€	3,93€
Lámina de acero inoxidable (50x100x0,1 mm)	1	4,89€	4,89€
Lámina de silicona (500 X 500 X 1 mm)	1	1,89€	1,89€
Tela de Carbono (15 X 15 cm)	1	16,05€	16,05€
Platino (1g)	0,025	34,53€	0,86€
Nafion 117 en láminas (50 X 50 mm)	4	4,25€	17,00€
			92,70€
Técnico (horas-hombre)	12	20,00€	240,00€
		Total:	332,70€

Tabla 7.2: Costes construcción de las pilas ALS

# 7.1.3. Coste de ingeniería

Coste de las horas-hombre de un ingeniero invertidas en el proyecto para cada una de sus fases (Tabla 4.3).

Descripción	Horas	Precio Hora	Total
Análisis y comprobación del material eléctrico	4	40,00€	160,00€
Análisis y comprobación de las pilas tipo 1	3	40,00€	120,00€
Diseño del tipo ALS	4	40,00€	160,00€
Análisis y comprobación de las pilas tipo ALS	6	40,00€	240,00€
Ensayo temporal	6	40,00€	240,00€
Ensayo de flujos	6	40,00€	240,00€
Ensayo de compresión	2	40,00€	80,00€
Ensayo de temperatura	8	40,00€	320,00€
Ensayo de presiones	8	40,00€	320,00€
Realización de análisis, modelos e informes	15	40,00€	600,00€
		Total	2.480,00 €

Tabla 7.3:	Costes	del	ingeniería
------------	--------	-----	------------

# 7.1.4. Coste total del proyecto

Presupuesto total de la realización del proyecto Estudio Eléctrico de Pilas de Combustible Tipo PEMFC (Tabla 7.4).

Partida		Coste
Material electrónico		43,78€
Construcción de pilas		332,70€
Ingeniería		2.480,00€
	Total bruto:	2.856,48 €
	IVA (21%)	599,86 €
Presupuesto total		3.456,34 €

Tabla 7.4: Presupuesto total del proyecto

# 7.2. COSTE DE CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA DE 5KW

En este punto se realizará la estimación del coste de fabricación de una pila de 5kW con la tecnología estudiada en este proyecto. Esta estimación no incluye los elementos auxiliares necesarios para la puesta en marcha de la pila.

# 7.2.1. Hipótesis de diseño

- a) Se busca un alto rendimiento eléctrico, para ello se utilizará la pila de modo que en máxima potencia el rendimiento sea de, al menos, un 65%. Esto implica una tensión de trabajo de unos 0,7 V por celda.
- b) Se supondrá que al automatizar la fabricación de las pilas de hidrógeno se consigue una mejora de un 30% de los parámetros actuales, por lo que la densidad de potencia para el punto de máxima potencia será de aproximadamente 100 mW/cm<sup>2</sup>
- c) El número máximo de celdas del stack será de 100.

Con estas hipótesis se pueden determinar lo siguientes parámetros de construcción:

- 1. Voltaje a máxima nominal:  $V_{mp} = 100 \cdot 0.7 = 70V$
- 2. La intensidad nominal de trabajo:  $I_{mp} = \frac{5kW}{70V} = 71'4 A$
- 3. La superficie de electrodo extendida un 10% será:

$$S_{electrodo} = 1.1 \cdot \frac{5kW}{0.1W/cm^2} = 5.5 m^2$$

4. La superficie de Nafion utilizada (10% mayor que la del electrodo):

$$S_{Nafion} = 1,1 \cdot S_{electrodo} = 6,05 \ m^2$$

- 5. El consumo de hidrógeno:
  - Poder calorífico medio del hidrógeno:  $PC_{H_2} = 130 MJ/kg$
  - Consumo por hora:  $Q_{H_2} = \frac{5kWh}{PC_{H_2}} \cdot \frac{1}{\eta_{total}} = 0,213 \ kg/hora$

# 7.2.2. Coste de construcción

Con los datos calculados en el apartado anterior se puede realizar un desglose aproximado del coste de fabricación de una pila con la tecnología estudiada en este proyecto (Tabla 7.4).

Descripción	Unidades	Precio Unitario	Total
Tela de carbono (45 X 225 cm)	6	226,80€	1.360,80€
Platino (1g)	30	34,53€	1.035,90€
Nafion 117 (41 X 123 cm)	12	595,20€	7.142,40€
Placas bipolares mecanizadas	101	10,00€	1010,00€
Sellos y material compactación	1	250,00€	250,00€
Circuito eléctrico y conexiones	1	100,00€	100,00€
Mano de obra (hora-hombre)	100	20,00€	2.000,00€
		Total:	12.899,10€

Tabla 7.4: Coste de fabricación de una pila con la tecnología de este proyecto.

## 7.2.3. Análisis del coste

Aunque su precio pueda parecer algo elevado, se trata de un precio bastante razonable, sobre todo si se compara con pilas comerciales de las mismas características, por ejemplo, la pila **Horizon H-5000 PEM Fuel Cell** de 5 kW tiene un precio de 20.560  $\in$ . Aunque es justo decir que el precio calculado no sería el precio final de venta, no obstante, es un buen punto de partida y **podría dar lugar a un modelo realmente competitivo**. En cuanto al coste del hidrógeno, si bien no es exacto, puede estimarse en torno a 10  $\in$ /kg, por lo que el precio de la electricidad sería de unos **0,42**  $\in$ /kWh, ligeramente superior precio del mercado eléctrico.

