UNIVERSIDAD PONTIFICIA COMILLAS

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA (ICAI)

INGENIERO INDUSTRIAL

PROYECTO FIN DE CARRERA

ESTUDIO DE REVERSIBILIDAD PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN UNA PILA DE COMBUSTIBLE POLIMÉRICA

AUTOR: **FRANCISCO GARCÍA DÍAZ-CASTROVERDE**

MADRID, Septiembre 2005

INDICE

PARTE I - MEMORIA

Capítulo 1 – Introducción…… 1

1.1 -. Motivación…… 1

1.2 -. Objetivos…….. 3

1.3 -. Historia de las pilas de combustible…….....……..... 4

1.4 -. Panorama actual y tecnologías existentes……. 6

Capítulo 2 - Las pilas de combustible……...…….8

2.1 -. Fundamento físico…….. 8

2.2 -. Principio de funcionamiento……...9

2.3 -. Tipos de pilas comerciales…….....11

2.3.1 -. Pilas de polímero sólido……...12

2.3.2 -. Pilas de ácido fosfórico……...….13

2.3.3 -. Pilas de carbonato fundido……...14

2.3.4 -. Pilas de óxido sólido……..….. 15

2.4 -. Aplicaciones fundamentales……... 18

2.5 -. Ventajas y desventajas…… 21

Capítulo 3 - Pilas de combustible poliméricas……....25

3.1 -. Factores principales de funcionamiento……. 25

3.1.1 -. Energía libre Gibbs y potencial de Nernst. Funcionamiento ideal…….. 26

3.1.2 -. Balance energético……... 28

3.1.3 -. Eficiencia y voltaje…….. 28

3.1.4 -. Efecto de la presión y la concentración del gas……...… 30

3.2 -. Voltajes de funcionamiento (pérdidas)……...… 31

3.3 -. Electrodos y su estructura……... 33

3.4 -. Tratamiento del agua…….……. 34

Capítulo 4 - Electrolizadores de membrana protónica……...…36

4.1 -. Electrólisis del agua…… 36

4.2 -. Parámetros significativos del electrolizador……...… 41

Capítulo 5 - Funcionamiento de la pila PEM en modo reversible..47

5.1 -. Reversibilidad del proceso……..48

5.2 -. Parámetros significativos……...….54

Capítulo 6 - Ensayos sobre la reversibilidad de la pila……...55

6.1 -. Componentes del ensayo……..….. 56

6.1.1 -. Monocelda (MEA)……... 56

6.1.2 -. Estación de control de la pila……..……57

6.1.3 -. Sensor de corriente de efecto Hall…… 61

6.1.4 -. Señal de tensión en bornes de la pila……...…… 62

6.1.5 -.Tarjeta de adquisición de datos y software Labview 6.1….. 62

6.1.6 -. Conmutador electrónico de circuitos……... 64

6.1.7 -. Fuente de alimentación variable…….. 68

6.1.8 -. Fuente de alimentación para circuito temporizador y etapa amplificadora……...……69

6.1.9 -. Carga variable…….…. 69

6.2 -. Ensayo para el cálculo del rendimiento energético en recuperación.. 70

6.2.1 -. Desarrollo del ensayo……..… 73

6.2.2 -. Posibles errores en las medidas……..…. 74

6.3 -. Medidas de los ensayos……..… 75

6.4 -. Análisis de resultados……. 79

6.4.1 -. Comprobación del balance de cargas……..…….79

6.4.2 -. Velocidad de carga y descarga…….97

6.4.3 -. Cálculo del rendimiento energético en recuperación……... 131

Capítulo 7 – Conclusiones…….……...……...….134

Capítulo 8 - Futuros desarrollos y posibles aplicaciones……137

Bibliografía…….....… 139

PARTE II - ESTUDIO ECONÓMICO

Capítulo 1 - Estudio económico……..143

Agradecimientos……146

PARTE I – MEMORIA

CAPÍTULO 1- INTRODUCCIÓN

En esta sección se hace una introducción al proyecto. Se comentará la motivación que me ha llevado a abordar este tema, así como se plantean los objetivos que se quieren alcanzar en el mismo. Después se hará una breve reseña histórica sobre las pilas de combustible y, por último, se ofrecerá una visión de la situación actual de estos dispositivos.

1.1-. MOTIVACIÓN:

La motivación que me ha llevado a escoger este proyecto ha sido básicamente mi interés por las energías renovables y limpias. En la actualidad, todos los países tienen una gran dependencia por el petróleo y sus derivados. Esta situación hace que sólo unos pocos, las compañías y países poseedores de los pozos petrolíferos tengan, de hecho, el control mundial de la energía, produciéndose una situación de oligopolio. Por otro lado, esta fuente de energía no es inagotable, ya que debido a la gran demanda de petróleo existente, nuestras reservas se agotarán en pocas décadas. Debido a esto, las energías renovables se presentan como una alternativa energética al petróleo, y entre ellas se encuentran la energía eólica, la solar, la biomasa, la geotérmica, que pueden utilizar vectores para almacenamiento y transporte como el hidrógeno, etc.

Uno de los principales inconvenientes de las energías renovables es que su posibilidad de acumulación, usualmente muy complicada y costosa, ya que se trata de energías de producción discontinuas en el tiempo, los aerogeneradores o los paneles fotovoltaicos, por ejemplo, sólo producen energía eléctrica cuando sopla el

viento o cuando hace sol, respectivamente y no cuando lo exige la demanda. Si no hay posibilidad de acumulación, estos flujos discontinuos deben ser consumidos instantáneamente, aunque no exista demanda de electricidad, por lo que muchas veces esa energía se pierde.

Por estas razones, la acumulación de energía se convierte en un problema tecnológico muy importante. En la actualidad, existen varios sistemas que resuelven este problema, aunque de manera muy costosa. Uno de ellos es el almacenamiento de dicha energía discontinua en forma de hidrógeno, mediante diversas técnicas:

? En tanques de alta presión.

? Almacenamiento como líquido criogénico.

? Almacenamiento como hidruros metálicos.

? Almacenamiento en nanofibras de carbono.

? Procesos químicos.

Muchos de estos sistemas deberán usar un electrolizador para convertir la energía eléctrica en hidrógeno, mediante la electrólisis, que es una reacción química en la que usando electricidad y agua, se obtiene hidrógeno y oxígeno. Un electrolizador es básicamente el aparato inverso a una pila de combustible. Sin embargo, el coste de esta tecnología es muy elevado, lo que hace que estos sistemas no proliferen por el momento.

1.2 -. OBJETIVOS:

Los objetivos del proyecto son diversos y de distinta índole. El proyecto se va a dividir en dos partes claramente diferencias:

1. una primera parte teórica, en la que se estudiarán las pilas de membrana polimérica y los electrolizadores poliméricos, con el fin de poder comparar estos últimos con el funcionamiento reversible de la pila;
2. y una segunda parte experimental, en la que se ensayará la reversibilidad sobre una pila convencional y se analizarán los resultados.

Se describe a continuación cada uno de los objetivos por separado:

- En primer lugar, se desarrollará una visión general sobre el funcionamiento de las pilas de hidrógeno y los tipos de pilas comerciales, comentando sus aplicaciones y sus ventajas e inconvenientes.
- En segundo lugar, se hará un estudio teórico sobre las pilas de hidrógeno poliméricas. En este apartado, se profundizará en la termodinámica de dichas pilas, así como en aspectos tecnológicos relevantes.
- En tercer lugar, se estudiará la electrólisis del agua, así como los electrolizadores de membrana polimérica, para poder establecer semejanzas entre estos y las pilas funcionando en modo reversible.

- En cuarto lugar, se realizarán ensayos sobre una pila convencional, con el fin de estudiar los rendimientos cuando la pila funciona en modo reversible y estudiar los procesos que en ella se producen.
- En quinto lugar, se analizarán los resultados obtenidos en los ensayos mediante gráficas y curvas, que ayudarán a interpretar mejor los datos experimentales.

De esta forma, mediante este proyecto se intenta estudiar si es viable operar una pila de combustible en modo reversible, y si es así, ver que problemas existen y cuales son sus posibles soluciones.

1.3-. HISTORIA DE LA PILA DE COMBUSTIBLE:

La historia de las pilas de combustible comienza a mediados del siglo XIX, cuando el inglés Sir William Grove investigaba sobre la electrólisis del agua a través de electrolitos de distinto tipo. Una vez finalizados sus experimentos, Grove pensó que el proceso inverso a la electrólisis del agua sería posible. De esta manera, hizo reaccionar el oxígeno y el hidrógeno para producir electricidad y agua, inventando así la tecnología de las pilas de combustible.

Fig.1-Sir Willian Grove 1811 - 1896

Sin embargo, no fue hasta finales del siglo XIX que se empezó a construir el primer sistema práctico basado en esta tecnología. Ludwin Mond y Charles Langer

utilizaron el aire y el gas industrial procedente de la hulla para realizar sus ensayos. En los años posteriores, varios científicos intentaron desarrollar pilas de combustible que pudieran convertir hulla o carbón directamente en electricidad. No consiguieron buenos resultados, sobre todo por la falta de conocimiento relacionada con la tecnología de materiales y con la electricidad. Al mismo tiempo, se desarrollaban los motores de combustión interna y se descubrían grandes pozos petrolíferos. Debido a esto, el desarrollo de las pilas de combustible se vio perjudicado gravemente, ya que todos los esfuerzos de la industria se centraban en los motores de explosión y en el tratamiento del petróleo.

En 1932, el ingeniero Francis Bacon desarrolló un prototipo de pila de combustible que usaba como gases de entrada hidrógeno y oxígeno, un electrolito alcalino de alta corrosión y electrodos de níquel. Dos décadas después, Bacon consiguió desarrollar un sistema de 5 kW de potencia capaz de proporcionar la energía necesaria para una máquina de soldar. Por esta época también, Harry Karl Ihri probó un tractor de 20 CV alimentado con una pila de combustible.

En los años 50, la NASA investigaba sobre un generador compacto de electricidad para futuras misiones espaciales. En un principio, se consideró la energía nuclear, aunque debido a su excesivo riesgo, se descartó. Después, se probó con baterías convencionales, pero su peso era demasiado grande. Más adelante, se intentó con paneles solares, aunque su implementación era demasiado engorrosa. Todos estos intentos fallidos llevaron a la NASA a investigar en las pilas de combustible, llegando a desarrollar sistemas para naves espaciales como el Apollo o el Gemini.

Desde entonces, se han dedicado casi 30 años y destinado más de 1000 millones de dólares en investigación para afrontar las barreras del uso de pilas de combustible en

aplicaciones estacionarias. Las distintas iniciativas han sido apoyadas por empresas e instituciones, y de igual forma en actividades de I+D.

1.4-. PANORAMA ACTUAL y TECNOLOGÍAS EXISTENTES:

En los últimos años, las pilas han sufrido un gran desarrollo, y aunque no se han llegado a implantar comercialmente a gran escala, su futuro es prometedor. Además, el desarrollo de la tecnología de materiales ha permitido abaratar enormemente los costes de fabricación.

Se estima que para el año 2006 **[DOE02]**, la tecnología entrará en una fase que permita tomar decisiones sobre su producción comercial y que se pueda construir una fábrica para producir los componentes. Actualmente, esta tecnología no es atractiva por la relación de precio con las centrales de producción de energía que actualmente se están construyendo. Siemens-Westinghouse inició la producción comercial de centrales eléctricas basadas en pilas de combustible de tipo óxido sólido (SOFC) a finales del año 2003. Presentan una gama de productos de generación y cogeneración que van desde los 250kW hasta los 5MW. Se plantean dos productos básicos: el sistema simple de una pila SOFC que trabaja a presión atmosférica, y sistemas híbridos comprimidos con pilas SOFC y turbinas de gas. Una vez alcanzada la plena producción de los sistemas SOFC, se venderán a precios que se espera que sean competitivos en comparación con otras tecnologías. Al aumentar la producción y reducir los costes, se puede ampliar la gama de productos, incluyendo centrales más grandes.

Los sistemas SOFC a presión atmosférica están destinados principalmente a la cogeneración, donde se demanda una muy alta eficiencia (>98%), fiabilidad y poco

mantenimiento. Se espera que el rendimiento eléctrico de este tipo de unidades se mueva entre el 85-95%.

Otro problema que conlleva el uso de las pilas de combustible es la obtención del hidrógeno. Este gas puede producirse en grandes cantidades a partir de fuentes de energía primarias, tales como combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural, etc.); fuentes de energía secundarias, obtenidas mediante la utilización de procesos en los que se consumen fuentes primarias, tales como productos de refinería, amoniaco o metanol; y también de fuentes alternativas y renovables como la biomasa, el biogás o materiales de deshecho. También se puede obtener hidrógeno por la electrólisis del agua, consistente en la liberación del hidrógeno y del oxígeno mediante la utilización de la electricidad. Dicho proceso se utiliza comúnmente para aplicaciones del hidrógeno. Sin embargo, si el hidrógeno va a ser usado para aplicaciones energéticas, la conversión eléctrica y la eficiencia del transporte, sumadas a la eficiencia de la conversión de la electrólisis del agua, hacen que se aproveche menos del 30% del contenido energético de la fuente primaria.

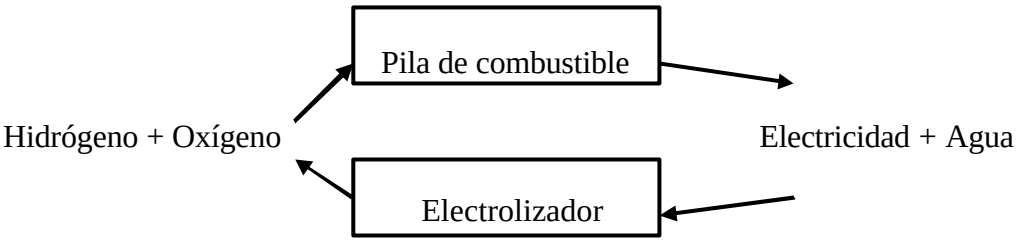
CAPÍTULO 2 - LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

En esta sección se estudiarán los principios físicos que regulan el funcionamiento de las pilas de combustible. Después se analizarán los distintos tipos de pilas que existen en el mercado, así como sus aplicaciones más importantes. Por último, se hablará de las ventajas y los inconvenientes de estos dispositivos.

2.1-. FUNDAMENTO FISICO:

Una pila de combustible puede definirse como un dispositivo electroquímico que transforma directamente la energía química, almacenada por un combustible, en energía eléctrica. Para ello, la mayoría de las pilas de combustible utilizan hidrógeno o algún hidrocarburo (metano - CH_4 ó metanol - CH_3OH), como combustibles, y oxígeno o aire como oxidantes. De esta forma, se produce una reacción espontánea, entre los dos gases con los que se alimenta a la pila, y en la que los productos son: anhídrido carbónico, agua, electricidad y calor.

En caso de emplear hidrógeno como combustible, se trata, por tanto, de una *reacción limpia*, en la que el único producto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente. Esta reacción es la inversa de la electrólisis, en la que oxígeno e hidrógeno son generados a partir de agua y una corriente eléctrica en una reacción reversible, es decir, que se puede llevar a cabo en ambos sentidos, como queda representado en el siguiente esquema:



La diferencia principal de una pila de combustible con las baterías convencionales es que estas son acumuladoras de energía, en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, dejando de producir la energía cuando se consumen dichos reactivos. Sin embargo, las pilas de combustible son dispositivos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma continuada mientras se suministra combustible y oxidante a los electrodos. Tan sólo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de operación práctica de las pilas.

2.2-. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO:

Las pilas de combustible están constituidas por un conjunto de celdas apiladas. Cada monocelda, a su vez, está formada por dos electrodos, el ánodo (electrodo negativo) y el cátodo (electrodo positivo), separados por un electrolito, que facilita la transferencia iónica entre los electrodos. En la figura 2, se puede apreciar la disposición de todos los elementos:

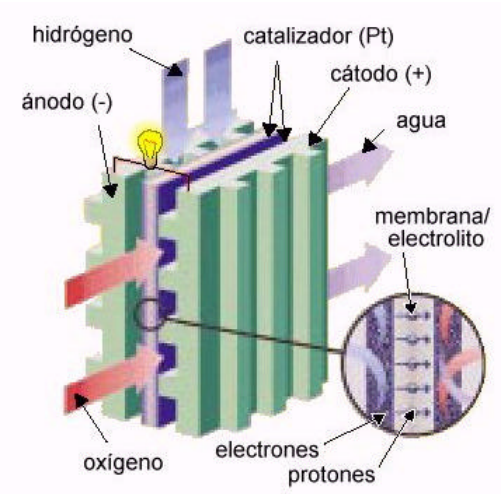


Fig. 2 - Esquema de funcionamiento de una monocelda.

Cada una de las sustancias que participan en la reacción se introducen a la pila por electrodos distintos: el combustible, generalmente rico en H_2, es alimentado de forma continua al ánodo, y el oxidante, normalmente el O_2 del aire, se alimenta al cátodo. La función de los electrodos es básicamente ser el lugar donde se produce la reacción. Como generalmente, ésta sucede lentamente, sobre las superficies de los electrodos se suelen incorporar catalizadores altamente dispersos, que aceleran la reacción. La membrana de electrolito está contenida en una matriz y debe permitir el paso de protones y no de electrones, a fin de que se produzca la reacción.

FUNCIONAMIENTO

El hidrógeno H_2 penetra por el ánodo y se disocia, en presencia del catalizador, en iones H^+ y en electrones:

Reacción en el ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

El oxígeno O_2, procedente del aire, penetra por el electrodo opuesto, el cátodo, y se disocia igualmente en presencia del catalizador, en iones O^{2-}. Los iones positivos del hidrógeno (protones) migran a través del electrolito en dirección al cátodo, dejando a los electrones libres en el ánodo. Si existe un camino eléctrico entre el ánodo y el cátodo, los electrones lo recorrerán, produciendo corriente eléctrica. En el cátodo, los iones hidrógeno, el oxígeno y los electrones se vuelven a combinar formando moléculas de agua:

Reacción en el cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$

Además de esta energía eléctrica, se produce también un importante desprendimiento de energía térmica en forma de calor.

Como una monocelda, de las anteriormente descritas, produce una pequeña diferencia de tensión entre ánodo y cátodo, se suelen conectar varias monoceldas en serie, formando un "stack" o apilamiento, alcanzando así tensiones eléctricas más elevadas.

2.3 -. TIPOS DE PILAS COMERCIALES:

Las pilas de combustible pueden clasificarse atendiendo a muy diversos parámetros: temperatura de trabajo, material del electrolito, tipo de combustible y de oxidante, etc. Sin embargo, el parámetro que ha predominado es el electrolito utilizado, que a su vez condiciona la temperatura de operación. De acuerdo con este criterio, las pilas de combustible más utilizadas se clasifican en:

- Pilas de polímero sólido o de membrana de intercambio protónico.
- Pilas de ácido fosfórico y alcalinas.

- Pilas de carbonato fundido.
- Pilas de óxido sólido.

Otra característica fundamental de las pilas es que pueden utilizar distintos tipos de combustible, siempre que de ellos pueda obtenerse hidrógeno. Por ello, algunas pilas deben utilizar un "reformador de combustible", que es un aparato químico que convierte el combustible hidrocarburo en gas hidrógeno para introducirlo por el ánodo de la pila de combustible. Lo ideal es que este proceso se produzca internamente en el ánodo de las pilas de combustible de alta temperatura (las de carbonato fundido y las de óxido sólido) y también en las pilas de baja temperatura (DMFC). Por ejemplo, el reformado de vapor de metano se realiza normalmente entre 650 y 950 ºC **[DOE02]**.

2.3.1 -. PILAS DE POLÍMERO SÓLIDO:

Este tipo de pilas emplean como electrolito una membrana de intercambio protónico que trabaja a una temperatura de 80-100 ºC. La membrana es un aislante electrónico, pero cuando se satura de agua, se vuelve conductora de protones, los cuales son transferidos del ánodo al cátodo. Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados parecidos al teflón, al

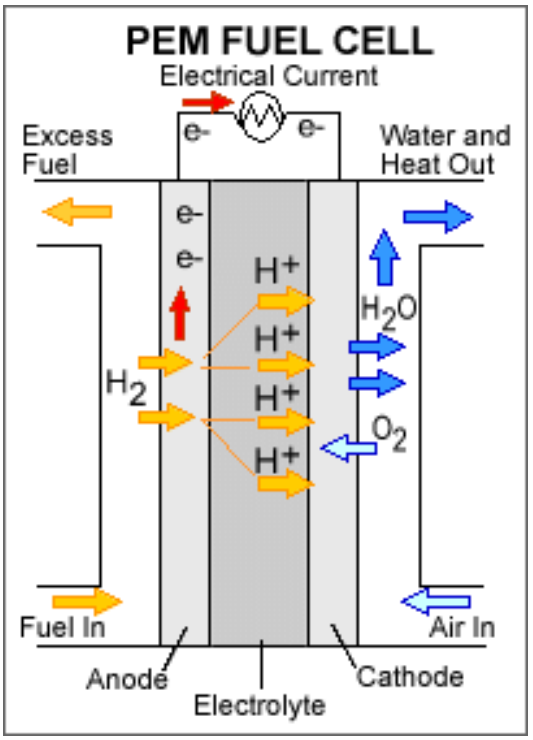


Figura 3. Funcionamiento de una pila PEM

cual se le añaden grupos ácidos. Dichas moléculas ácidas se fijan en el polímero y no pueden separarse, pero los protones de esas moléculas pueden migrar por dicha membrana.

Su baja temperatura de operación requiere el uso de un sistema de eliminación de calor muy eficiente y también de catalizadores (como por ejemplo, el platino), debido a la lentitud de su reacción. Ello conlleva la exigencia de una alta pureza del hidrógeno con el que se alimenta a la pila, trayendo consigo, por lo tanto, un alto coste de producción.

A pesar de todo esto, presentan ventajas sustanciales frente a otros tipos de pilas: son de menor tamaño, más ligeras, de arranque más rápido y con una respuesta más eficaz a los cambios de carga. Además no requiere aislamientos térmicos y puede ser alimentada por combustibles reformados externamente y por aire. Sin duda, su mayor ventaja es que para una misma tensión es capaz de entregar mayores densidades de corriente, y por lo tanto, mayores potencias, que el resto de pilas. Se consiguen unas densidades de 900mA/cm^2 a una tensión de 0.7V **[DOE02]**, por cada celda Es por ello que se consideran este tipo de pilas de combustible, como las primeras candidatas en el suministro de energía en vehículos eléctricos, en sustitución de las baterías recargables.

2.3.2 -. PILAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO:

En este tipo de pilas se emplea ácido fosfórico concentrando como electrolito. La temperatura de trabajo debe situarse entre 160ºC y 220ºC. Los electrodos, a su vez,

se componen de grafito fibroso con platino dispersado en su interior, el cual actúa como catalizador.

La ventaja principal de estas pilas es la facilidad con que se recupera el calor residual generado, pudiéndose llegar a rendimientos del 80%. Por lo tanto, pueden proporcionar tanto energía eléctrica como calor a los usuarios. Es por esto, que los lugares más apropiados para instalar este tipo de tecnologías sean hoteles, hospitales, restaurantes, etc.

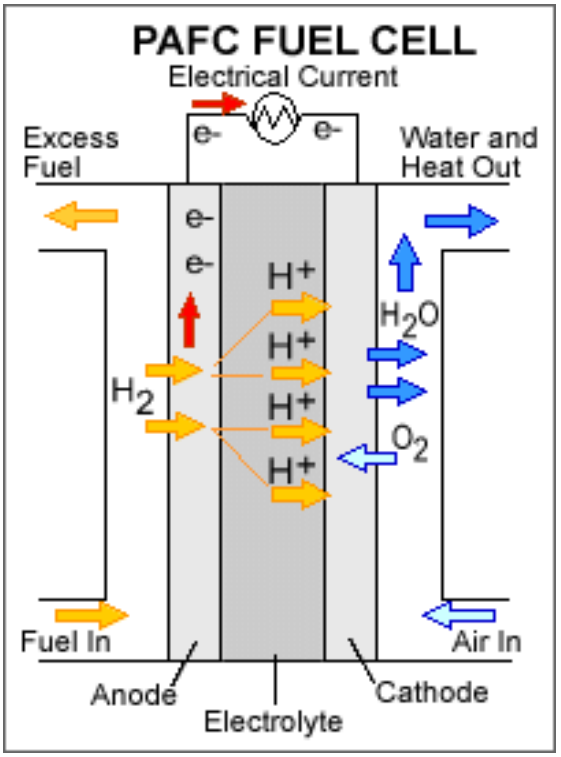


Figura 4. Funcionamiento de una pila PACF

Se podría decir que son el tipo de pilas de combustible más avanzado de los disponibles hoy en día, tanto desde el punto de vista tecnológico como comercial.

2.3.3 -. PILAS DE CARBONATO FUNDIDO:

Estas pilas utilizan como electrolitos carbonatos de litio y potasio o de litio y sodio, (soportados por discos de aluminado de litio cerámico), los cuales presentan una elevada conductividad iónica en estado fundido. Las temperaturas de operación son lógicamente muy elevadas, en torno a 650-700ºC, lo que permite recoger el calor excedente para la generación adicional de electricidad. Se emplean electrodos porosos de níquel para el ánodo y de óxido de níquel para el cátodo.

En el cátodo, además de oxígeno, se alimenta con dióxido de carbono. Este gas se recupera posteriormente en el ánodo, con el inconveniente que esto plantea de cara a la regulación automática del proceso.

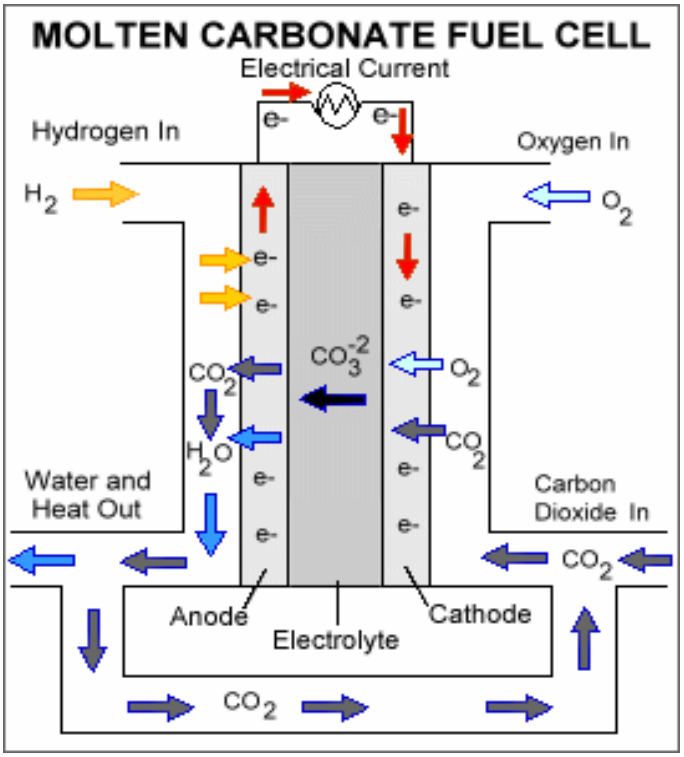


Figura 5. Funcionamiento de una pila MCFC

Por otro lado, el monóxido de carbono producido durante el reformado del combustible puede ser alimentado directamente a la pila, donde se comporta como un combustible, lo cual supone una considerable ventaja.

Las aplicaciones de las pilas de carbonato fundido se centran en la generación de energía eléctrica como alternativa a las centrales térmicas. Están consideradas como la segunda generación de pilas de combustible.

Desventajas: recarga de carbonatos y la corrosión del cátodo.

2.3.4 -. PILAS DE ÓXIDO SÓLIDO:

Las pilas de óxido sólido emplean materiales cerámicos porosos recubiertos de membranas densas de óxido de itrio y circonio como electrolitos, los cuales se ven sometidos a altas temperaturas, de hasta 1000 ºC, y que adquieren conductividad iónica. El ánodo consiste en una placa compuesta de níquel y óxido de circonio,

material denominado cermet, mientras que el cátodo está formado por óxido de manganeso y lantano.

Al igual que en el caso de las pilas de carbonato fundido, se puede utilizar el monóxido de carbono residual como combustible, pero en este caso no es necesaria la aportación de dióxido hasta el ánodo del combustible sin reformar, por lo que no se requieren catalizadores de reformado de altas prestaciones.

Puesto que en este tipo de pilas el electrolito es sólido, se eliminan los problemas derivados de la corrosión asociada al electrolito, a la vez que se dificulta la difusión de los gases de un electrodo al otro.

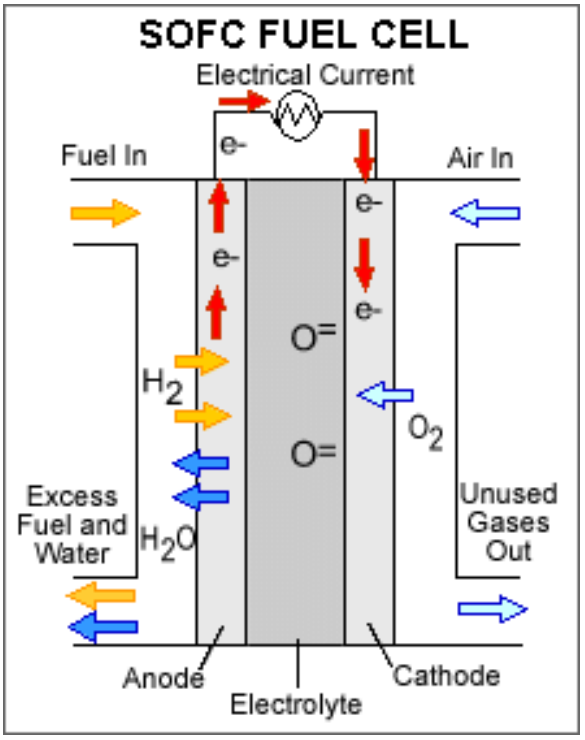


Figura 6. Funcionamiento de una pila SOFC

Asimismo, se mejora la estabilidad dimensional del sistema y se evitan inundaciones en los electrodos. En contrapartida, las altas temperaturas empleadas ocasionan problemas mecánicos en los materiales de la celda.

Los rendimientos en generación de energía eléctrica alcanzan entre un 60-65%, sobre todo si se acopla la salida de los gases con una turbina de gas, obteniéndose al mismo tiempo densidades de corriente muy elevadas. Por ello, se considera a este tipo de pilas, junto con las de polímero sólido, como las de mayor interés potencial. En la actualidad, han encontrado una aplicación en la cogeneración industrial de

electricidad y calor, sustituyendo parcialmente a las centrales térmicas basadas en turbinas de gas.

En la siguiente tabla podemos ver un resumen de todas estas características:

Tipo	Electrolito	T operación ºC	Usos	Portador carga	Componentes primarios
Membrana polimérica PEMFC	Polímero sólido	60-100	Generación estacionaria. Portátiles Vehículos	H^+	Basados en carbón
Ácido fosfórico PAFC	Ácido fosfórico Líquido	175-200	Generación estacionaria. Portátiles	H^+	Basados en grafito
Carbonatos fundidos MCFC	Carbonato de litio, sodio y potasio	600-1000	Generación estacionaria.	CO_3^{--}	Basados en aceros inoxidables
Óxidos sólidos SOFC	Óxido de Zr con itrio	600-1000	Generación estacionaria.	O^{--}	Cerámicos

Tipo	Catalizador	Reformado externo	Tratamiento del agua	Tratamiento del calor
Membrana polimérica PEMFC	Platino	Sí	Evaporativo	Medio refrigerante independiente
Membrana polimérica DMFC	Platino	No	Evaporativo	Medio refrigerante independiente
Ácido fosfórico PAFC	Platino	Sí	Evaporativo	Medio refrigerante independiente
Carbonatos fundidos MCFC	Niquel	No	Productos gaseosos	Reformado interno y proceso del gas
Óxidos sólidos SOFC	Perovsquitas	No	Productos gaseosos	Reformado interno y proceso del gas

2.4 -. APLICACIONES FUNDAMENTALES:

Aunque su implantación en el mercado es aún muy reducida en comparación con otras tecnologías, las pilas de combustible tienen numerosas aplicaciones en distintos campos. Actualmente, existen tres sectores donde empieza a emerger el uso de estos dispositivos: la industria aerospacial, la automovilística y la energética.

En la tecnología aerospacial, al igual que en los submarinos, las pilas se llevan probando durante varias décadas, sin embargo en los últimos diez años se ha ampliado su uso. Se trata, como en otras nuevas fuentes de energía, de aumentar la capacidad y abaratar el precio para permitir así su salida masiva al mercado y su fabricación en serie. En los años 60 se utilizaron pilas de membrana polimérica en el programa Geminis y en el programa Apollo. En la actualidad, se usan pilas alcalinas con potencias de más de 12kW en numerosas misiones espaciales.

En el sector automovilístico la mayoría de los prototipos se basan en la utilización de pilas de polímero sólido. Desde los años 80, se empezó una gran labor de desarrollo de vehículos híbridos, es decir, con un motor de combustión interna y un motor eléctrico. Dichos vehículos alternan el funcionamiento de ambos motores. La electricidad necesaria para alimentar al motor eléctrico se obtiene de las pilas de combustible, en combinación con baterías. En los años 90, se empezaron a comercializar distintos modelos y se desarrollaron autobuses propulsados con esta tecnología. A finales de los 90, se empezaron a diseñar prototipos que funcionaban exclusivamente con hidrógeno, como por ejemplo, el NECAR 5 de Daimler-Chrysler, o el FCX-V4 de Honda. Estos vehículos son totalmente limpios, es decir, de "emisiones cero". Las perspectivas de utilización de la tecnología de pilas de

combustible en la industria de la automoción sitúan su lanzamiento masivo en las proximidades del año 2020.