En cuanto al análisis de costes, claramente **el elemento que dispara el precio total de la pila es el Nafion**, que como se comentó anteriormente es un polímero de alta complejidad que sólo fabrica una empresa en todo el mundo, por lo que no hay mucho margen de actuación, pudiendo afirmarse que su coste es un peaje necesario si se quiere construir una PEMFC.

# CAPÍTULO 8

# 8. Conclusión del proyecto

# **8.1.** CONCLUSIONES

Las pilas de combustible se perfilan como un método limpio y económico para la generación de electricidad, destacando especialmente por los altos rendimientos que se pueden alcanzar en el proceso. Dentro de los diferentes tipos de pilas, destaca las pilas de Membrana de Intercambio Protónico (PEM), cuyo combustible es el hidrógeno, lo cual hace que el resultado del proceso de generación sea exclusivamente agua, por lo que no expulsa gases contaminantes ni de efecto invernadero. Si bien son difíciles de optimizar y controla, lo cierto es que las PEMFC, son relativamente sencillas de construir y operan en condiciones poco exigentes en cuanto a presión y temperatura se refiere, por lo son adecuadas para su utilización en autoconsumos o en vehículos eléctricos.

No obstante, las pilas de combustible **requieren aún de investigación** para poder llegar a ser una tecnología de generación eléctrica viable. Por ello, en el Laboratorio de Energías Renovables, Pilas de Combustible e Hidrógeno del Centro de Automática y Robótica del CSIC-UPM, investiga desde hace más de 15 años con distintos tipos de pilas, en especial, las del tipo PEM. De esta investigación, han surgido varias patentes, una de las cuales es **un nuevo modelo de pila** (Patente: *Pila de combustible de placas bipolares con lámina metálica corrugada*). Los ensayos de este proyecto se realizan con este tipo de pilas.

La principal aportación de este proyecto es la propuesta del montaje tipo ALS, cuyo objetivo principal es la conducción forzada de los gases, de forma que estos atraviesen la pila pasando junto al electrodo, con lo que se facilita la reacción redox que produce la diferencia de potencial que permite la extracción de energía eléctrica.

Las pilas ALS utilizan sellos poliméricos para **canalizar el gas en ambos lados de la pila y forzar al caudal a pasar entre el electrodo y la placa bipolar**. La propuesta incluye bloquear los canales externos de la placa bipolar y ajustar los sellos al grosor del electrodo. Con esto, se busca conseguir un mejor aprovechamiento de los gases y una mejora en el funcionamiento general.

Tras la propuesta, **se construyen cuatro pilas de este modelo** que muestran un aumento de la potencia por superficie de electrodo, un mejor rendimiento y la desaparición de la impedancia de Warburg, que está asociada a la difusión en la pila. Así pues, **los resultados muestran que el funcionamiento del montaje ALS mejora el funcionamiento de la pila**, si bien será necesaria experimentación adicional para confirmar los resultados.

De los ensayos realizados con el tipo de pila propuesto se realizan una serie de ensayos de los que se obtienen las siguientes conclusiones.

a) **Ensayo temporal:** Pilas ALS 4 y Nafion 3.

De este ensayo se extrae que existe una **fuerte dependencia temporal** en ambas pilas, especialmente en el la pila ALS 4, debido principalmente al **aumento de la humedad** en la membrana por la formación de moléculas de agua como resultado de la reacción redox.

Este ensayo se muestra un mejor funcionamiento de la pila tipo ALS e comparación con la pila Nafion 3.

b) Ensayo de caudales:

De este ensayo se puede concluir que, **a caudales altos se produce un empeoramiento en el funcionamiento de la pila**, debido posiblemente al mayor arrastre de humedad al aumentarse la velocidad del flujo. También se observa que para caudales excesivamente bajos existen problemas de difusión, que no permiten llegar a puntos de máxima potencia y que producen, en consecuencia, la aparición de la impedancia de Warburg. Por ello, se debe llegar a un equilibrio, de forma que el caudal sea tal que se evite el arrastre excesivo de humedad sin comprometer la estabilidad de la pila.

Por este motivo, a la hora de seleccionar el caudal ideal, **se debe llegar a un compromiso** que permita mejorar la potencia entregada sin comprometer la estabilidad de la pila.

#### c) Ensayo de compresión:

Existe una **mejora en la resistencia protónica (\mathbf{R}\_m)** a medida que se aumenta la compresión. Esto es debido principalmente a la **reducción en el grosor del Nafion** y a un **mejor contacto entre las superficies conductoras** que reduce la resistencia electrónica.

#### d) Ensayo de temperatura:

Se ensayan diferentes métodos de calentamiento del interior de la pila. No obstante, **no se consigue medir la temperatura interior de la pila de forma fiable**. Sin embargo, se consiguen realizar tres medidas entre las que se sabe que existe un aumento de temperatura en el interior de la pila mediante la introducción de un termopar junto a la placa bipolar del cátodo. Estas medidas muestran la **disminución de la resistencia protónica (R**<sub>m</sub>) por la mejora de la conducción de protones en el Nafion y un **aumento de la resistencia de la interfaz del ánodo (R**<sub>2</sub>) producida posiblemente por la deshidratación causada por el aumento de la temperatura.

#### e) Ensayos de presión:

El **aumento de la presión es perjudicial para el funcionamiento** de la pila, comprobándose este efecto tanto en las medidas de corriente continua como en las de impedancia.

Para finalizar, en el estudio económico se incluye el precio de la realización del proyecto y el **coste de fabricación de una pila de 5 kW** de potencia nominal. El coste de fabricación muestra que se trata de una **tecnología económicamente viable** y que podría llegar a ser **competitiva en el mercado**.

En definitiva, se puede afirmar que la pila desarrollada en el Laboratorio de Energías Renovables, Pilas de Combustible e Hidrógeno del Centro de Automática y Robótica CSIC-UPM cumple con el objetivo de ser una pila competitiva en cuanto a precio de fabricación.
### **8.2.** SIGUIENTES PASOS

- a) Mejora de la MEA: Es recomendable seguir con el estudio de ensamblajes membranaelectrodo (MEAs) de diferentes características, para aumentar las densidades de corriente y de potencia para la misma tensión.
- b) Monitorización de la pila: Diseñar un modelo de pila que incluya múltiples sensores electrónicos que permitan realizar un control fiable de las condiciones de funcionamiento en el interior de la pila, buscando medir el máximo número posible de parámetros de funcionamiento (humedad, presión, temperatura...). Con esto se conseguiría un mejor conocimiento sobre el estado de la pila.
- c) Desarrollo de un FRA para el funcionamiento en carga: Desarrollo de un Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA) de precio reducido que se pueda incluir en cualquier pila y que permita extraer todos los valores de la impedancia mientras la pila se encuentra en funcionamiento. Este punto en particular debería poder aplicarse en cualquier pila comercial.
- d) Diseño del Stack: Previo a la fabricación final, es necesario diseñar el conjunto de la pila (*stack*). Para ello se define la forma constructiva que permita el mejor aprovechamiento de los gases, se selecciona la tensión de funcionamiento óptima y se eligen los sensores y los controladores instalados entre otros aspectos de diseño.

# REFERENCIAS

# Referencias

#### <u>Bibliografía:</u>

- Domingo Miguel Guinea (2009). Diseño, caracterización y modelado de una nueva pila de combustible. Tesis Doctoral. Universidad Pontificia de Comillas ICAI. [ISBN: 978-84-693-1811-9].
- Wilton Agila Gálvez (2013). Detección y control del estado de una pila PEM para funcionamiento óptimo: Arquitectura de agentes de percepción y control. Tesis Doctoral. ETSII. Universidad Carlos III de Madrid.
- Ignacio Díaz de Aguilar La Calle (2011). Análisis de variables y caracterización de estado en pila de combustible con Membrana de Intercambio Protónico (PEM). Proyecto de fin de grado. Universidad Pontificia Comilla.
- José Ignacio Linares Hurtado, Beatriz Yolanda Moratilla Soria (2007). *El hidrógeno y la energía*. Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. [ISBN: 978-84-932772-9-1]
- José Ignacio Linares Hurtado, Beatriz Yolanda Moratilla Soria, María del Mar Cledera Castro, Alexis Cantizano González (2010). *Hidrógeno y pilas de combustible: estado actual y perspectiva inmediata*. Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. [ISBN: 978-84-9359050-6-7].
- Allen J. Bard, Larry R. Faulkner (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Ch. 10: Techniques bases on concepts of impedance. [ISBN: 978-0-471-04372-0].
- 7. Tecnalia Energía (2006). *Hidrógeno y energías renovables. Nuevas tecnologías para la sostenibilidad*. Editado por Tecnalia. ISBN: 84-609-8899-6.
- Erich Ramschak, Volker Peinecke, Peter Prenninger, Thomas Schaffer, Viktor Hacker (2006). *Detection of fuel cell critical status by stack voltage analysis*. Journal of Power Source.
- A.G. Hombrados, L. González, M.A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea,
   E. Chinarro, B. Moreno, J.R. Jurado (2005). *Symmetrical electrode mode for*

*PEMFC characterisation using impedance spectroscopy.* Journal of Power Sources.

- Ciureanu M., H. Wang (1999). Electrochemical Impedance Study of Electrode-Membrane Assemblies in PEM Fuel Cells. H. Power Enterprises of Canada, Canada. Journal of the Electrochemical Society.
- 11. L. Pagola (2006). Regulación Automática. Universidad Pontificia Comillas.
- D. Martín, D.M. Guinea, B. Moreno, L. González, M.C. García-Alegre, D. Guinea (2007). *Electric modelling and image analysis of channel flow in bipolar plates*. International Journal of Hydrogen Energy.
- W.Agila, DM. Guinea, D. Martín, MC.García-Alegre, D. Guinea, C. Balaguer (2012). A real time dehydration and flooding perception technique for PEMFC state estimation. International Journal of Hydrogen Energy.
- 14. D.M. Guinea, W. Agila, M.C. García-Alegre, D. Guinea (2008). Fuzzy Logic pressure control in a PEM fuel cell test station. Hyceltec 2008. I Simposium Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas.
- 15. Erika Soto, María C. García-Alegre, D. Guinea (2014). Análisis de monoceldas PEMFC mediante técnicas electroquímicas. Influencia del grado de humectación en ánodo y cátodo. Informe TR-12-2014, CAR CSIC UPM.
- 16. W.Agila, M.A. Rubio, L. González, E.Villanueva, D. Guinea (2005). Gas flow management in PEM Fuel Cells operation. X Libro Proc. EHEC 2nd European Hydrogen Energy Conference.
- 17. B. Andreaus, G.G. Scherer (2004). *Proton-conducting polymer membranes in fuel cells—humidification aspects*. Solid State Ionics.
- James Larminie, Andrew Dicks (2003). *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons Ltd. [ISBN 0-470-84857-X].
- 19. D. M. Guinea, W. Agila, D. Martín, M.C. García-Alegre, D. Guinea (2009). Effect of the closing pressure on the fuel cell performance. II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries.
- 20. D.M. Guinea, B. Moreno, E. Chinarro, D. Guinea, J.R. Jurado (2008). Rotarygradient fitting algorithm for polarization curves of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). International Journal of Hydrogen Energy.