En la industria energética, las primeras pilas de combustible al alcance del mercado a principios de los años 90 eran las de ácido fosfórico (PAFC). Fueron ideadas para su uso en cogeneración. Eran entregadas en unos contenedores compactos que podían ser instalados tanto en el interior como en el exterior. El primer fabricante fue la empresa japonesa Fuji, con una pila de combustible de potencia 50kW, y también la norteamericana ONSI Corporation, con instalaciones con una capacidad eléctrica de 200MW.

Sistemas híbridos

Una práctica habitual en la industria es combinar el uso de pilas de combustible con turbinas o microturbinas de gas. Como la temperatura de los gases de escape en las pilas de alta temperatura, ronda los 800ºC, es razonable utilizar este calor y la diferencia de presión para impulsar una turbina aguas abajo, generando así más energía sin utilizar combustible adicional. De esta manera, se consigue aumentar el rendimiento en aproximadamente 10 puntos, pudiéndose alcanzar rendimientos que oscilan entre el 60-70%. Además, el calor residual puede ser usado para calentar agua. Esto se puede apreciar, en la siguiente figura:

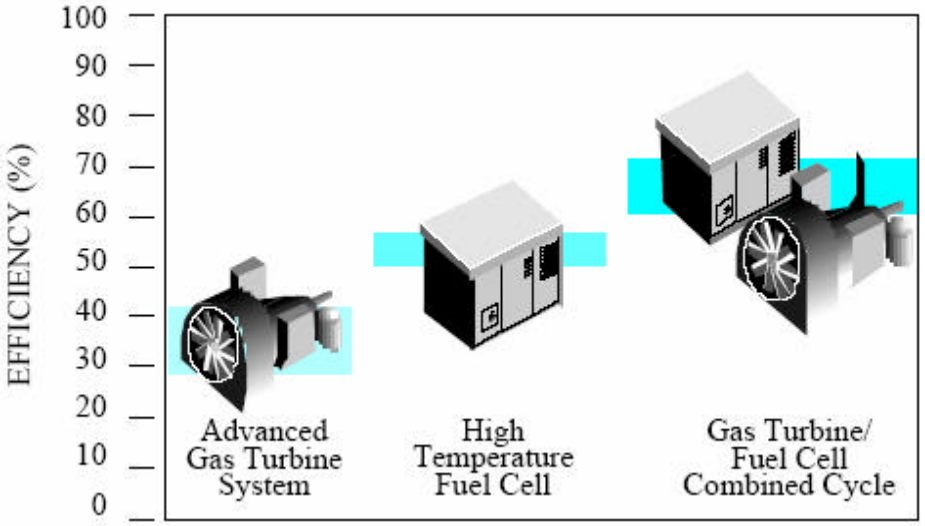


Figura 7. Eficiencia de sistemas energéticos

Podemos apreciar que los rendimientos de una turbina de gas están entre un 30 y un 40%, mientras que en los sistemas híbridos, se podrían alcanzar eficiencias de hasta un 70%. Estos rendimientos, conseguidos a máxima potencia del generador, suben en forma notable si disminuye la potencia requerida con respecto a la máxima.

Ejemplos de un sistema de cogeneración:

La firma alemana Thyssengas participa en un proyecto con trascendencia para el futuro. Por primera vez en Europa la tecnología de la pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) en combinación con otras modernas técnicas abastece a un hospital con electricidad, calor y frío. La finalidad de este proyecto es la demostración de un abastecimiento energético extremadamente racionalizado con la más baja emisión nociva. Además, la pila sirve como suministrador de emergencia para amplias zonas del hospital.

En las pilas de ácido fosfórico un 50% del calor útil pueden ser evacuados de forma opcional a 120ºC. Esta temperatura se utiliza verano para impulsar una máquina de absorción (generación de frío), mientras que el calor que se produce a

bajo nivel es aprovechado para producir agua caliente. Durante el invierno, la completa producción térmica de la pila, así como el calor solar es aprovechado para la calefacción y el agua caliente.

También se están realizando proyectos que utilizan pilas de óxido sólido (SOFC) en casas particulares. En este tipo de aplicaciones, la pila debe estar instalada cerca del sumidero de energía pues de esta forma la pérdida de calor en el transporte es mínima y, por ello, se plantea acercar las plantas cogeneradoras lo más cercano al consumidor. Para abastecer a un hogar se necesitan pequeñas unidades. Ya existen algunos sistemas de pequeñas pilas y alta eficiencia eléctrica, además de poco mantenimiento. La alta temperatura de funcionamiento de este tipo de pilas (sobre los 1000ºC) permite una fácil preparación del gas, lo cual es una de las bases para una producción económica de estos sistemas. Estos combinan un generador basado en una pila de 1kW eléctrico con un sistema de calefacción de 16kW térmicos. Los gases de escape calientes suministran la energía para el proceso de preparación del gas combustible. El calor sobrante se traslada hacia el sistema de calefacción o a una caldera de agua caliente.

2.5 -. VENTAJAS Y DESVENTAJAS:

Las pilas de combustible ofrecen una serie de ventajas respecto de los sistemas tradicionales de producción de energía. Entre las más importantes podemos señalar:

- ✍ *Alta eficiencia energética:* debido a que las pilas no son máquinas térmicas, su rendimiento no está limitado por el ciclo de Carnot, pudiéndose acercarse teóricamente al 100% de eficiencia. Únicamente, las

limitaciones en el aprovechamiento de la energía generada y en los materiales empleados en su construcción impiden alcanzar este valor. Se verifica el segundo principio de la termodinámica: ? H ✍ ? G + Q

? H = entalpía de combustión del hidrógeno = 286 kJ/mol

? G = energía libre de la reacción que se transforma en fuerza electromotriz = 237 kJ/mol

Q = calor cedido = 49 kJ/mol

Obtenemos así, un redimiento teórico del 83%, que se podría aumentar si aprovechamos el calor cedido de alguna manera.

- ✍ *Bajo nivel de contaminación medioambiental:* como la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles es sustituida por una reacción electroquímica catalizada entre el hidrógeno y el oxígeno, no existe emisión de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos insaturados, etc.), por lo que el impacto sobre el medio es mínimo.
- ✍ *Carácter modular:* la disponibilidad de las pilas como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en la potencia requerida, se consigue fácilmente mediante la interconexión de distintos módulos.

- ✍ *Flexibilidad de operación:* una pila de combustible puede funcionar a alto rendimiento y sin interrupción en un amplio rango de potencias suministradas. Además, pueden realizarse variaciones rápidas de potencia.

Por ejemplo, es posible aumentar la potencia de una pila de combustible en un 10% en tan sólo un segundo. En contraste, los sistemas convencionales son muy inflexibles, debiéndose mantener la carga de combustible siempre por encima del 80% para garantizar una correcta operación con alto rendimiento.

- *Admisión de diversos combustibles:* cualquier combustible, que incluya hidrógeno en su composición, es apto para ser reformado. Han sido empleados combustibles tan distintos como el gas natural, el gasóleo, el carbón gasificado o el metanol.

- *Funcionamiento silencioso:* se ha estimado que el nivel de ruido a 30 metros de una pila de combustible de tamaño medio es de tan sólo 55 dB. Por lo tanto, se podría utilizar estos dispositivos para la generación en recintos urbanos.

- *Bajo impacto estético:* al no existir tubos de emisión de gases ni torres de refrigeración, el impacto visual de una planta de producción de energía basada en esta tecnología es mínimo.

- *Fiabilidad:* los sistemas informáticos de control permiten automatizar el funcionamiento de una pila de combustible, siendo mínima la intervención manual requerida.

- *Sencillez de instalación:* las obras de infraestructura son prácticamente innecesarias.

Sin embargo, las pilas de combustible también presentan ciertos inconvenientes que retrasan su implantación en el mercado:

- *Tecnología emergente:* determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de las pilas de combustible, especialmente en los que respecta a su vida útil, lo que repercute en su comercialización.

- *Alto coste:* al tratarse de una tecnología en desarrollo y al existir una demanda baja de unidades, su precio no puede competir con el de las tecnologías convencionales. Es de esperar que, conforme la demanda se incremente, los precios se vayan equiparando.

- *Sensibilidad hacia los venenos catalíticos:* los electrodos empleados incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de estas sustancias con los llamados venenos catalíticos, tales como el monóxido de azufre o los compuestos de azufre, provoca su inactivación irreversible. En la actualidad, se está trabajando para sustituir estos catalizadores por materiales más resistentes.

CAPÍTULO 3 - PILAS DE COMBUSTIBLE POLIMÉRICAS

Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónica (PEMFC) o de polímero sólido son, en la actualidad, las que más se están desarrollando dentro de todos los tipos de pilas. Debido a su funcionamiento a bajas temperaturas, son ideales para aplicaciones en automóviles y en equipos electrónicos portátiles, como sustitutas limpias de las actuales baterías. También se obtienen buenas densidades de corriente (~ 600 mA/cm^2) y se está reduciendo la cantidad de platino que hay que utilizar, como catalizador, por lo que sus costes también se reducen rápidamente. Además, su densidad energética es la mayor dentro de las pilas de combustible.

Debido a estas razones, será este tipo de pilas las que se usarán en los ensayos para determinar posteriormente, la capacidad de su funcionamiento en modo reversible.

En este apartado, se hará una profunda descripción de este tipo de pilas, partiendo del funcionamiento ideal para conocer los límites a los que se puede aspirar, y llegando a describir como las condiciones de operación afectan a este dispositivo, produciendo distintos tipos de pérdidas. Este estudio servirá luego para compararlo con el funcionamiento de un electrolizador, y así establecer los parámetros fundamentales que determinan el funcionamiento de este dispositivo en modo reversible.

3.1-. FACTORES PRINCIPALES DE FUNCIONAMIENTO:

En este apartado se definirán los parámetros fundamentales del funcionamiento de las pilas de combustible. Las consideraciones energéticas darán mucha información

de cómo influyen diversos factores en su operación, tales como la presión, la concentración de los gases, la temperatura o el voltaje.

3.1.1-. Energía libre de Gibbs y potencial de Nernst. Funcionamiento ideal:

En una pila de combustible la energía eléctrica que se obtiene procede de las reacciones químicas que se producen en el seno de la misma. Pero esa energía química no es totalmente convertible en energía eléctrica, sino que hay una parte que no es utilizable debido a las irreversibilidades del proceso, cumpliendo el segundo principio de la termodinámica. Por lo tanto, la parte de energía química que se puede aprovechar para realizar un trabajo útil, se denomina *Energía libre de Gibbs, G*. En una pila, el trabajo útil significa mover electrones alrededor de un circuito externo. Concretamente, la energía liberada en una pila se debe al cambio de energía libre de Gibbs de formación entre los reactivos y los productos **[DICK03]**, es decir,

$$\Delta G_f = G_{f\,PRODUCTOS} - G_{f\,REACTIVOS} \qquad \textbf{[3.1]}$$

Aunque esta ecuación puede parecer muy simple, la energía libre de Gibbs varía con la temperatura, la presión y el estado (líquido o gaseoso) de los reactivos. Para cuantificar estos efectos, utilizaremos la ecuación de Nernst **[DICK03]**, que toma como variables principales las presiones parciales de reactivos y productos, y la concentración de los mismos. Considerando la reacción que se produce en las pilas de polímero sólido, $H_2 + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow H_2O$, tenemos que la energía libre de Gibbs expresado en forma molar es:

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^{\,0} - RT \ln\left(\frac{a_{H2} \cdot a_{O2}^{1/2}}{a_{H2O}}\right) \qquad \textbf{[3.2]}$$

donde $?\bar{g}_f^{\,0}$ se obtiene mediante tablas.

Funcionamiento ideal

Si no hubiese pérdidas en la pila, es decir, si el proceso fuese reversible, entonces toda la energía libre de Gibbs se convertiría en energía eléctrica a la salida. Sin embargo, a parte de las irreversibilidades inherentes al proceso, existen diversas pérdidas, que comentaremos más adelante.

Como se vio en el apartado 2.2, por cada molécula de hidrógeno usada, pasan dos electrones por el circuito externo. Por lo tanto, si se usa 1 mol H_2, pasarán 2·N electrones (N = número de Avogadro = 6.022×10^{23}), cuya carga eléctrica es de,

$-2 \cdot N \cdot e = -2 \cdot F$ (F = constante de Faraday = 96485 C)

Entonces el trabajo eléctrico que puede hacer la pila sería,

W_{elect} = Carga x Voltaje = -2·F·E julios, siendo E el voltaje de la pila.

En el caso ideal, al no haber pérdidas, este trabajo eléctrico sería igual que la energía libre de Gibbs, por lo tanto,

$$?\bar{g}_f \;?\; ?2 \cdot F \cdot E \;?\quad E \;?\; \frac{?\,?\,\bar{g}_f}{2 \cdot F} \qquad \textbf{[3.3]}$$

Esta f.e.m. se denomina *tensión de circuito abierto* de una monocelda de la pila **[DOE02]**. En el caso de una pila polimérica funcionando a 80ºC, su valor es de:

$$E \;?\; \frac{?\,?\,\bar{g}_f}{2 \cdot F} \;?\; \frac{226.1 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} \;?\; 1.17V;$$

suponiendo que el hidrógeno y el oxígeno son de pureza 100% y que están en condiciones estándar de trabajo, es decir, presión de 100kPa y temperatura de 25ºC **[DOE02]**.

Para cuantificar los efectos de la presión y la temperatura en la ecuación del potencial de la pila [3.3], basta con sustituir con la ecuación [3.2], obteniendo:

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2 \cdot F} = \frac{-\Delta \bar{g}_f^{\,0}}{2 \cdot F} - \frac{RT}{2 \cdot F} \ln\left(\frac{a_{H2} \cdot a_{O2}^{1/2}}{a_{H2O}}\right) = E^0 - \frac{RT}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H2} \cdot P_{O2}^{1/2}}{P_{H2O}}\right) \qquad \textbf{[3.4]}$$

donde E^0 = potencial de Nernst y las presiones son presiones parciales.

3.1.2-. Balance energético:

El balance energético de una pila de combustible se reduce a estudiar los procesos de cesión y absorción de energía que ocurren en la misma. La entalpía de los reactivos que entran en la pila, más el calor neto generado por los procesos físicos y químicos dentro de la pila, más la salida de corriente DC y más el calor que se desprende al ambiente, debe igualar a la entalpía de los reactivos que salen de la pila.

$$H_{entrada} + Q_{neto\ generado} + U \cdot I_{DC} + Qa_{mbiente} = H_{salida} \qquad \textbf{[DOE02]}$$

Realizando este balance, se puede determinar la temperatura de operación de la pila, si se conocen la composición de los reactivos, la temperatura de alimentación de los gases, la potencia producida y el tanto por ciento en pérdida de calor.

3.1.3-. Eficiencia y voltaje:

Para definir la eficiencia de una pila de combustible, hay que darse cuenta de varios aspectos. En primer lugar, cabe destacar que no existe límite teórico para la eficiencia de una pila, como ocurre en los motores de combustión (límite de Carnot) o en los aerogeneradores (límite de Betz). Por lo tanto, teóricamente, se puede

suponer que si no hubiese irreversibilidades, la eficiencia de una pila es del 100%. Sin embargo, si hay que tener en cuenta esas irreversibilidades como se verá más adelante. En segundo lugar, hay que tener en cuenta que se podría definir la eficiencia como el cociente entre la energía eléctrica producida y el cambio de energía libre de Gibbs. Pero esta definición no establece un límite para la eficiencia, que sería siempre del 100% independientemente de las condiciones de operación.

Por lo tanto, como los combustibles que usan las pilas se suelen quemar, la definición más usual de la eficiencia es el cociente entre la energía eléctrica producida y el calor que se podría generar si se quemase ese combustible, concepto que se define como la *entalpía de formación* o *poder calorífico*. De esta manera, se consigue establecer un límite teórico **[HOOK03]**. La eficiencia máxima se producirá cuando toda la energía química utilizable (energía libre de Gibbs) sea igual a la energía eléctrica producida, es decir:

$$?_{max} \; ? \; \frac{?g_f}{?h_f} x100\% \qquad \textbf{[3.5]}$$

Se puede apreciar claramente, que la eficiencia se puede relacionar con la tensión de operación de la pila mediante la ecuación 3.3. En condiciones estándar, utilizando el poder calorífico superior y alimentando con hidrógeno, obtenemos una tensión de circuito abierto de E=1.48 V **[DICK03]**. Esta sería la tensión que se obtendría en un sistema de eficiencia 100%, por lo que la eficiencia real será:

$$? \; ? \; \frac{V_{operacion}}{1.48} x100\% \qquad \textbf{[3.6]}$$

Por lo tanto, se han definido dos maneras de obtener la eficiencia de la pila de combustible que serán de gran utilidad.

3.1.4-. Efecto de la presión y la concentración del gas:

Como se comentó anteriormente, la energía libre de Gibbs varía con la temperatura. Pero igualmente importante es su variación con la presión y la concentración. Como se sabe, la actividad de los gases ideales se define como:

$a = \frac{P}{P^0}$, donde P es la presión parcial del gas, y P^0 es la presión estándar.