- J.A. Asensio, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López. P. Núñez, B. Ballesteros, J. Canales-Vázquez, S. Borrós, P. Gómez-Romero (2011). *Pilas de combustible de Membrana polimérica*. Afinidad LXVIII, 554, 246-258, 2011.
- B. Wahdane, D. Candusso. François, F. Harel, A. De Bernardinis, J. M. Kauffman, G. Coquery, *Study of a 5kW PEMFC Using Experimentals Dsesing and Statical Analysis Techniques*. Fuel Cells from Fundamentals to System, vol. 7, Wile-VCH, 2007, pp. 47-62.

#### Patentes:

- D.Guinea, E.Villanueva, D. García Sánchez, D. Miguel Guinea (2009). *Pila de combustible de placas bipolares con lámina metálica corrugada*. Entidad titular: CSIC. España. Nº solicitud: P2010\_30894. Nº publicación: ES 2 377 797 A1 y B1.
- J.R. Jurado, E. Chinarro, M.T. Colomer (2005). Procedimiento de Obtención de Recubrimientos Mediante Técnica de Aerografiado Automático a Partir de Suspensiones de Polvos Nanométricos o Soles Obtenidos vía Sol-Gel y Dispositivo para su Puesta a Punto. Entidad Titular: CSIC. España Nº DE SOLICITUD: 200202876. Nº DE PATENTE: ES 2 209 657 (A1) 2004-06-16; ES2209657 (B1) 2005-10-16.
- D. Guinea, E.Villanueva, M.C.García-Alegre, W.E.Agila, D.M.Guinea (2007). Estación de ensayos para la caracterización de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico con alimentación de H2 (monocelda) con carga electrónica integrada. Entidad Titular: CSIC. España. Nº de solicitud: P2007 00544. Nº de publicación: ES2342797.

# **ANEXOS**

# ANEXO I: RENDIMIENTO ELÉCTRICO

Se parte de la ecuación:

$$(3.6.1) \quad \eta_e = \frac{P}{P + P_{int}}$$

Es necesario conocer las ecuaciones de P y Pint:

$$(3.4) \quad P = V \times I$$

$$(3.5.1) \quad P_{int} = R_{int} \times I^2$$

Conociendo estas esto, se puede observar que existe una indeterminación para I = 0:

$$\lim_{I \to 0} \eta_e = \frac{0}{0+0} = ?$$

Se introducen los valores de P y de P<sub>int</sub> en la ecuación del rendimiento eléctrico y se simplifica:

$$\eta_e = \frac{V \times I}{V \times I + R_{int} \times I^2} = \frac{V}{V + R_{int} \times I}$$

En este punto ya no existe indeterminación y se determina que el valor del rendimiento eléctrico para I = 0 es:

$$\lim_{I\to 0}\eta_e=1=100\%$$

Por otro lado, de la Ecuación 2.1 (V= $E - R_{int} \times I$ ) se puede despejar el valor de la Fuerza Electromotriz E de la fuente:

$$E = V + R_{int} \times I$$

De forma que el rendimiento eléctrico queda como:

$$(3.6.2) \quad \eta_e = \frac{V}{E}$$

# ANEXO II: APARATOS DE MEDIDA

### **Multímetro ISO-TECH IDM 91E**

Esta versión ampliada del conocido multímetro IDM 91 tiene las siguientes características de seguridad:

Protección por fusible en ambos rangos de corrientes de 200 mZ y 10 A.

Diseñado para cumplir la norma IEC 1010-1 (estándar de seguridad), categoría de instalación II 600 V, grado de contaminación II.

#### Otras características clave del IDM 91E incluyen:

Display grande de 20 mm, alto contraste de dígitos Display de 2.000 cuentas Resistente al agua mediante caja sellada con junta tórica Prueba de diodo y tono de continuidad Desconexión automática

Precisión de tensión de	±0,5%	Precisión de corriente dc	±1%
Dígitos de tensión DC	+1 D	Dígitos de corriente DC	+1 D
Escala más baja de tensión dc	200 mV	Escala más baja de corriente dc	200 μΑ
Escala más alta de tensión dc	600 V	Escala más alta de corriente dc	10 A
Resolución más baja de tensión dc	100 mV	Resolución más baja de corriente dc	0,1 μΑ
Precisión de tensión ac	±1,25%	Precisión de corriente ac	±1,5%
Dígitos de tensión AC	+4 D	Dígitos de Corriente AC	+3 D
Escala más baja de tensión ac	200 mV	Escala más baja de corriente ac	200 μΑ
Escala más alta de tensión ac	600 V	Escala más alta de corriente ac	10 A
Resolución mínima de tensión ac	100 µV	Resolución más baja de corriente ac	0,1 μΑ
Frecuencia máxima de tensión ac	500 Hz	Frecuencia máxima de corriente ac	500 Hz
		Precisión de resistencia	±0,75%
		Dígitos de resistencia	+1 D

# Multímetro ISO-TECH IDM 97

Medidores de 3.200 cuentas y gama automática con retención de datos y retardo, y gráfico de barras de display y 65 segmentos de alta resolución. Instrumentos con protección completa con fusibles en conformidad con los estándares de seguridad IEC 1010-1 para la categoría III de instalación de 600 V.

#### Elemtnos de seguridad:

Impermeable mediante carcasa sellada con junta tórica

Protección por fusible alta doble de energía

Mide corriente ac / dc hasta 10 A, tensión, resistencia

Funciones de retención de display y retardo 1000 horas de duración de la batería con apagado automático

Gamas de resistencia de prueba de red

Advertencia audible cuando los cables de prueba están conectados para corriente y no se ha seleccionado la gama

Display grande con gráfico de barras de alta velocidad

Características técnicas					
	IDM97				
Precisión de tensión dc	±0,5%				
Dígitos de tensión DC	+2 D				
Escala más baja de tensión dc	300 mV				
Escala más alta de tensión dc	600 V				
Resolución más baja de tensión dc	100 mV				
Precisión de tensión ac	±1,3 %				
Dígitos de tensión AC	+5 D				
Escala más baja de tensión ac	3 V				
Escala más alta de tensión ac	600 V				
Resolución mínima de tensión ac	1 mV				
Frecuencia máxima de tensión ac	500 Hz/1 kHz				
Precisión de corriente dc	±1%				
Dígitos de corriente DC	+2 D				
Escala más baja de corriente dc	300 µA				

Escala más alta de corriente dc	10 A
Resolución más baja de corriente dc	0,1 μΑ
Precisión de corriente ac	±1,5%
Dígitos de Corriente AC	+3 D
Escala más baja de corriente ac	300 µA
Escala más alta de corriente ac	10 A
Resolución más baja de corriente ac	0,1 μΑ
Frecuencia máxima de corriente ac	500 Hz/1 kHz
Precisión de resistencia	±1%
Dígitos de resistencia	+2 D

# **Amrel's FRA**

#### Frequency Response Analyzer Specifications<sup>1</sup>:

Generator	
Waveform:	Sine Wave
Programmable Frequency Range:	1 Hz ~ 20 KHz
Frequency Resolution:	0.01Hz
Amplitude:	Up to 20% of DC Bias Setting or 1Vrms
Amplitude Resolution:	5mV <sub>PP</sub>
Distortion:	< 0.2%
Sweep Types:	Frequency – logarithmic and linear
	Amplitude – logarithmic and linear

#### Amplitude Accuracy:

Frequency Range	Amplitude Range	AC Amplitude Accuracy <sup>2</sup>
10Hz ~ 20kHz	0.05Vrms ~ 0.1999Vrms 0.2Vrms ~ 0.8Vrms Output Amplitude > 0.8	± 2% * 0.1999Vrms ± 0.50% * 0.8Vrms ± 2% * 1Vrms

\*1: Specifications are preliminary and is subject to change without prior notice \*2: Amplitude Accuracy are specified to % of Max Range Value

#### dc Bias

10mVdc ~ 10Vdc
10mV
$0.1\% \pm 50 \mathrm{mVdc}$
50Ω
$0V < Vdc + Vpk-pk(ac) \le 10V$

#### Analyzers - Two independent analyzers operate in parallel.

Range:	Auto
Sensitivity:	1µV
Dynamic Range:	90dB
Common Mode Rejection:	>80dB @ 100Hz
<b>Cross Channel Isolation:</b>	>90dB @ 10kHz
Coupling:	ac (- 3dB @ 2Hz)
DC Blocking Voltage:	250Vdc Common Mode/500Vdc Differential Mode
Differential Input Impedance:	> 200KΩ
Maximum Input:	1Vp-p (approx. 350mVrms)
ADC (Per Channel):	16 bit, 400K samples/second
Sample Interval:	10ms ~ 10s; Default Setting: 0.25s
Phase Accuracy:	1.0 degree
Magnitude Accuracy:	

Amplitude		and the second second	
160mV < Input ≤ 350mV	± 0.2% * 350mV	± 0.2% * 350mV	± 0.5% * 350mV
54mV < Input ≤ 160mV	± 0.2% * 160mV	± 0.2% * 160mV	± 0.5% * 160mV
27mV < Input ≤ 54mV	± 0.2% * 54mV	± 0.2% * 54mV	± 0.5% * 54mV
18mV < Input ≤ 27mV	± 0.2% * 27mV	± 0.2% * 27mV	± 0.5% * 27mV
11mV < Input ≤ 18mV	± 0.2% * 18mV	± 0.2% * 18mV	± 0.5% * 18mV
5.4mV < Input ≤ 11mV	± 0.2% * 11mV	± 0.2% * 11mV	± 0.5% * 11mV
3.6mV < Input ≤ 5.4mV	± 1.0% * 5.4mV	± 0.2% * 5.4mV	± 0.5% * 5.4mV
1µV < Input ≤ 3.6mV	± 1.0% * 3.6mV	± 1.0% * 3.6mV	± 1.0% * 3.6mV
Frequency	10Hz ~ 999.99Hz	1kHz ~ 9999.99Hz	10kHz ~ 20kHz