Por lo tanto, en la reacción de formación del agua, la energía libre de Gibbs sufre la siguiente variación **[DICK03]**:

$$\Delta g_f = \Delta g_f^{\,0} + RT \ln\left(\frac{a_{H2} \cdot a_{O2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H2O}}\right) \qquad \textbf{[3.7]}$$

Si se sustituye esta ecuación, en la ecuación 3.3, se podrá apreciar el efecto que estos parámetros tienen en el voltaje. La ecuación queda:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H2} \cdot a_{O2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H2O}}\right) \qquad \textbf{[3.8]}$$

Esta ecuación se denomina **Ecuación de Nernst,** y nos da una idea de sobre que tensiones funcionará una pila a una temperatura y presión determinadas. Si además, se incluyen los coeficientes a, b y c que dependen de la masa molar y de la concentración de los gases, y que cumplen,

$P_{H2}=a \cdot P$; $P_{O2}=b \cdot P$; $P_{H2O}=c \cdot P$;

entonces, la ecuación de Nernst queda:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a \cdot b^{\frac{1}{2}}}{c} \cdot P\right) \qquad \textbf{[3.9]}$$

Esta ecuación da una idea de que el potencial que finalmente se puede obtener de una pila depende de muchísimos factores, que hay que tener en cuenta para su diseño.

3.2-. VOLTAJES DE FUNCIONAMIENTO (PÉRDIDAS):

Se puede decir que una parte de la energía disponible en la reacción electroquímica se invierte en que la propia reacción se lleve a cabo a la velocidad deseada, además de invertir otro poco para compensar las pérdidas óhmicas que se tienen entre los electrodos en la parte interna de la pila. El resultado será que se dispondrá de una tensión inferior a la tensión de circuito abierto. Las pérdidas de tensión se llaman *sobretensión* o *polarización* **[WEID87]**:

- ? Sobretensión de activación: se debe a la necesidad de impulsar o activar la reacción de transferencia de carga para que se desarrolle a una determinada velocidad.
- ? Sobretensión de concentración: se debe a que en la interfase del electrodo con el electrolito se experimenta una caída de concentración inducida por el transporte.
- ? Sobretensión debida a las pérdidas óhmicas dentro de la pila.

Sobretensión de activación:

La sobretensión de activación depende de la densidad de corriente. Cuando es mayor de 100 mV **[FOUL89]** puede aproximarse a una ecuación semiempírica denominada **ecuación de Tafel,**

$$?_a \; ? \frac{RT}{?nF} \ln ? \frac{j}{j^0} ? \qquad \textbf{[3.10]}$$

donde j es la densidad de corriente en la interfase, j^0 es la densidad de corriente en equilibrio, a un coeficiente de transferencia electrónica de la reacción que transcurre en la interfase, F la constante de Faraday, T la temperatura, R la constante de los gases y n el número de electrones puestos en juego en la reacción.

Sobretensión de concentración:

La ecuación de Nernst [3.9] nos daría el potencial E correspondiente a una especie reaccionante de concentración C en condiciones de equilibrio. Si el reactivo tiene una concentración media C_1 distinta de la concentración que tiene en la interfase, que se denominará C_i, entonces aplicando Nernst a ambas situaciones, se obtendrá una diferencia de potencial que es la sobretensión de concentración:

$$?_C \; ? \; \frac{RT}{nF} \ln ?\frac{C_1}{C_i}? \qquad \textbf{[3.11]}$$

Sobretensión debida a las pérdidas óhmicas:

Son debidas a la resistencia al flujo iónico en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones en los electrodos. La resistencia dominante es la del electrolito que se reduce haciendo lo más pequeña posible la separación entre los electrodos. La sobretensión total puede expresarse como:

$$?_{OHM} \; ? \; I \cdot R \qquad \textbf{[3.12]}$$

siendo R la resistencia total de la pila, incluyendo todas las resistencias individuales.

3.3-. ELECTRODOS Y SU ESTRUCTURA:

Sobre bs electrodos se dispersa el catalizador mediante diversas técnicas. En los primeros desarrollos de las pilas de combustible, la carga de catalizador era de 28 mg/cm^2, lo cual desorbitaba el precio de las mismas. En la actualidad, dicho valor se ha reducido hasta un 0,2 mg/cm^2 **[DICK03]**, lo cual hace esperanzador el futuro de estos dispositivos. A partir de este punto, se pueden seguir dos técnicas ampliamente utilizadas para la realización de los electrodos:

? Método de los electrodos separados: en primer lugar, se fija la mezcla de catalizador con base de carbono sobre un papel de carbón. Luego se suele añadir politetraflúoretileno (PTFE), ya que es hidrofóbico y así repele el agua a una superficie donde pueda evaporar. Por último, los electrodos se juntan con el electrolito que se vaya a utilizar y, mediante técnicas de imprimación se consigue realizar una monocelda (MEA).

? Construir el electrodo directamente sobre el electrolito: mediante esta técnica, el catalizador mezclado con PTFE se aplica sobre la membrana usando procesos especializados de imprimación. Después hay que aplicar una capa de difusión del gas, la cual permite que se produzca la difusión del gas sobre el catalizador. Además establece una conexión eléctrica entre el catalizador sobre la base de carbón y la placa bipolar. También desplaza el agua de la superficie del electrolito.

Existen numerosas técnicas diferentes para la realización de los electrodos, aunque todas tocan básicamente los mismos puntos.

3.4-. TRATAMIENTO DEL AGUA:

El nivel de agua en las pilas de combustible es un factor crítico. Como es sabido, la conductividad protónica de la membrana es proporcional al contenido en agua. Para que la membrana sea conductora debe haber un nivel mínimo de agua, pero no se puede aumentar la cantidad de agua demasiado, ya que existe peligro de inundar los electrodos, bloqueando los poros. Por lo tanto, hay que alcanzar un equilibrio en la cantidad de agua, de tal forma que no deje de ser conductora (por defecto) ni inunde los electrodos (por exceso).

El agua de las pilas se forma en el cátodo. El aire que entra al cátodo, a parte de proporcionar el oxígeno necesario para la reacción de formación del agua, secará cualquier exceso de la misma. Debido a que la membrana es tan fina, el agua se difundirá desde el cátodo hacia el ánodo, y por lo tanto, existirá un buen nivel de hidratación en todo el electrolito.

Sin embargo, existen diversas complicaciones en este proceso. En primer lugar, hay que tener en cuenta el *transporte electro-osmótico*, es decir, que durante el funcionamiento de la pila, los protones que atraviesan la membrana arrastran moléculas de agua consigo. Típicamente, se ha comprobado que por cada protón se arrastran entre 1 y 5 moléculas de agua **[FOUL89]**. Esto provoca que, a altas densidades de corriente, el ánodo pueda secarse, aunque el cátodo esté bien hidratado. Por otra parte, hay que tener en cuenta el efecto de secado del aire a alta temperatura. Se ha comprobado que a temperaturas superiores a 60 ºC, el aire secará a los electrodos más rápidamente de lo que se produce el agua en la pila. Una manera de solventar este problema es humidificando el aire, así como el hidrógeno, que entran a la pila. Otro problema con el agua es que su distribución en toda la pila no es

uniforme, es decir, que habrá unas partes que estén secas, sobre todo a la entrada de la pila, otras que estén con un nivel adecuado de humedad, y otras en las que exista demasiada agua.

Cuando se trate el tema de la reversibilidad de la pila, se volverá a insistir en todos estos puntos, ya que son críticos para alcanzar buenos rendimientos en la pila.

CAPÍTULO 4 - ELECTROLIZADORES DE MEMBRANA PROTÓNICA

Los electrolizadores de membrana polimérica se empezaron a desarrollar en los años 70, y se han utilizado en varias aplicaciones durante las últimas décadas, como por ejemplo, en aplicaciones militares y aeroespaciales, o también se han utilizado en submarinos para generar oxígeno para la respiración a bordo **[FOUL89]**. Recientemente, se han empezado a utilizar los electrolizadores en la industria, para generar el suministro de gas hidrógeno para su uso en distintos procesos de fabricación. Esto ha provocado que se reduzcan sus costes, debido a la fabricación en serie de sus componentes fundamentales. De esta manera, la electrólisis empieza a ser un método de generación de hidrógeno cada vez más rentable.

A continuación, se describirá la tecnología y el funcionamiento de estos dispositivos, de tal manera, que su estudio servirá para definir los parámetros necesarios para el estudio de la reversibilidad de la pila.

4.1-. ELECTRÓLISIS DEL AGUA:

Es uno de los procedimientos más limpios para obtener hidrógeno. Consiste en descomponer el agua en sus elementos constituyentes, el hidrógeno y el oxígeno. Para descomponer el agua es necesario invertir una cierta cantidad de energía, bien sea calorífica o eléctrica, en el caso de la electrólisis. Para su descomposición a 25ºC, el agua requiere una aportación de 285.83 MJ/kmol, que es su entalpía de formación, sin embargo, sólo será necesario aportar 237.19 MJ/kmol en forma de trabajo

eléctrico, ya que la diferencia la recibe el sistema en forma de calor **[STUC97]**. El dispositivo para llevar a cabo la electrólisis es una cuba electrolítica que consta esencialmente de dos electrodos, ánodo y cátodo, y un electrolito que facilita la migración de los iones.

Reacciones electroquímicas

Las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo son las siguientes:

Ánodo: $H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2e^-$;

Cátodo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$;

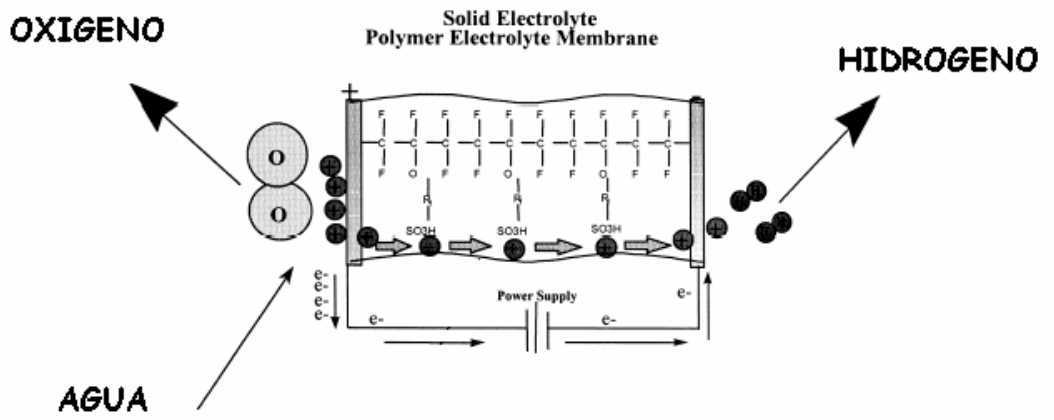


Figura 8. Electrólisis del agua

En esta figura, se puede apreciar como ocurre el proceso dentro de la cuba electrolítica. El agua se oxida en el ánodo, dando lugar a oxígeno, a protones y a electrones. Los protones pasan a través del electrolito, que en el caso de esta figura es una membrana polimérica, y los electrones circulan a través de un circuito externo, que es por donde se produce la alimentación de corriente continua. Cuando se encuentran en el cátodo, electrones y protones reaccionan de nuevo formando hidrógeno.

Requerimientos básicos para la reacción:

1/ D V_{celda}= Va-Vc > $E_{reversible}$

El voltaje de la celda, a su vez, depende fuertemente de la temperatura, pero también de la corriente que se está produciendo durante la electrólisis. Una posible expresión de la caída de tensión en función de la densidad de corriente, es la siguiente **[STUC97]**:

$$? V_{celda} ? E_{rev} ? I \cdot (R_{anodo} ? R_{catodo} ? R_{membrana}) ? b_c \cdot \log ? \frac{j}{j^o{}_c} ? ? b_a \cdot \log ? \frac{j}{j^o{}_a} ?$$

EL voltaje reversible, $E_{reversible}$ es el valor mínimo que hay que aplicar al electrolizador para poder realizar la electrólisis, es decir, es el límite inferior de voltaje.

En la siguiente figura, se puede apreciar la aportación de cada término a la expresión del voltaje de la celda. Vemos que las aportaciones de las resistencias óhmicas son lineales y las aportaciones por la difusión, tanto en ánodo como en cátodo, son logarítmicas. Además, se puede apreciar que la aportación del ánodo, donde se produce la oxidación, es mucho mayor que en el cátodo.

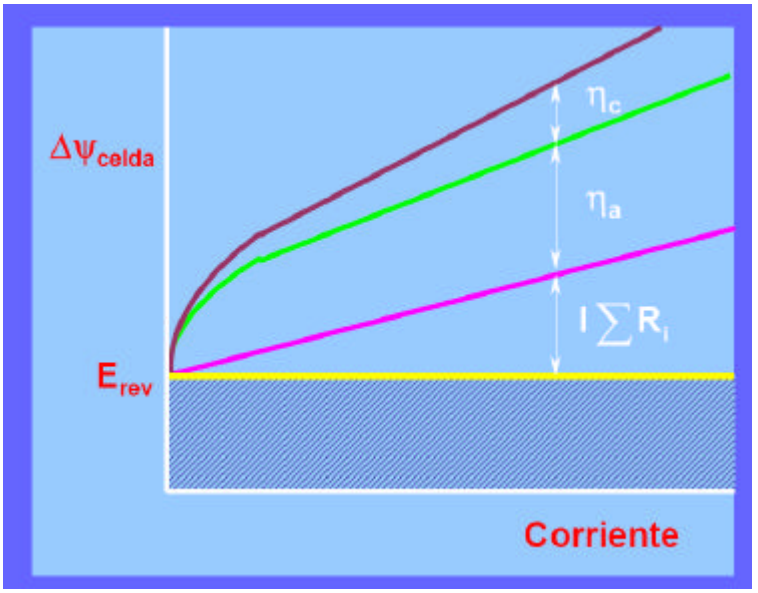


Figura 9. Gráfica V_{celda} - Corriente

2/ Capacidad para absorber y disipar calor

El potencial termoneutral se define como el potencial de la celda, cuando el calor que se produce en la misma es nulo. Si el voltaje aplicado sobre la celda es menor que el termoneutral, entonces la reacción de electrólisis es endotérmica y se produce adecuadamente. Sin embargo, si el voltaje es mayor, entonces la reacción que se produce es exotérmica, y existe una pérdida de calor. Por lo tanto, el potencial termoneutral, es un límite superior para la electrólisis, que no se debe superar.

Además, termodinámicamente, el trabajo eléctrico realizado por la fuente de energía externa es igual a la variación de energía libre de Gibbs, por lo que la expresión del voltaje aplicada a la celda queda:

$$w_{elec} = -Dg = n \cdot F \cdot DV_{celda} \Leftrightarrow ? V_{celda} ? \frac{w_{elec}}{n \cdot F} ? \frac{? ? g}{n \cdot F}$$

Por lo tanto, teniendo en cuenta condiciones estándar, el mínimo potencial ideal será según esta expresión, DV_{celda} = 1.23 V. Aunque debido a las pérdidas el potencial será ligeramente mayor.

Esta idea, se puede apreciar con claridad en la siguiente figura, donde se representa el potencial aplicado sobre una celda de un electrolizador en función de la temperatura. Se aprecia claramente, como se define la zona óptima de funcionamiento, en azul, y las zonas donde no se produce la electrólisis, zona verde, y donde se produce pérdida de calor, zona rosa:

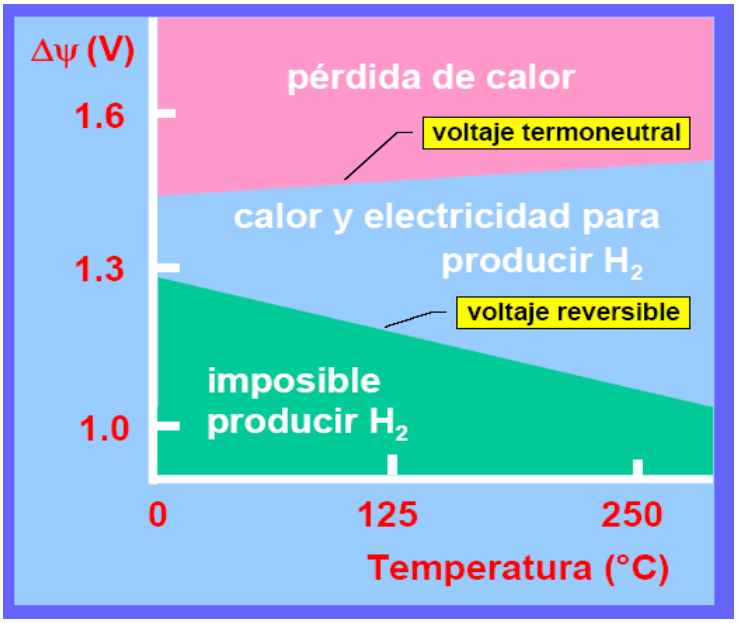


Figura 10. V_{celda} - Temperatura

3/ Evitar el contacto entre H_2 - O_2, pero permitiendo el flujo de carga.

Eficiencia energética de la electrólisis:

Siguiendo el estudio termodinámico que hicimos con las pilas de combustible, la eficiencia energética será la razón entre el poder calorífico obtenido y la energía consumida en su obtención **[OCHO96]**:

$$? \; ? \; \frac{?G}{?H} \; ? \; \frac{?V_{termoneutral}}{?V_{celda}} \; ? \; \frac{h_{c,H_2}}{e_c}$$

El proceso de electrólisis tiene una eficiencia energética entre el 50 y el 90%, dependiendo del tipo de electrolizador.