# Carga electrónica

	Z	VL 100-	10-20L	100	W		
Cons	tant Voltage Mode			Consta	ant Power	Mode	Ŀ
OVL Range	0.000 ~ 10.00	V	CPM Range		0.000	~ 100.0	W
			CPL Range		0.000	~ 10.00	W
VL Program Resolution*2	2.778	mV			@ lin	≤ 2.000	A
CVL Program Accuracy*2	0.10% ± 0.020	V				1.110	
			CPM Resolution*2			0.028	W
CVL Readback Resolution	2.778	mV	CPL Resolution*2			0.0028	W
CVL Readback Accuracy	0.20% ± 0.020	V	CPM Accuracy*2	1.0%	± 0.0	56 +	
	0.0000 40.00			0.042	× 5.0	00 — Vin	W
CVL Slew Rate Range	0.0366 ~ 10.00	V/ms	CPL Accuracy 2	1.0%	± 0.0	11 +	1 14/
emperature Coemcient	100 ppm / "C of Rater	d Voltage		0.000	x   0.0	00 – Vin	VV
0			CPM / L Slew Rate P	Range	Same As C	C Mode	
Consi	tant Current Mode		Temperature Coeffici	ient	300 ppm / 9	°C of Rated	Powe
CCM Range	0.000 ~ 20.00	۵					
CCL Range	0.000 ~ 2.000	A		Constant	Resistan	ce Mode	H
Vinimum Voltage at Imax	0.000	v					×.,
frainsent Time	50.00	us	CRH Range		5.000	~ 1,000	Ω
CCM Program Resolution*2	5.556	mA			@ lin	< 2.000	A
CCL Program Resolution*2	0.556	mA	CRM Range		0.5000	~ 5.000	Ω
CCM Program Accuracy*2	0.10% ± 0.020	A	CRL Range		0.0200	~ 0.5000	Ω
CCL Program Accuracy*2	0.10% ± 0.020	A					
			CRH Resolution*2			0.067	mS
CCM Readback Resolution	5.556	mA	CRM Resolution*2			0.667	ms
CCL Readback Resolution	0.556	mA	CRL Resolution*2			0.167	m
CCM Readback Accuracy	0.20% ± 0.020	A	CRH Accuracy*2		1.00%	± 1.600	m
CL Readback Accuracy	$0.20\% \pm 0.020$	A			@lin :	> 0.020	А
					& Vin	> 2.500	V
CCM Slew Rate Range	0.00146 ~ 0.400	A/us	CRM Accuracy*2		1.00%	± 4.000	m
CCL Slew Rate Range	0.000146 ~ 0.040	A/us			@lin	> 0.200	A
emperature Coefficient	100 ppm / °C of Rate	d Current			& Vin	> 1.000	۷
			CRL Accuracy*2		1.00%	± 1.000	ms
F	xternal Mode				@lin	> 2.000	A
					& Vin	> 0.010	V
Analog Program	0~10 Volts Input yields	1	CRM / CRH Slew Ra	te Range	Same As C	C Mode	
	0-selected full scaled	loading in CC mode	CRL Slew Rate Rang	ge	Same As C	V Mode	
Accuracy	Same As Internal ± 0.1	% Rating	CRM / H Temperatur	re Coefficient	300 ppm / 9	C of Minimu	um R
Input Impedance	147 kΩ ± 2 %		CRL Temperature Co	oefficient	300 ppm / 9	°C of Maxim	um F
Monitor output Signal	0~10 Volts output for (	full scaled current			1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1		
VMON Accuracy	0.10% ± 0.020	V			General		F
IMON Accuracy	0.10% ± 0.020	A	11 <sup>-</sup>				
			Transient Mode				
Progra	mmable Protection		Frequency Range		0.100	~ 20,000	Hz
i rogiu	Initiable Protection		Accuracy			0.2%	
Power(OPP)			Duty Range		1.000	~ 99.0	%
Range	0.278 ~ 110.0	W	Accuracy			0.2%	
Resolution	0.028	W	Transient Time A	Accuracy	15.0%	± 50% of	Mini
Accuracy	1.00% ± 0.556	W	Remote Interface		GPIB / RS-	232	
/oltage(OVP)			Derating for higher te	emperatures	(-)2.25% R	ated Power	/°C
Range	0.028 ~ 11.00	V					
Resolution	2.778	mV	AC Input		115 / 230 V	/ac 50 / 60 H	·ΙΖ
Accuracy	$0.20\% \pm 0.028$	V					
Current(OCP)			Operating Temperatu	Jre	5 °C ~ 40 °	С	
Rango	0.056 ~ 22.00	A	Dimension		21.85"(L)x8	3.57"(W)x7.5	57"(H
range							
Resolution	5.556	mA					

## Sensor de presión



#### **Operating Characteristics**

Table 1. Operating Characteristics (V<sub>S</sub> = 5.0 Vdc,  $T_A = 25^{\circ}C$  unless otherwise noted, P1 > P2. Decoupling circuit shown in Figure 4 required to meet electrical specifications.)

Characteristic	Symbol	Min	Тур	Max	Unit
Pressure Range <sup>(1)</sup>	Pop	0	2.	50	kPa
Supply Voltage <sup>(2)</sup>	Vs	4.75	5.0	5.25	Vdc
Supply Current	J <sub>o</sub>	+	7.0	10	mAdc
Minimum Pressure Offset <sup>(3)</sup> (0 to $85^{\circ}$ C) @ V <sub>S</sub> = 5.0 Volts	V <sub>off</sub>	0.088	0.2	0.313	Vdc
Full Scale Output <sup>(4)</sup> (0 to $85^{\circ}$ C) @ V <sub>S</sub> = 5.0 Volts	V <sub>FSO</sub>	4.587	4.7	4.813	Vdc
Full Scale Span <sup>(5)</sup> (0 to 85°C) @ $V_S = 5.0$ Volts	V <sub>FSS</sub>	÷	4,5	Ţ	Vdc
Accuracy <sup>(6)</sup> (0 to 85°C)				±2.5	%VFSS
Sensitivity	V/P	18	90	100	mV/kPa
Response Time <sup>(7)</sup>	t <sub>R</sub>	-	1.0	18	ms
Output Source Current at Full Scale Output			0.1	-	mAdc
Warm-Up Time <sup>(8)</sup>		*	20	1	ms
Offset Stability <sup>(9)</sup>	1	-	±0.5		%VFSS

1.1.0 kPa (kiloPascal) equals 0.145 psi.