4.2.-. PARÁMETROS SIGNIFICATIVOS DEL ELECTROLIZADOR:

En primer lugar, definiremos los elementos fundamentales que caracterizan a estos electrolizadores, y después estudiaremos los distintos parámetros de funcionamiento que nos servirán, más adelante, para caracterizar a la pila de combustible funcionando en modo reversible.

Cabe destacar que estos electrolizadores tienen una vida útil de más de 100.000 horas, y que operan a densidades de corriente mucho mayores (~1 ó 2 A/cm^2) que los electrolizadores alcalinos, con eficiencias entre un 50-90% **[OCHO96]**. Además, al utilizar un electrolito sólido, estos dispositivos evitan el problema de la recirculación que tienen los electrolitos líquidos, y también tienen la habilidad intrínseca de adaptarse a variaciones en el voltaje de entrada.

Elementos principales de la celda de electrólisis:

· Membrana semipermeable.

· Electrodos.

Membrana semipermeable

La separación entre la región catódica y anódica se hará con una membrana sólida polimérica de intercambio protónico. En la gran mayoría de electrolizadores comerciales que existen en la actualidad, el material que se utiliza es el **Nafion**. Es muy resistente al poder oxidante del oxígeno. Es un copolímero basado en una estructura de politetraflúoroetileno (PTFE). Contiene pequeñas proporciones de grupos funcionales sulfúricos y carboxílicos. Su estructura química se puede apreciar en la siguiente figura. En ella, podemos ver que según el tipo de residuo "Y", se definen varios polímeros.

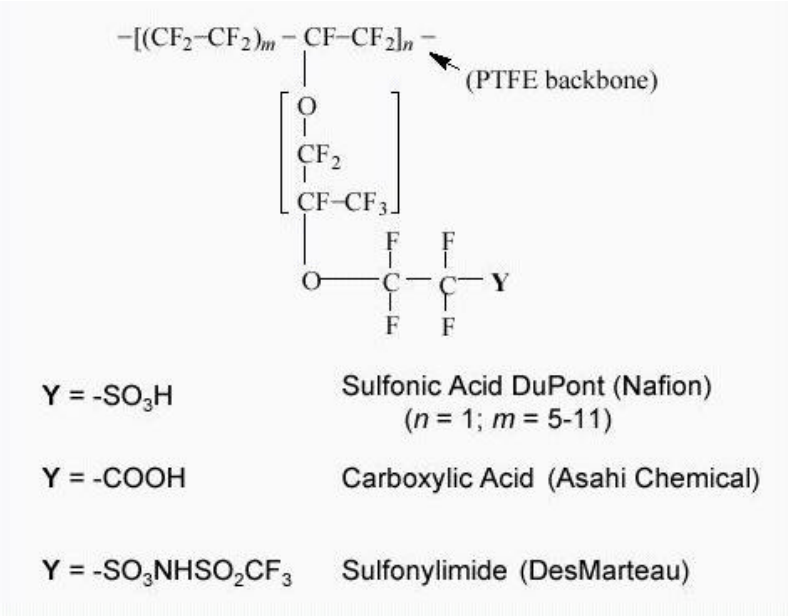


Figura 11. Estructura química de membranas poliméricas.

Estas membranas cuando están hidratadas, permiten la transferencia de protones con baja resistencia (poros de 1-7 nm) **[STUC97]**. La conductividad de protones depende del estado de hidratación del Nafion (es decir, número de moléculas de H_2O por grupo HSO_3^-). El número de moléculas de agua para conducir un protón se encuentra entre 2 a 5 en cada grupo sulfónico, en su paso a través de la membrana.

La siguiente figura nos da una idea del tamaño y la disposición del nafion y los grupos funcionales sulfónicos y carboxílicos.

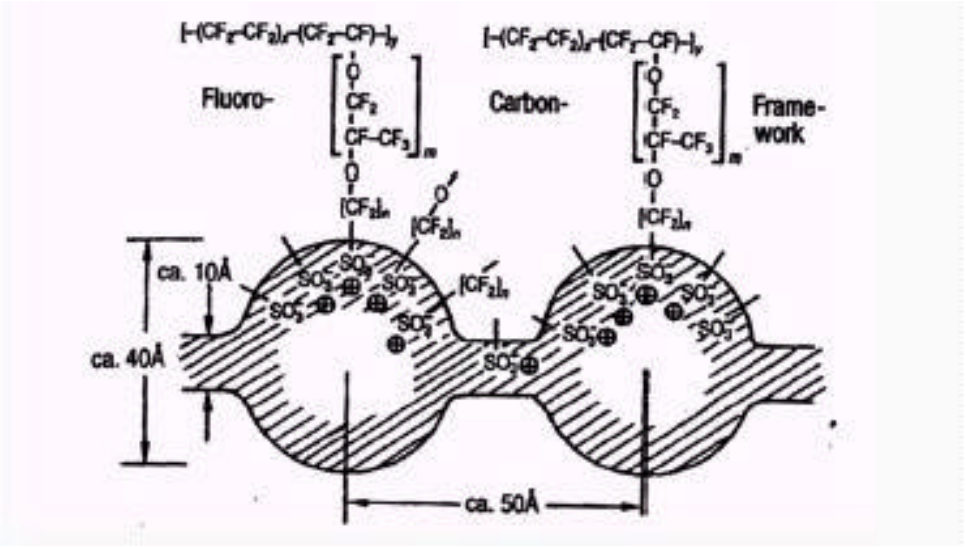


Figura 12. Tamaño y disposición del Nafion

El nafion es un catalizador muy ácido. Los grupos sulfónicos funcionan como donadores de protones debido al efecto estabilizador de la enorme matriz polimérica unido al grupo ácido. Estos grupos absorben rápidamente el agua y las interconexiones entre los grupos llevan a una rápida transferencia del agua dentro del nafion **[IVAN00]**.

Electrodos

Los electrodos de los electrolizadores PEM suelen ser de grafito, porosos y con una fina capa de catalizador (normalmente platino), que se utiliza para acelerar la reacción y alcanzar las eficiencias adecuadas.

Los factores que marcan la elección de los electrodos son:

· Elevada superficie específica.

· Capacidad electrocatalítica

· Estabilidad química y mecánica

· Mínima resistencia eléctrica

La actividad electrocatalítica intrínseca (A.E.I.) es la relación entre la corriente y el área de electrodo evaluada en ausencia de limitaciones originadas en procesos de transferencia de masa y/o distribución de corriente. Este valor, es natural del tipo de material, pero no de su funcionamiento. Para ver el efecto del material durante el funcionamiento se establece otro coeficiente, denominado actividad electrocatalítica real (A.E.R.), debiéndose cumplir que la actividad electrocatalítica real, evaluada en condiciones de operación del electrodo, debe ser menor que la intrínseca:

AEI >AE real

Esto se puede apreciar en las siguientes figuras, donde vemos en primer lugar, como se define la AEI, según la naturaleza del material y luego, como varía en el funcionamiento real.

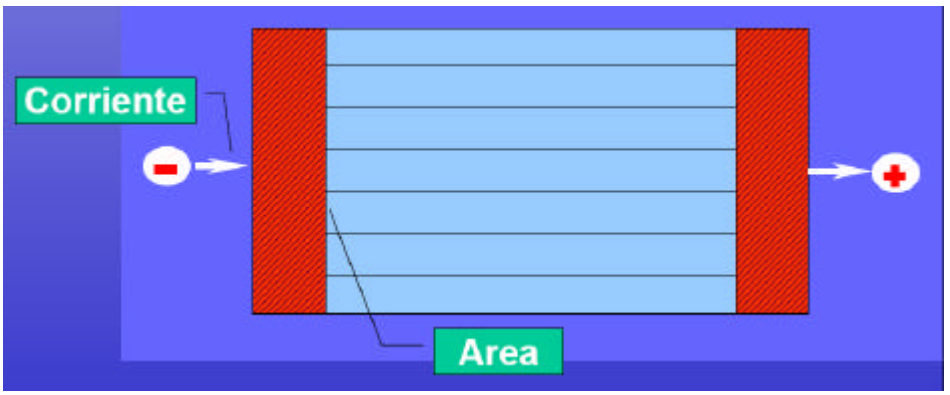


Figura. Actividad electrocatalítica intrínseca

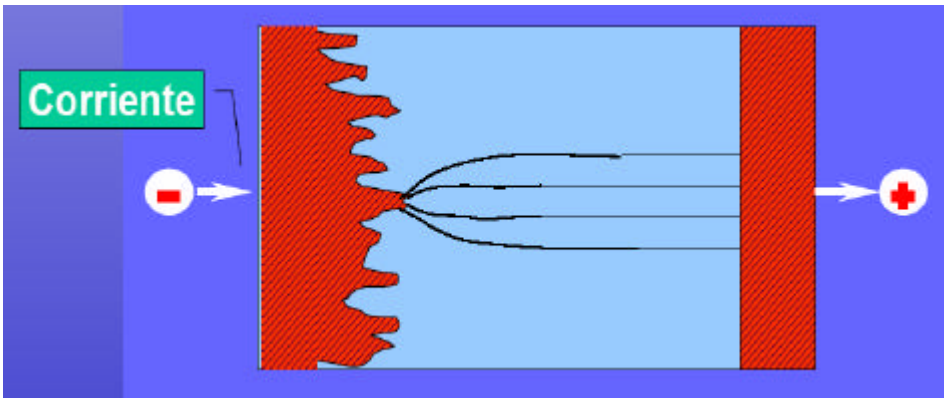


Figura. Actividad electrocatalítica real

Los materiales típicos que se usan para los electrodos son:

Cátodo: níquel , níquel-sulfuro, Ni-Zn, Ni-Al ó platino disperso.[ref]

Ánodo: RuO_2, IrO_2, espinelas, perovskitas ó platino disperso.

Parámetros fundamentales de un electrolizador:

A continuación se presenta una lista con los parámetros típicos que caracterizan a un electrolizador:

- ? Potencia.
- ? Presión de los gases.
- ? Temperatura de operación (típicamente 70-80ºC).
- ? Eficiencia energética (típicamente 80-90%).
- ? Caudal de los gases.
- ? Concentración/pureza de los gases obtenidos.
- ? Nivel de tensión.
- ? Corriente admisible.

? Material del catalizador.

? Área de electrodos.

? Consumo (típicamente 4 kWh / Nm3 H_2).

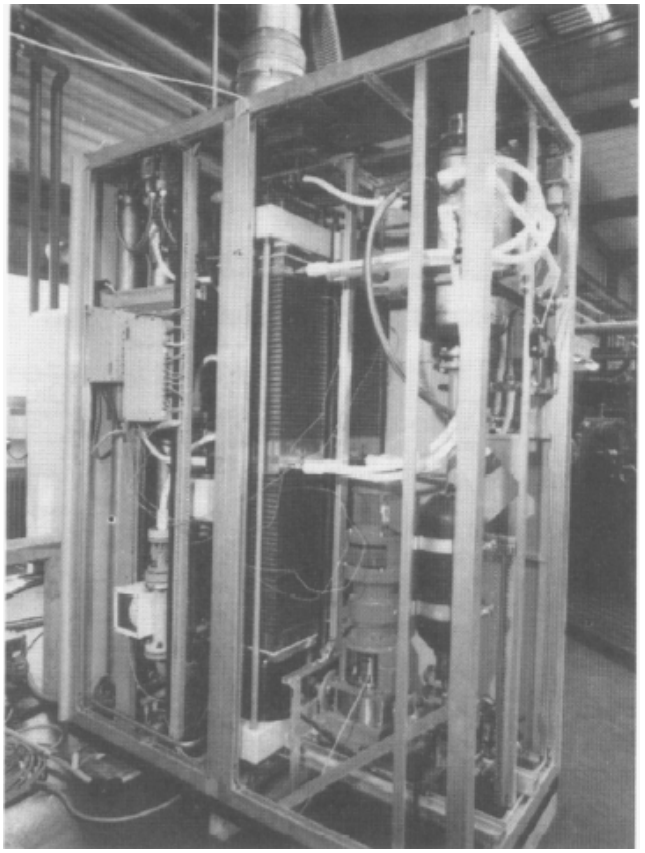


Figura 13. Fotografía de un electrolizador PEM real

CAPÍTULO 5 - FUNCIONAMIENTO DE LA PILA PEM EN MODO REVERSIBLE

Las pilas de combustible se están convirtiendo en un medio razonable para la generación de electricidad distribuida debido, en gran parte, a su gran eficiencia en la conversión del combustible. En los sistemas de almacenamiento de energía basados en pilas de combustible, la pila se combina con un electrolizador para conformar un sistema denominado "Pila de combustible regenerativa" **[SMIT99]** (Regenerative Fuel Cell - RFC), en los que, mediante una fuente de energía eléctrica externa, se alimenta al electrolizador, se almacena el H_2 y el O_2 generados, y cuando exista demanda, estos gases alimentan a una pila de combustible que vuelve a generar electricidad. Este esquema se puede apreciar en la siguiente figura:

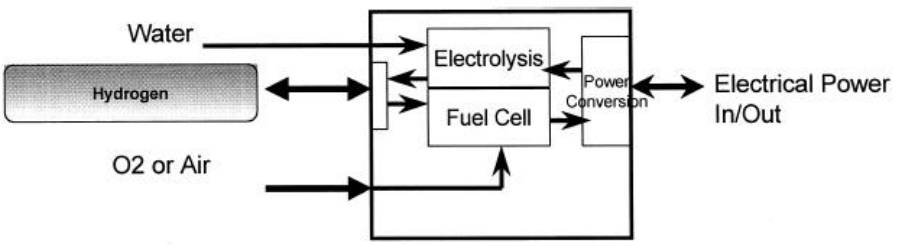


Figura 14. Esquema de una pila RFC.

La clave para la efectividad de estos sistemas es la capacidad de poder separar la función de almacenamiento de energía de la función de generación de energía, pudiendo optimizar cada función por separado. Sin embargo, el alto coste de los electrolizadores, así como de las pilas, hacen que estos sistemas no hayan proliferado en el mercado.

Debido a esto, aparece la figura de la pila regenerativa unificada **[BASU04]** (Unitized Regenerative Fuel Cell - URFC), que es el objeto de estudio de este proyecto. En dicha pila, el electrolizador y la pila de combustible conforman un único dispositivo, es decir, se trata de una pila de combustible que puede funcionar como electrolizador y como pila de combustible. Es un sistema más simple y más compacto que el RFC, sin embargo, presenta varios problemas, ya que hay que dimensionar el dispositivo para que se produzcan ambas reacciones con rendimientos razonables.

5.1 -. REVERSIBILIDAD DEL PROCESO:

Antecedentes

Diversos estudios experimentales están investigando en la manera de hacer que el funcionamiento y el rendimiento de la pila regenerativa unificada (URFC) sea el óptimo. La clave para este desarrollo tecnológico es la elaboración de catalizadores y electrodos bifuncionales, así como el tratamiento del agua en la pila, aspectos que deben optimizar el funcionamiento del dispositivo en ambos modos. A continuación, voy a describir los avances que se están logrando en investigaciones en este sentido:

· Tratamiento del agua:

Como ya hemos visto en apartados anteriores, en modo de pila los productos son calor, agua y electricidad (DC), cuando alimentamos con hidrógeno. En el modo de funcionamiento reversible, se debe alimentar a la pila con agua cuando funcione como electrolizador para que pueda descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno, mientras que se debe extraer el agua sobrante en modo de pila, para evitar inundarla.

Sin embargo, no se puede extraer completamente el agua, ya que se debe mantener un cierto nivel de humedad, para que la membrana no pierda conductividad protónica. Por lo tanto, hay que alcanzar un compromiso en el nivel de humedad de la pila, de tal forma, que sea el óptimo en ambos sentidos **[ZEHN04]**.

Como ya sabemos, la cantidad de agua producida, cuando el dispositivo funciona como pila es proporcional a la corriente, según la expresión, $n_{H2O} = I / 2 \cdot F$. Dependiendo del estado de hidratación de la membrana, la migración de protones está asociada con un arrastre de moléculas de agua del ánodo al cátodo. Este proceso se denomina transporte electro-osmótico. Junto con la producción electroquímica del agua, resulta en una acumulación de moléculas de agua en el cátodo, como se puede apreciar en la siguiente figura:

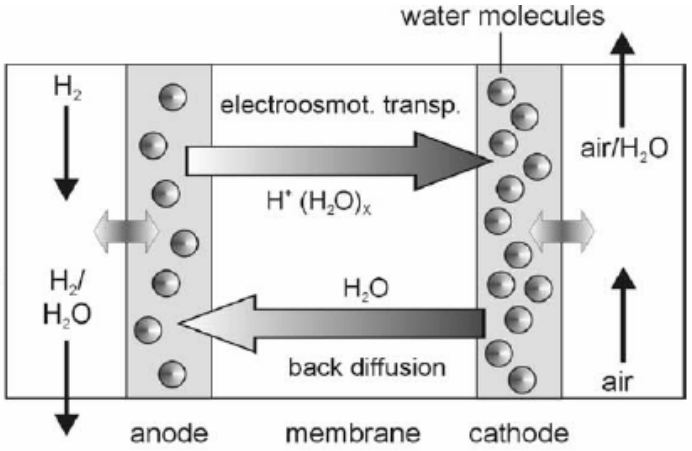


Figura 15. Comportamiento del agua en la membrana

Por lo tanto, se establece un gradiente de concentración de agua entre el ánodo y el cátodo y, por difusión, las moléculas de agua retornan al ánodo. Este gradiente de concentración depende fuertemente del espesor de la membrana, del contenido de agua de la membrana y de la humedad de los gases reactivos, que a su vez depende de la temperatura y presión en los canales de la pila.

De hecho, se están desarrollando modelos matemáticos de la pila **[XIAO97]** que tienen en cuenta todos estos factores, de tal forma que introduciendo datos geométricos y de materiales de la pila, se puede obtener una buena aproximación del comportamiento y del rendimiento de la misma.

Electrodos reversibles o bifuncionales

Los materiales de los electrodos deben ser inertes, por lo que no se consumen durante el funcionamiento de la pila, aunque si deben tener propiedades catalizadoras de la reacción en ambos sentidos. Para poder realizar estos electrodos es necesario optimizar el catalizador en las funciones de carga y descarga por separado. Debido a que la mayoría de la corriente tiende a generarse en la superficie frontal de la capa de catalizador del electrodo, el espesor de la misma debe reducirse al máximo y debe adherirse fuertemente al electrodo.

Un electrodo con una estructura de doble capa de catalizador tiene un grosor demasiado grande, por lo que inhibe el transporte de masa y aumenta las pérdidas óhmicas. Por lo tanto, es deseable una fina capa de catalizador sobre el electrodo, como se ha desarrollado en algunos estudios experimentales **[ZHIG99]**, lo cual reduciría la cantidad de catalizador que hay que usar en cada electrodo y minimizaría las pérdidas por transporte de masa y óhmicas. Además se ha demostrado experimentalmente **[ZHIG99]** que con una fina capa de catalizador, con un espesor entre 3 y 5 mm se consigue una muy buena adhesión del electrodo a la membrana. Gracias, principalmente, a que en el desarrollo y fabricación de la capa catalítica se introduce solución de nafion (al menos un 20%).

Otra línea de investigación **[HANK03]** de gran relevancia es la que utiliza la deposición del catalizador (Pt) directamente sobre la membrana de nafión, la cual se impregna previamente con polipirroles, que son polímeros conductores electrónicos. De esta forma, se consigue reducir la carga de catalizador necesaria por cm^2, lo cual abarata el dispositivo, y se consigue una adhesión mejorada del catalizador sobre la membrana.

También se está investigando **[TAKA03]** sustituir los electrodos de carbono, por electrodos de titanio bañados en teflón (PTFE), lo cual mejora la difusión del gas.

Como vemos, existen numerosas investigaciones en este aspecto, ya que es crítico para optimizar el funcionamiento. En este proyecto, no profundizaremos en la estructura de los electrodos, y tampoco en los materiales para fabricar los electrodos bifuncionales. Por lo tanto, nos limitaremos a utilizar electrodos convencionales de carbono, como explicaremos más adelante.

Catalizador no debe afectar la dirección de la reacción

El catalizador también debe ser bifuncional, es decir, debe acelerar tanto la reacción de electrólisis en funcionamiento como electrolizador como la reacción de formación del agua en modo generador de pila de combustible.

El catalizador convencional es el platino (Pt). Sin embargo, varias investigaciones **[ZHIG99, HANK03, TAKA03]** están probando con otros materiales, tales como el óxido de iridio, el platino negro, rutenio u óxido de rutenio. Además, se ha llegado a la conclusión de que el electrodo crítico es el del oxígeno, por lo que se está investigando **[ZHIG99]** en usar distintos catalizadores en cada electrodo.

Debido a que estos materiales son difíciles de obtener y caros, en nuestros ensayos sólo utilizaremos platino.

Curvas de polarización:

Estas curvas detallan la relación entre la densidad de corriente (J) y el voltaje de celda (V) para el funcionamiento como generador y para el funcionamiento en modo electrolizador. Basándose en estas curvas, numerosas investigaciones están intentando realizar modelos electromecánicos del funcionamiento de la pila de combustible **[BUSQ04]**.

En la siguiente figura podemos apreciar la curva de polarización para el funcionamiento en modo generador.

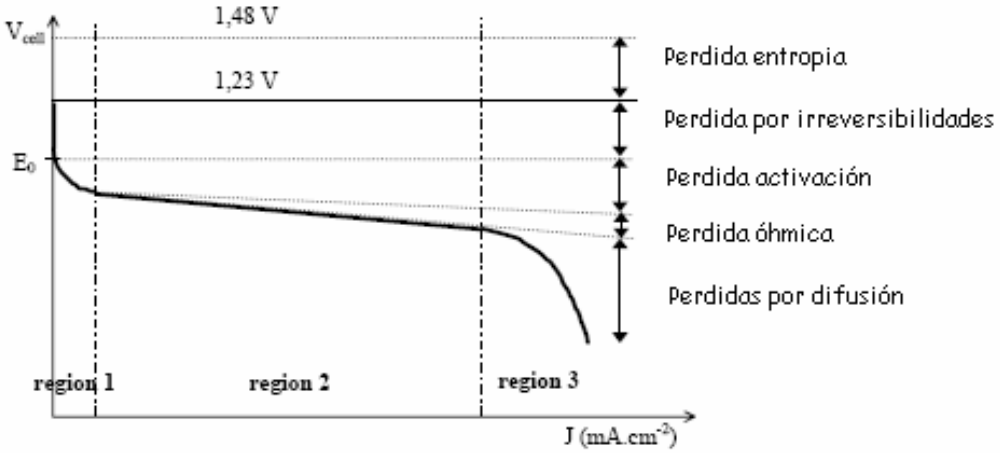


Figura 16. Curva de polarización característica

Despreciando las pérdidas de entropía y las debidas a las irreversibilidades, podemos distinguir claramente tres zonas:

- En la primera, el voltaje de la pila decrece debido a la reacción electroquímica de activación, principalmente, en el electrodo del oxígeno.

- En la segunda, la curva es lineal, lo cual nos induce a pensar en pérdidas resistivas (óhmicas).
- Por último, en la tercera región, el voltaje decrece debido a las pérdidas por difusión.

En el modo de electrólisis, el dispositivo tiene un comportamiento simétrico, es decir, a medida que aumenta la densidad de corriente el voltaje es mayor. Esto se puede apreciar en la siguiente figura:

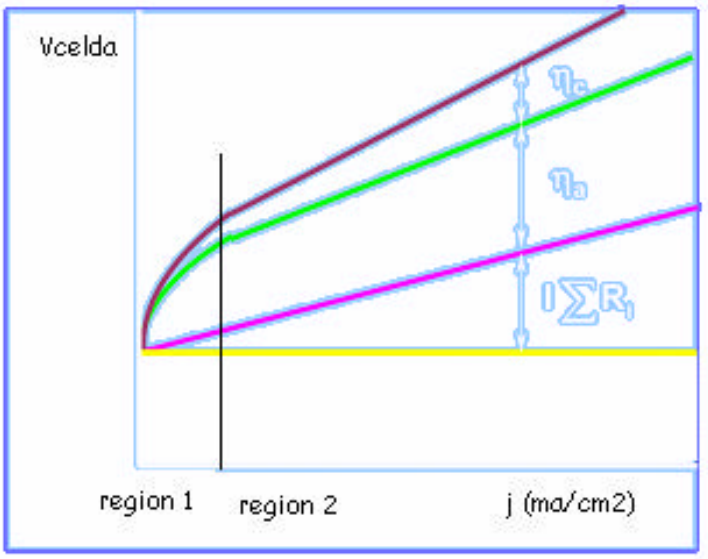


Figura 17. Curva de polarización en modo electrolizador

Como vemos, la curva de polarización en modo electrolizador es aproximadamente simétrica a la curva en modo generador. Lógicamente alcanzaremos voltajes más elevados. La electrólisis de una monocelda suele utiliar entre 1,2V y 2 V.

5.2 -. PARÁMETROS SIGNIFICATIVOS:

A continuación, se presenta a modo de resumen, una lista con los parámetros más relevantes para analizar la reversibilidad en las pilas:

- ? Tiempo de almacenamiento, es decir, el intervalo de tiempo que está funcionando la pila en modo reversible o como electrolizador.
- ? Velocidad de carga y descarga, es decir, la rapidez con la que se produce la electrólisis y la descarga de la pila, en funcionamiento normal, relacionada con las intensidades eléctricas en cada uno de los procesos.
- ? Rendimiento energético en recuperación que es un rendimiento que se definirá más adelante, y que servirá para dar una idea de cuánto energía, de la que se ha inyectado en la pila, se puede recuperar de nuevo para su uso.
- ? Tipo de membrana y carga del catalizador.
- ? Estructura y topología de los canales.
- ? Nivel de humedad de la membrana y de los gases entrantes (idealmente un 81% de humedad).

CAPÍTULO 6 - ENSAYOS SOBRE LA REVERSIBILIDAD DE LA PILA:

Como se ha visto en el apartado anterior, el funcionamiento de la pila de combustible en modo reversible está todavía en fase experimental. Por lo tanto, se realizarán varios ensayos con una monocelda convencional para determinar sobre que rendimiento conjunto funciona el dispositivo en modo generador y electrolizador. Para ello, se utilizará el siguiente esquema:

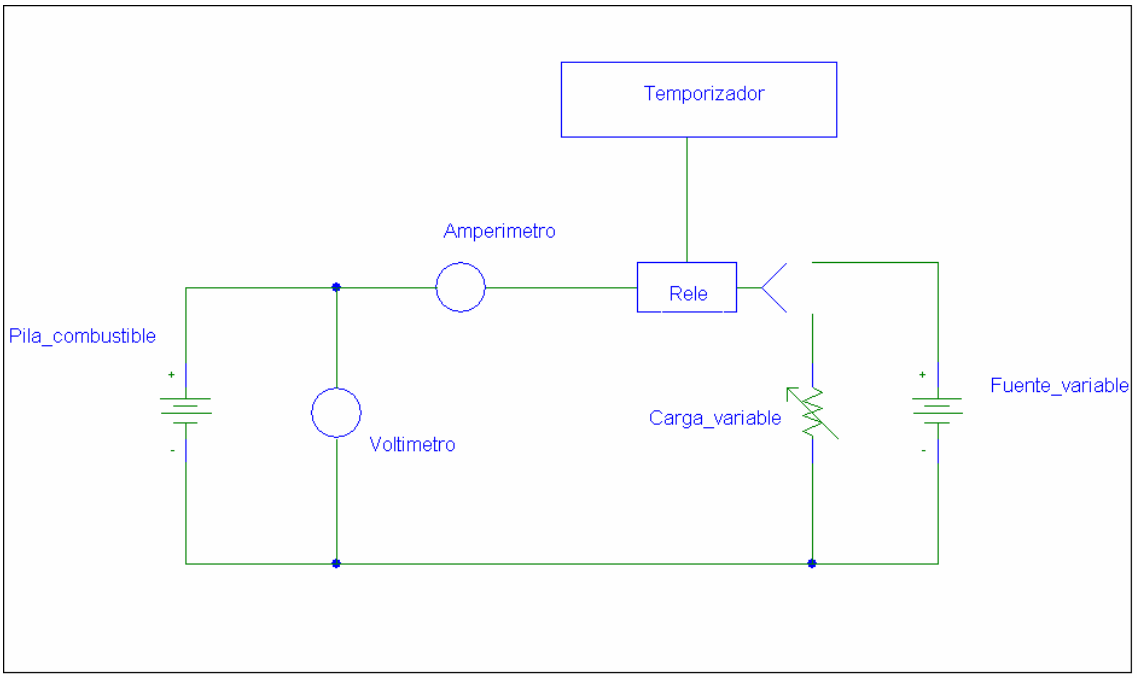


Figura 18. Esquema del ensayo que se realizó sobre la pila.

Los parámetros que vamos a controlar en el ensayo son:

? Tiempo en modo electrolizador y en modo generador, controlados electrónicamente mediante un temporizador.

? Tensión de la fuente en modo electrolizador.

? Presión de trabajo de los gases que alimentan a la pila.

? Intensidad de carga / descarga.

De esta manera, se podrá obtener el rendimiento regenerativo, y establecer algunas ideas generales sobre la viabilidad de la reversibilidad en una pila convencional, así como del papel de la presión de los gases en el rendimiento del dispositivo.

6.1-. COMPONENTES DEL ENSAYO:

6.1.1 -. Monocelda (MEA):

El componente principal del ensayo es, obviamente, la pila de combustible. En nuestro caso, ensayaremos una monocelda, que es el conjunto de dos electrodos de carbono poroso, la membrana y las dos placas de cierre de acero. En la figura se puede apreciar la pila que hemos ensayado. Sus características principales son:

Carga de catalizador: 1mg/cm^2 Pt en cada electrodo??

Área de los electrodos: A= 5 cm^2

Membrana: ensayaremos con Nafion 112 comercial.

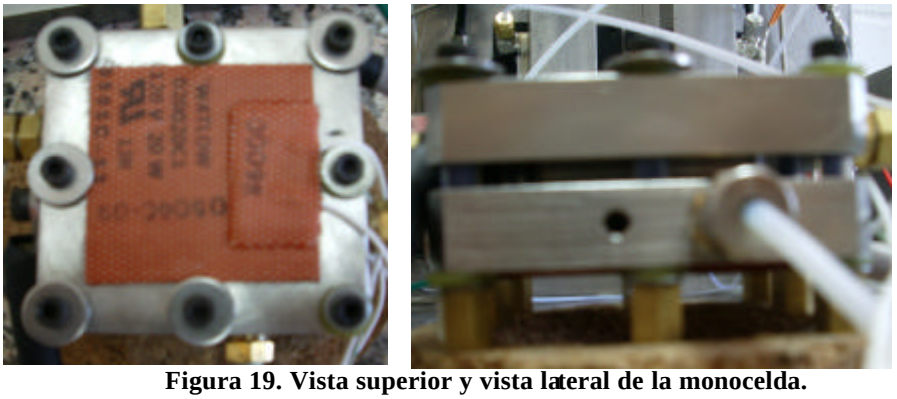


Figura 19. Vista superior y vista lateral de la monocelda.

La alimentación de gases a la monocelda se realiza a través de una estación de control de la pila, que nos permite controlar caudal, temperatura y presión de los gases que entran y que salen de la pila. Dicha estación se describe a continuación.

6.1.2 -. Estación de control de la pila:

La función principal de este elemento de ensayo es permitirnos controlar la presión, el caudal de los gases de alimentación de la pila y la temperatura de la misma. Los elementos de la estación son:

- Alimentación externa de gases O_2 y H_2.
- Depósitos de secado.
- Humectadores.
- Válvulas, termopares y manómetros.

En la siguiente figura se puede apreciar un esquema de la estación de control. En este esquema podemos ver el camino que siguen los gases que alimentan a la pila, desde su entrada desde la red externa, pasando por los humectadores, la pila y los depósitos, hasta su salida a la misma red.