2. Device is ratiometric within this specified excitation range.

3.Offset (V\_off) is defined as the output voltage at the minimum rated pressure.

4.Full Scale Output (V<sub>FSO</sub>) is defined as the output voltage at the maximum or full rated pressure.

5, Full Scale Span (V<sub>FSS</sub>) is defined as the algebraic difference between the output voltage at full rated pressure and the output voltage at the minimum rated pressure.

6.Accuracy (error budget) consists of the following:

Linearity: Output deviation from a straight line relationship with pressure over the specified pressure range.

Temperature Hysteresis: Output deviation at any temperature within the operating temperature range, after the temperature is cycled to and from the minimum or maximum operating temperature points, with zero differential pressure applied.

Pressure Hysteresis: Output deviation at any pressure within the specified range, when this pressure is cycled to and from the minimum or maximum rated pressure at 25°C.

TcSpan: Output deviation over the temperature range of 0° to 85°C, relative to 25°C.

TcOffset: Output deviation with minimum pressure applied, over the temperature range of 0° to 85°C, relative to 25°C.

Variation from Nominal: The variation from nominal values, for Offset or Full Scale Span, as a percent of V<sub>FSS</sub> at 25°C.

7. Response Time is defined as the time for the incremental change in the output to go from 10% to 90% of its final value when subjected to a specified step change in pressure.

Warm-up Time is defined as the time required for the product to meet the specified output voltage after the Pressure has been stabilized.
 Offset Stability is the product's output deviation when subjected to 1000 hours of Pulsed Pressure. Temperature Cycling with Bias Test.

### ANEXO III: MÉTODO DE MEDIDA A CUATRO PUNTO

#### Medida de resistencias pequeñas

#### Características

Las resistencias pequeñas suelen corresponder a resistencias de conductores, de arrollamientos de máquinas eléctricas, de elementos de conexión (resistencias de contacto, interruptores), y resistencias de aparatos de medida de intensidad. Se trata por tanto de resistencias cuyo valor, al ser pequeño, es similar al de los elementos de conexión del sistema. Por tanto, las resistencias que en un circuito eléctrico se suelen despreciar son ahora importantes, ya que, por ejemplo, las resistencias de los cables del circuito son ahora similares a la resistencia a medir.

#### Conexión con 4 bornes

Como se ha comentado, el valor de una resistencia pequeña es similar al de los elementos de conexionado y contacto. Por tanto, cuando se construye una resistencia pequeña es necesario prestar especial atención al conexionado. Por ejemplo, supóngase una resistencia  $R=20m\Omega$  que se conecta a los bornes de una caja (A y B) con unos cables pequeños. El esquema de la conexión sería el de la figura de la izquierda. La resistencia de estos cables, así como las resistencias de los contactos, será similar a la resistencia R (por ejemplo, la resistencia de los cables podría ser aproximadamente  $2m\Omega$ ). De esta forma, la resistencia que se tendrá entre los bornes de conexión de la caja (A y B) es significativamente mayor que la resistencia R. Además, la resistencia total es desconocida, ya que aunque la resistencia R tenga buena precisión, la resistencia de los cables y las conexiones variará en función del montaje de la caja. Por tanto, si se hace circular una intensidad I entre los bornes A y B, la tensión medida entre estos mismos bornes (véase el esquema eléctrico de la figura de la derecha) no será I·R, sino I·(R+r<sub>Aa</sub>+r<sub>Bb</sub>).



Para evitar este inconveniente y poder obtener realmente la resistencia R, se recurre al uso de 4 bornes de conexión. Es decir, a la caja anterior se le añaden dos bornes más (C y D), según se muestra en la figura de la izquierda. De nuevo aparecen otras resistencias debidas a los cables y contactos entre la resistencia y los bornes C y D. Si ahora se hace circular una intensidad I entre los bornes A y B, y se mide la tensión entre los bornes C y D, la tensión medida sí será U=I·R (si el voltímetro se puede considerar ideal y, por tanto, su resistencia interna muy grande y la intensidad que circula por él igual a cero). Si la resistencia interna del voltímetro (R<sub>V</sub>) no es suficientemente grande como para que se pueda considerar que la intensidad que circula por él es cero, la tensión medida será:  $U = I \cdot R \cdot \frac{R_V}{R_V + r_{ca} + r_{Db}}$  que, para los valores habituales, es muy similar a U=I·R.



**Nota:** Extraído de los apuntes de la asignatura de **Instrumentación** e incluido con el permiso del autor, Ignacio Egido Cortés.

# ANEXO IV: RESISTENCIA INTERNA DE LA CARGA ELECTRÓNICA

### **Ecuaciones:**

$$R_{Carga \ Electrónica} = \frac{V_{multímetro} - V_{carga}}{I}$$

$$V_{estimada} = V_{carga} + R_{CE media} \cdot I$$

### Medida 1:

Vcarga (V)	Vmult (V)	I (A)	Rce (Ω)	Vestimada (V)	Error (%)
0,9275	0,9300	0,0000	-		
0,8994	0,9070	0,0000	-		
0,8010	0,8360	0,0562	0,623	0,826	1,05%
0,6999	0,7810	0,1742	0,466	0,776	0,51%
0,5987	0,7130	0,2624	0,436	0,713	-0,02%
0,5003	0,6530	0,3653	0,418	0,660	-0,67%
0,4019	0,5940	0,4721	0,407	0,608	-1,39%
0,2979	0,5640	0,5508	0,483	0,538	2,57%
0,1996	0,4990	0,6913	0,433	0,501	-0,23%
0,1012	0,4420	0,8262	0,412	0,462	-1,98%
0,0000	0,3650	0,9611	0,380	0,419	-5,44%
		RCE Media ( $\Omega$ ):	0,436		

### Medida 2:

Vcarga (V)	Vmult (V)	I (A)	RCargaE. $(\Omega)$	Vestimada (V)	Error (%)
0,9163	0,9190	0,0000	-		
0,8994	0,9030	0,0000	-		
0,8010	0,8220	0,0731	0,287	0,816	0,57%
0,6999	0,7550	0,2417	0,228	0,750	0,46%
0,5987	0,6930	0,4384	0,215	0,690	0,27%
0,5003	0,6360	0,6520	0,208	0,636	-0,05%
0,4019	0,5790	0,8881	0,199	0,587	-0,84%
0,2979	0,5250	1,1184	0,203	0,531	-0,65%
0,1996	0,4730	1,3489	0,203	0,481	-0,83%
0,1012	0,4240	1,5694	0,206	0,429	-0,50%
0,0000	0,3760	1,8098	0,208	0,378	-0,20%
		RCE Media $(\Omega)$ :	0,209		

Vcarga (V)	Vmult (V)	I (A)	RCargaE. $(\Omega)$	Vestimada (V)	Error (%)
0,9107	0,912	0,0000	-		
0,8741	0,879	0,0000	-		
0,8067	0,824	0,0722	0,240	0,821	0,27%
0,6999	0,752	0,2506	0,208	0,750	0,15%
0,6043	0,694	0,4384	0,205	0,693	0,12%
0,5059	0,635	0,6602	0,196	0,639	-0,42%
0,4019	0,579	0,8881	0,199	0,581	-0,22%
0,3036	0,526	1,1189	0,199	0,529	-0,34%
0,2108	0,483	1,3489	0,202	0,483	-0,01%
0,1124	0,434	1,5694	0,205	0,429	0,48%
0,0084	0,380	1,8098	0,205	0,374	0,63%
		RCE Media $(\Omega)$ :	0,202		

## <u>Medida 3:</u>

### Medida 4:

Vcarga (V)	Vmult (V)	I (A)	RCargaE. $(\Omega)$	Vestimada (V)	Error (%)
0,9087	0,9110	0,0000	-		
0,8685	0,8780	0,0000	-		
0,8010	0,8230	0,0450	0,489	0,815	0,82%
0,6999	0,7600	0,1742	0,345	0,753	0,67%
0,5987	0,7040	0,3372	0,312	0,702	0,20%
0,5003	0,6540	0,5115	0,300	0,657	-0,30%
0,4019	0,6060	0,6857	0,298	0,612	-0,60%
0,2979	0,5600	0,8712	0,301	0,565	-0,48%
0,1996	0,5160	1,0567	0,299	0,523	-0,73%
0,1012	0,4680	1,2702	0,289	0,490	-2,23%
0,0000	0,4230	1,5063	0,281	0,461	-3,85%
		RCE Media $(\Omega)$ :	0,306		

# ANEXO V: CÁLCULO DEL PAR DE APRIETE DE LOS TORNILLOS DE LAS BRIDAS

**Para el ensayo de compresión.** Para que la presión ejercida por el montaje en el interior de la monocelda sea homogénea y de 100 M/cm<sup>2</sup>, se calcula el par de apriete para un área de electrodos de 2,5 x 2,5 y marcos de 7 x 7, (Ref. Tesis Domingo M. Guinea.)

a) Cálculo de la superficie de electrodo:

$$S_T = 2,5 \cdot 2,5 = 6,25 cm^2$$

b) Cálculo de la superficie efectiva de electrodo:

$$S_{efectiva} = S_T \cdot 0,2 = 1,25cm^2$$

c) Cálculo de la superficie del marco:

$$S_{sellos} = (7 \cdot 7) - (5 \cdot 5) = 24cm^2$$

d) Cálculo de la Fuerza total a aplicar en la celda:

$$F_T = 100 \cdot (S_{efectiva} + S_{sellos})$$
$$F_T = 100 \cdot (1,25 + 24)$$
$$F_T = 2525N$$

e) La fuerza Ft hay que distribuirla sobre 4 tornillos, por tanto:

$$F_{tornillo} = \frac{F_T}{4}$$

$$F_{tornillo} = \frac{2525}{4} = 631,3N$$

f) Fuerza asociada al par rosca-tornillo:

$$F_{R-tornillo} = 0,5 \cdot 631,3N$$
$$F_{R-tornillo} = 315,6N$$

g) Teniendo en cuenta el diámetro medio de la tuerca:

$$d = \frac{\phi externo + \phi interno}{2}$$
$$d = \frac{9+5}{2} = 7mm \equiv 0,007m$$

h) Par de apriete de los tornillos:

$$M = F_{R-tornillo} \cdot d$$
$$M = 315,6 \cdot 0,007$$
$$M = 2,21 N \cdot m$$

i) Finalmente. Fórmula simplificada de la compresión en el interior de la pila:

$$P = 45,25 \cdot M \ [N/cm^2]$$