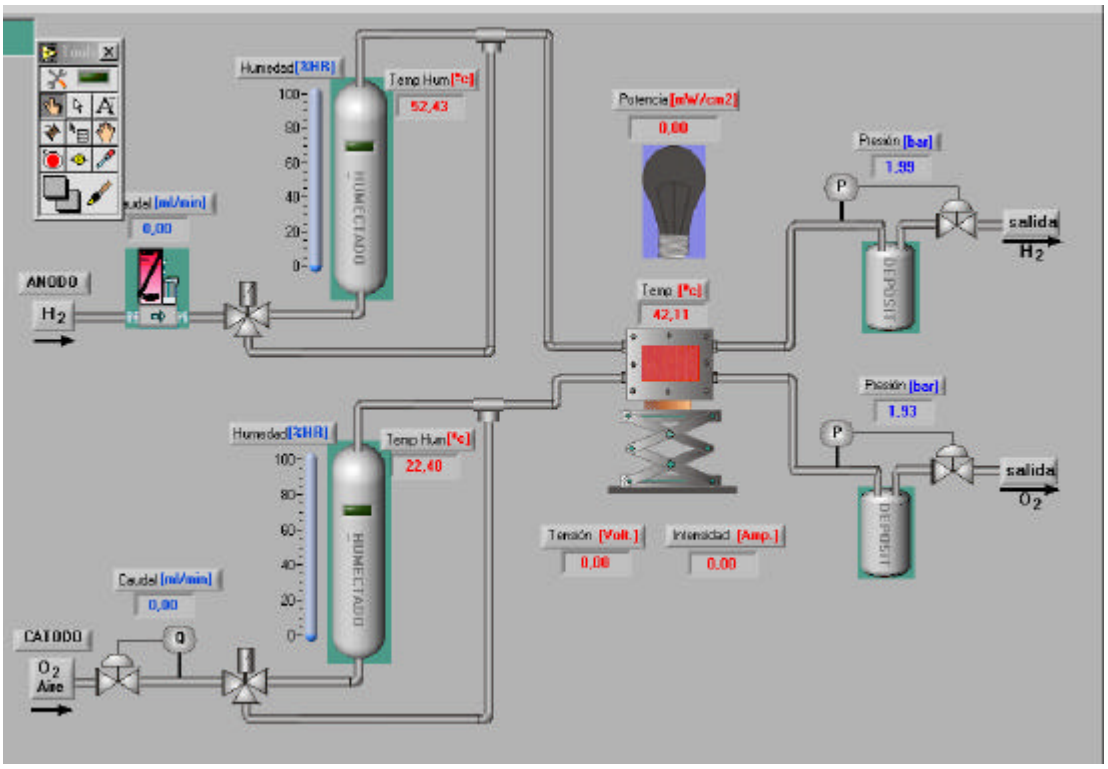


Figura 20. Esquema de la estación de control de pilas

En la siguiente figura, podemos apreciar una fotografía de la estación de control con todos sus elementos:

Figura 21. Fotografía de la estación de control de pilas

El control se realiza a través de un programa desarrollado en *LabView* por el laboratorio de Pilas de Combustible del IAI-CSIC. Dicho programa permite fijar, entre otros parámetros, una consigna de presión y/o de caudal para los gases mediante sencillas ventanas de control, como las que se pueden apreciar en las siguientes figuras:

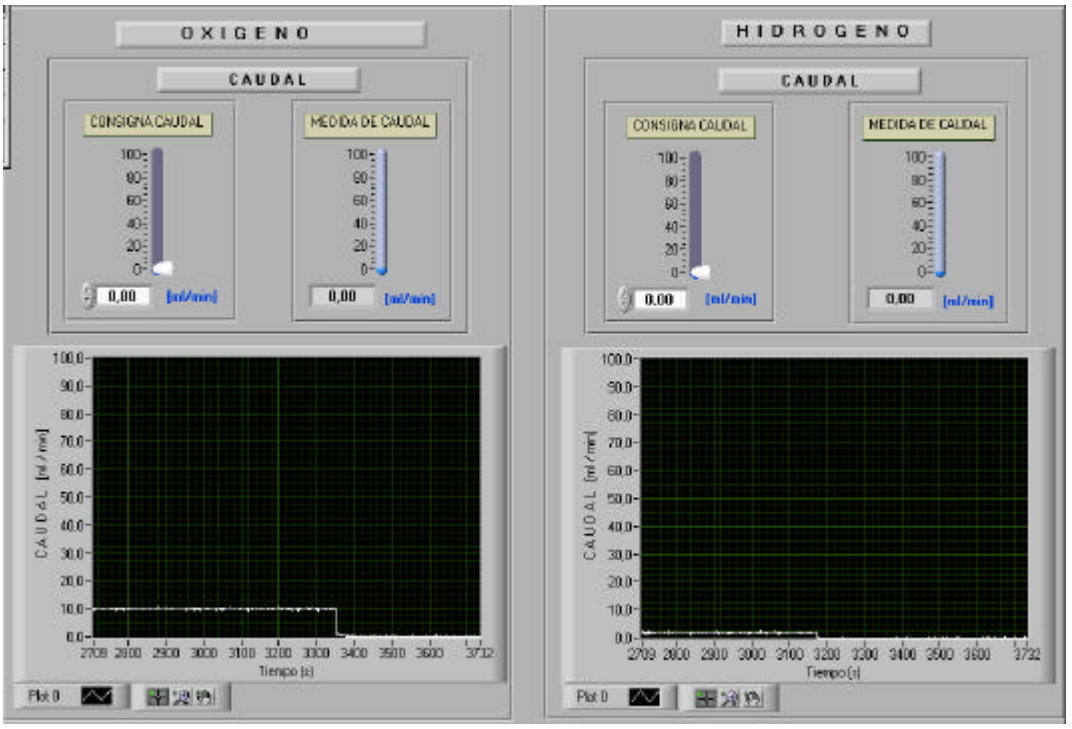


Figura 22. Control de caudal de O2 y H2 a la estación.

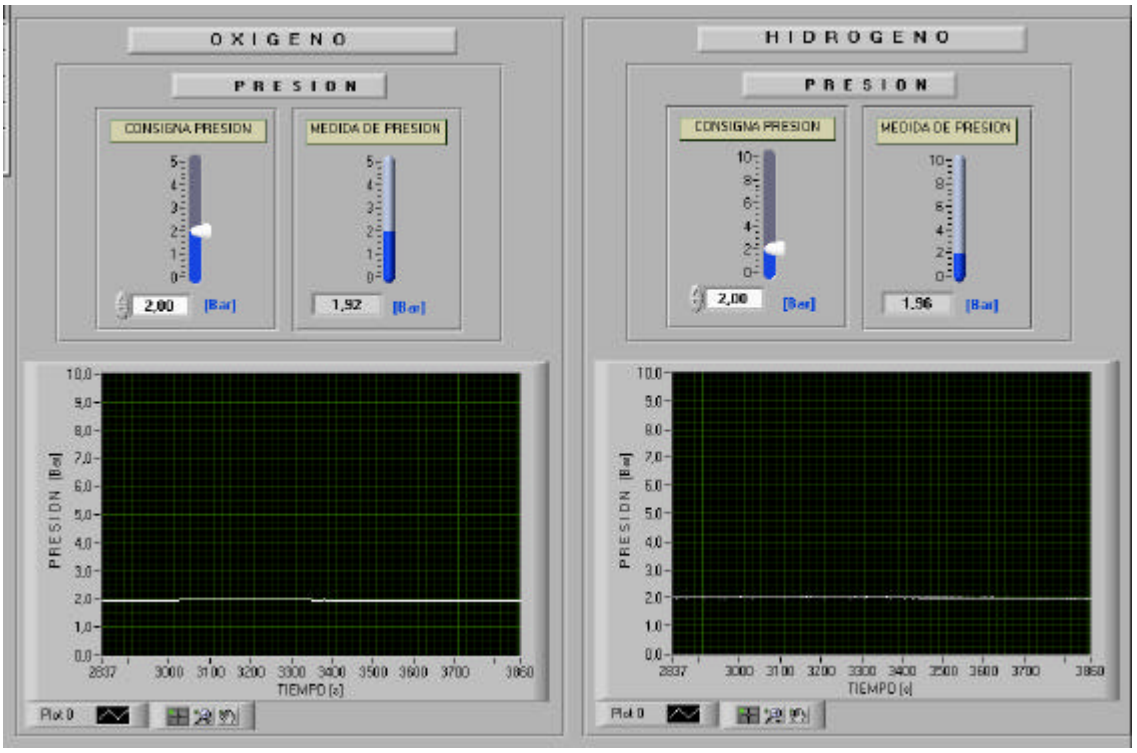


Figura 23. Control de presión de O_2 y H_2 a la estación.

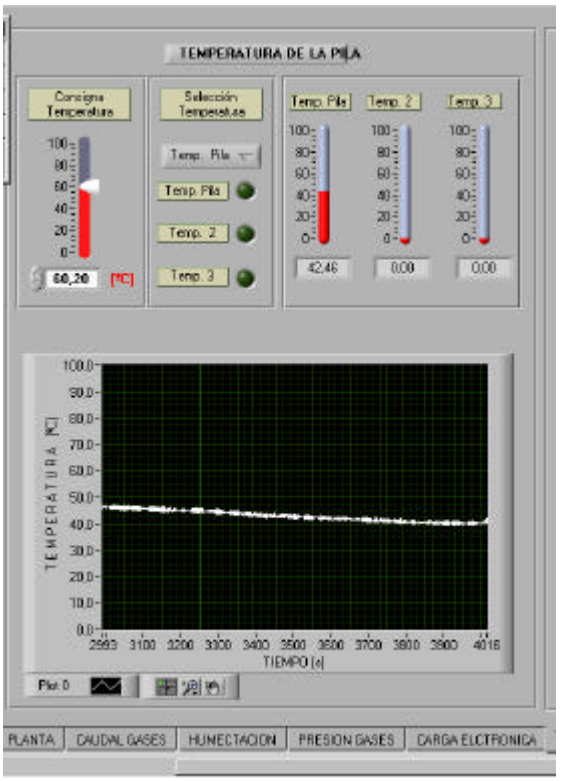


Figura 24. Control de temperatura de la pila.

Una vez fijada la consigna, la medida se va representando a lo largo del tiempo, con lo cual el control se hace bastante sencillo e intuitivo.

6.1.3 -. Sensor de corriente de efecto Hall:

Para medir la corriente que circulará por el circuito de la figura 25, necesitamos un sensor que mida corrientes muy pequeñas, del orden de 100mA. Además, el sensor debe ser capaz de medir en ambos sentidos, es decir, debe poder medir corrientes positivas y negativas. Por lo tanto, el sensor que mejor se ajusta a nuestros requerimientos es un sensor de efecto Hall. Como limite superior de densidad de corriente tomamos 1A/cm^2 en la pila, como el área son 5 cm^2, tendremos entonces 5 A como máximo. Por lo tanto, utilizaremos el sensor LTS15-NP (configuración en triple vuelta) **[LEM]**, el cual tiene una precisión del 0.7%· (5A) = 35 mA, lo cual nos es suficiente. Este sensor genera una tensión para cada corriente, la cual amplificamos mediante una etapa de amplificación. La ganancia del sensor junto con la etapa de amplificación es A=5? , y luego la llevamos a la tarjeta de adquisición de datos, donde la señal es tratada por el programa de Labview.

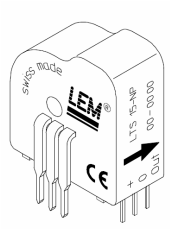


Figura 25. Sensor corriente LTS15 - NP

Etapa de amplificación:

La etapa de amplificación se realizó mediante el chip LM324N **[PHIL95]**, una resistencia y dos potenciómetros, que sirven para ajustar la ganancia y el cero de corriente. La tensión de alimentación de dicho circuito es de 25 V.

6.1.4 -. Señal de tensión en bornes de la pila:

La tensión en bornes de la pila se conectará directamente a la tarjeta de adquisición de datos, donde será registrada y representada, sin necesidad de ningún sensor, ya que la tarjeta soporta entradas analógicas de hasta ±10 V, lo cual es suficiente para nuestra pila.

6.1.5 -. Tarjeta de adquisición de datos y software Labview 6.1:

La tarjeta de adquisición de datos que hemos usado en este ensayo es la PCLab PCI - 1711. Dicha tarjeta permite numerosas entradas de tensión analógicas. Nosotros usaremos 3 entradas que serán:

1. La tierra común de todo el circuito (pin = ground).
2. La tensión en bornes de la pila (pin = 0).
3. La intensidad que circula por el circuito, que el transductor la ha convertido en una señal de tensión y que ha sido amplificada (pin = 7).

Una vez que las entradas están conectadas al ordenador, desarrollamos un programa mediante programación por bloques en la interfaz del software *Labview 6.1* **[GARY01]**, cuyo esquema general es el siguiente:

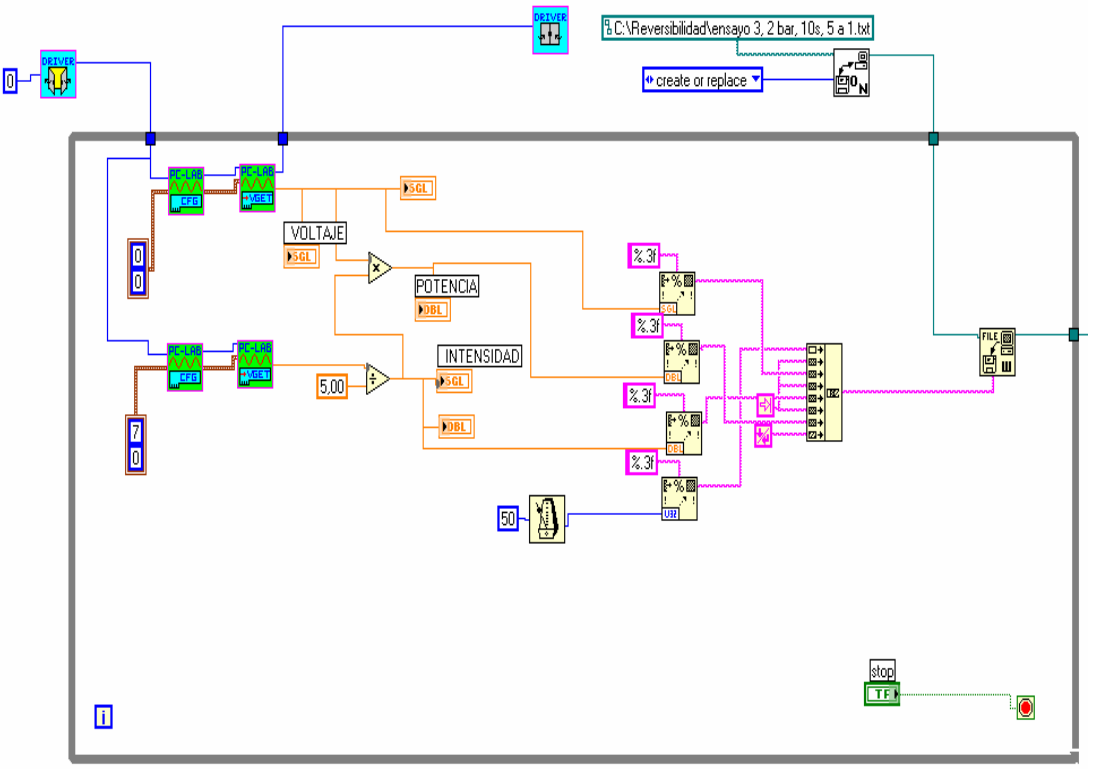


Figura 26. Esquema general del programa de registro de datos de LabView 6.1

Este programa cumple las siguientes funciones:

- Lee las señales de la tarjeta de tensión e intensidad (dividiendo el valor medido entre la ganancia del circuito amplificador + sensor) y las almacena en columnas en un fichero de extensión "txt".
- Calcula la potencia como el producto de tensión e intensidad y lo almacena en el mismo fichero "txt".
- Permite fijar una frecuencia de muestreo de los datos (normalmente hemos tomado una frecuencia de muestreo de 20Hz, es decir, una muestra cada 50ms).
- Representa en pantalla y en tiempo real las medidas de tensión e intensidad, en una pantalla como se muestra en la figura siguiente:

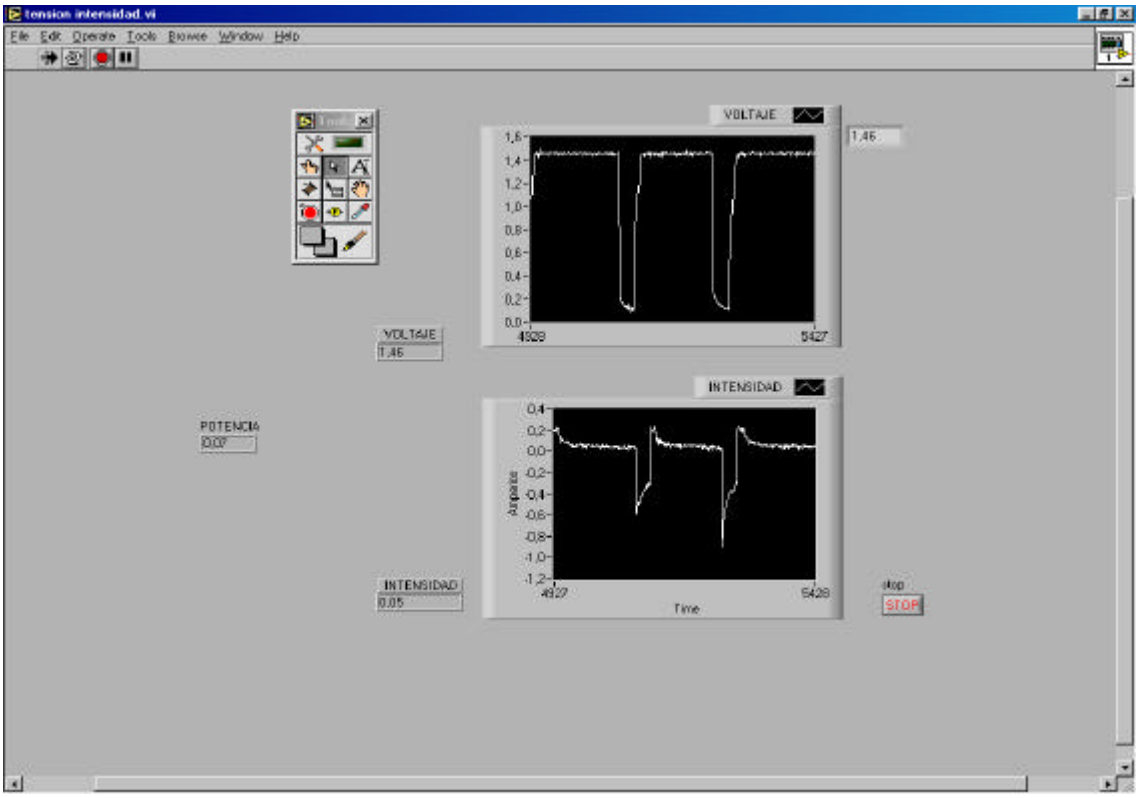


Figura 27. Visor de datos de tensión, intensidad y potencia del programa de LabView.

Mediante este programa podemos tener controlado en todo momento el ensayo, y nos permite almacenar todos los datos para su posterior procesamiento.

Por lo tanto, en cada ensayo que hagamos obtendremos un fichero de extensión "txt" con cuatro columnas: tiempo de medición, valor instantáneo de tensión, valor instantáneo de intensidad y valor instantáneo de potencia.

6.1.6 -. Conmutador electrónico de circuitos:

La misión de este conmutador, realizado dentro de este proyecto F de C., es alternar entre los circuitos que están después del relé, es decir, la carga variable y la

fuente de tensión variable, de tal forma que en el primer circuito la monocelda estará funcionando como generador de pila de combustible, y en el segundo circuito funcionará en modo electrolizador. Para ello, controlaremos mediante un circuito temporizador los intervalos de tiempo, que podrán ir desde unos pocos milisegundos hasta varios minutos.

Este circuito se compone de dos partes: un temporizador, que genera una onda cuadrada de periodo controlado por potenciómetros, y un relé de bobina que conmuta entre un circuito y otro.

El esquema electrónico del circuito temporizador es el siguiente:

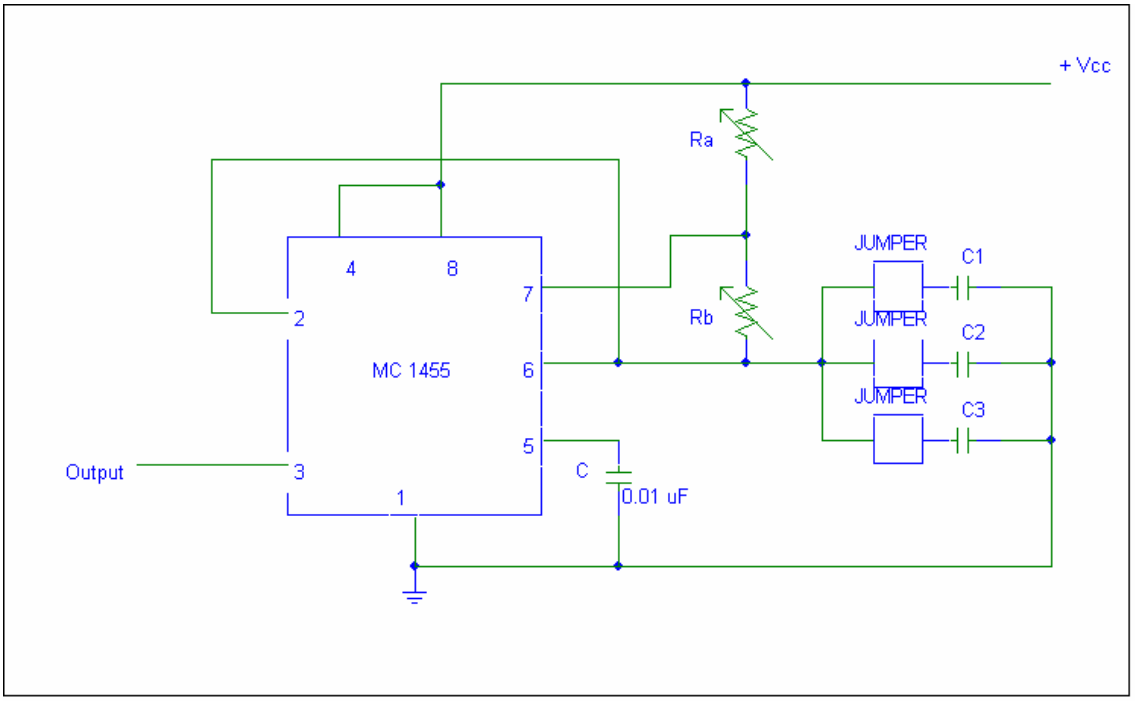


Figura 28. Esquema electrónico del circuito temporizador

Los elementos que componen este esquema son:

Microchip MC1455: que está conectado para su funcionamiento en modo astable, de tal forma que genere una onda cuadrada de tiempos de carga y descarga controlados por los potenciómetros R_a y R_b. Según la hoja de datos del microchip **[SCI04]**, los tiempos de carga y descarga son:

Tiempo de carga: $t_1 = 0.695 \cdot (R_a + R_b) \cdot C$

Tiempo de descarga: $t_2 = 0.695 \cdot R_b \cdot C$

Periodo total: $T = t_1 + t_2 = 0.695 \cdot (R_a + 2 \cdot R_b) \cdot C$

Por lo tanto, como en nuestro ensayo queremos estudiar el cambio de modo electrolizador a modo pila, y viceversa, en intervalos de tiempo que van desde los pocos milisegundos hasta los minutos, hemos optado por agrupar estos intervalos de tiempo en tres bloques, de tal forma que, mediante potenciómetros abarcaremos prácticamente toda la franja de tiempos. Para cada bloque de tiempo utilizaremos un condensador distinto, cuyo valor se ha fijado según cálculos, y aumentando dos órdenes de magnitud en cada periodo (cantidad que los potenciómetros permiten ajustar), ya que a medida que los periodos son mayores, necesitamos condensadores mayores para que el valor de las resistencias no se nos dispare. Además, en los periodos pequeños (del orden de milisegundos) utilizaremos los condensadores más pequeños para que los transitorios sean lo más cortos posible. De esta manera, se justifica el uso de los tres condensadores C_1 = 33 nF, C_2 = 3.3 ?F y C_3 = 320 ?F, que se activan mediante el uso de jumpers, según el intervalo de tiempos que queramos medir.

El valor de los potenciómetros se calcula a continuación:

1-. T_1 = 5 ms. C_1 = 33 nF ✍ $R_a + 2 \cdot R_b$ = 218 k?

2-. T_2 = 1 s. C_2 = 3.3 ?F ✍ $R_a + 2 \cdot R_b$ = 437 k?

3-. T_3 = 300 s. C_3 = 320 ?F ✍ $R_a + 2 \cdot R_b$ = 1.34 M?

Por lo tanto, hemos decidido poner en R_a un potenciómetro de 0-1M? (para el ajuste grueso) en serie con un potenciómetro 104 (100 k?), para el ajuste fino. En R_b hemos decidido poner un potenciómetro de 0-500 k? (para el ajuste grueso) en serie con otro potenciómetro 104 (100 k?), para el ajuste fino. De esta manera, abarcamos todo el intervalo necesario y mediante el ajuste fino y grueso, podremos conseguir intervalos de tiempo muy variados.

El aspecto final de este circuito conmutador se puede apreciar en la siguiente figura, donde se ven todos los elementos que hemos ido comentando:

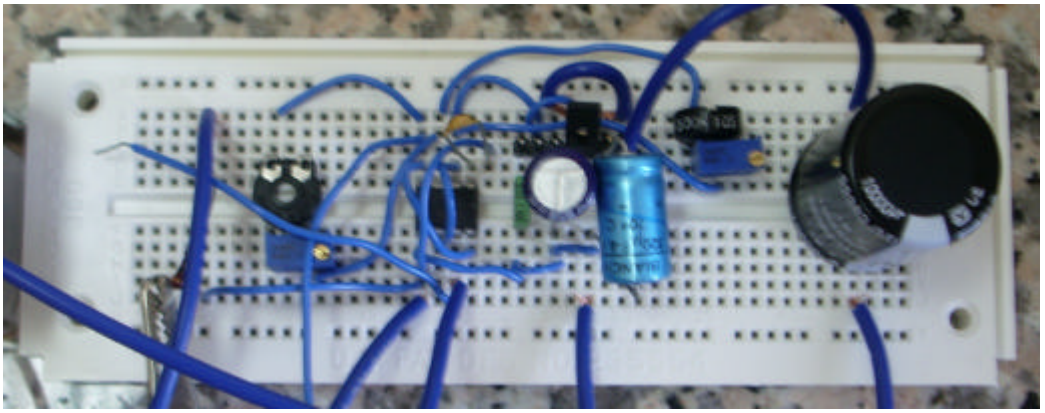


Figura 29. Circuito conmutador.

La salida de este circuito es una onda cuadrada de periodo T, controlada por los potenciómetros y el condensador. Su amplitud es de 12.5 V que proviene de la fuente

de tensión que alimenta a todo este circuito conmutador. Dicha onda es la que controla al relé de bobina.

Relé de bobina:

Este dispositivo electromagnético, conmuta entre el circuito de descarga con la resistencia variable y el circuito de carga con la fuente variable. Para conmutar necesita una diferencia de tensión entre sus bornes de control mayor de 10V.

Figura 30. Vista superior y lateral del relé

Para ello, la onda cuadrada de periodo T generada anteriormente, será el interruptor que conmute el relé. El relé soporta hasta 10 A de corriente, así que no tendremos problemas de sobreintensidades.

6.1.7 -. Fuente de alimentación variable:

La fuente de alimentación que alimenta a la pila en modo electrolizador se puede regular por tensión y/o por intensidad. Como veremos más adelante, la tensión en modo electrolizador quedará fijada a 1.45 V, ya que tensiones mayores podrían

provocar la ruptura de la membrana. La intensidad quedará fijada según el intervalo de tiempo que estemos manejando, como veremos luego.

6.1.8 -. Fuente de alimentación para circuito temporizador y etapa amplificadora:

Como ya hemos comentado anteriormente, el circuito temporizador necesita una alimentación externa, la cual viene dada por esta fuente. Su valor es de 12.5 voltios. Asimismo, la etapa amplificadora del sensor de corriente también necesita una alimentación externa, que en este caso es de 25 voltios. Esta fuente de alimentación tiene dos canales independientes, por lo que uno estará fijado a 12.5V y el otro a 25V, uno para cada circuito.

6.1.9 -. Carga variable:

La carga variable consta de dos resistencias de cursor colocadas en serie o en paralelo, según el ensayo. Cada una de estas resistencias puede variar entre 0.045 y 8 ohmios, y se utilizaron tanto en serie como en paralelo, teniendo una resistencia total entre 0.0225 y 16 ohmios. De esta manera, podremos controlar la intensidad que circula por la pila cuando funciona en modo generador.

6.2 -. ENSAYO PARA EL CÁLCULO DEL RENDIMIENTO ENERGÉTICO EN RECUPERACIÓN:

El objetivo de este ensayo es estudiar cuánta energía de la que recibe la pila en modo electrolizador, es de nuevo recuperada y dada por la misma pila en modo generador. Es decir, si estudiamos el proceso que ocurre en el ensayo paso a paso cuando se ha alcanzado el régimen permanente, vemos que:

- En primer lugar, se inyecta energía eléctrica a la pila en modo electrolizador mediante la fuente de alimentación externa.
- En segundo lugar, esa energía eléctrica se convierte en energía química al pasar por la pila y realizar la electrólisis en la misma, generando hidrógeno y oxígeno.
- En tercer lugar, cuando se produce la conmutación del relé, se pasa de modo electrolizador a modo pila, y por lo tanto, si se ha alcanzado el régimen permanente, los mismos gases que se han generado, se consumen para volver a generar electricidad y agua. Esa energía eléctrica es la que devuelve la pila.
- Por último, la razón entre la energía dada por la pila y la energía recibida en modo electrolizador, nos dará el rendimiento energético en recuperación. Dicho rendimiento, nos da una idea de cuánta energía de la que inyectemos, se podría recuperar de nuevo.

Para alcanzar estos objetivos, se necesita estudiar un sistema cerrado, es decir, que no tenga ninguna transferencia de masa y/o de energía con el exterior. En realidad, el sistema es casi-cerrado, ya que existe una entrada de energía al sistema, que es la fuente de alimentación que en modo electrolizador inyecta energía eléctrica del exterior para provocar la electrólisis. Sin embargo, ese aporte energético queda registrado durante el proceso cíclico pila-electrolizador.

Además, hay que asegurarse de que se ha alcanzado el régimen permanente, es decir, que los gases que son generados en la electrólisis son los mismos que son consumidos en el funcionamiento en modo generador de la pila. Para ello, la cantidad de carga debe conservarse, es decir, la cantidad de carga que se ha electrolizado debe ser la misma que luego reacciona en modo pila para dar de nuevo corriente. Como la carga es la intensidad por el tiempo, entonces se debe cumplir la siguiente ecuación:

$$\{I \cdot t\}_{electrolizador} = \{I \cdot t\}_{pila}$$

Como se puede apreciar, esta ecuación se cumplirá siempre y cuando la intensidad sea constante en el tiempo. Sin embargo, la corriente que se va a medir va a ser variable, así que si somos rigurosos, la ecuación que se debe cumplir es:

$$\left(\int I(t) \cdot dt\right)_{electrolizador} = \left(\int I(t) \cdot dt\right)_{pila}$$

Los tiempos son conocidos en cada ensayo que vamos a hacer, ya que quedan fijados mediante el circuito temporizador. Por lo tanto, nos quedará fijar la corriente en modo de pila mediante las resistencias de cursor, y calcular que intensidad, se pone en modo electrolizador. Por lo tanto, para cada ensayo deberemos calcular la corriente que debemos inyectar en modo electrolizador, que denominaremos

corriente de carga, mediante la fuente de tensión, de tal forma que se cumpla la ecuación anterior.

Hemos decidido fijar para todos los ensayos una corriente en modo pila, que llamaremos **corriente de descarga**, de 1 amperio, lo cual nos da unas densidades de corriente de 200mA/cm^2, lo cual es un valor bastante razonable para una pila convencional.

Resumiendo, definimos el rendimiento energético de recuperación como la razón entre la energía que da la pila funcionando como generador (como pila) y la energía que recibe la pila funcionando como electrolizador. Por lo tanto, su expresión matemática sería:

$$? \text{Re}\, cuperacion \; ? \; \frac{E_{dada(pila)}}{E_{recibida(electrolizador)}}$$

Nuestro protocolo de ensayo tendrá como *parámetros fundamentales* de control:

- Las membranas incluidas en las pilas. Ensayaremos con Nafión 112 comercial.
- La presión en ánodo y cátodo, que será igual para ambos electrodos en todos los casos. Estudiaremos concretamente tres puntos de presión: a 3 bar, 2 bar y 1 bar.
- El periodo de funcionamiento, que podremos variar desde varios minutos hasta unos pocos milisegundos. Todos los ensayos se han hecho con un periodo de T= 10seg.

- La proporción del periodo, es decir, cuánto tiempo del periodo fijado va a funcionar en modo pila y cuánto tiempo en modo electrolizador. Para ello, fijamos tres relaciones: 9:1, 5:1 y 3:1. Los tiempos mayores corresponden a los tiempos en modo de electrolizador. Esto se debe principalmente a que en funcionamiento como electrolizador las corrientes van a ser muy pequeñas, ya que sino la membrana se deterioraría con demasiada rapidez.
- Otro parámetro que controlaremos es el número de ciclos que durará cada ensayo. Hemos decidido que con 50 ciclos en cada ensayo puede ser suficiente para observar la influencia del resto de parámetros.

6.2.1 -. DESARROLLO DEL ENSAYO:

En primer lugar, se fija, mediante el programa de control de la estación, la consigna de presión al valor que vayamos a realizar el ensayo, ya sea 1, 2 o 3 bar. Una vez que se alcanza el nivel de presión deseado en los gases que alimentan a la pila, cerramos la válvula de entrada de gases y fijamos la consigna de caudal de la estación a 0 ml/min. De esta manera, conseguimos que el sistema sea cerrado. Sin embargo, el sistema todavía tiene gran cantidad de gases en los depósitos de la estación, por lo que no se ha alcanzado el régimen permanente. Para estimar cuando se ha extinguido el transitorio, ponemos en el circuito temporizador, más tiempo de funcionamiento en modo de pila que en modo electrolizador, de tal forma que el consumo de gases sea mayor que la generación de los mismos.

Tras esperar una hora aproximadamente desde que se cierran las válvulas de entrada en cada ensayo, comprobamos que se ha alcanzado el régimen permanente mediante la ecuación de conservación de la carga. Si la ecuación todavía no se cumple, se espera un tiempo prudente y se vuelve a comprobar hasta que se cumpla dicha condición. Si la ecuación se cumple para un ciclo, entonces se fija el circuito temporizador mediante los potenciómetros al periodo que queramos ensayar y para la proporción de tiempos pila/electrolizador que tengamos fijada. Una vez que el circuito temporizador este dando una onda cuadrada con los tiempos deseados, lo cual se comprueba mediante un osciloscopio, se empieza a registrar las medidas para dicho ensayo durante 50 ciclos.

6.2.2 -.POSIBLES ERRORES EN LAS MEDIDAS:

Cabe destacar que la tarjeta de adquisición introduce unos ruidos en las señales, que para la señal de tensión es del orden de ±10 mV, lo cual es aceptable, ya que estamos midiendo tensiones entre 0.7V y 2 V, por lo que el error introducido por este ruido se puede aceptar. Para la señal de intensidad el ruido es del orden de unos ±30 mA, por lo que el error se hace considerable cuando la intensidad tiende a 0. Además, la señal que emite el trasductor pasa por una etapa de amplificación, en la cual existen potenciómetros que se van calentando y varían el valor de su resistencia, por lo que después de varios ensayos, la constante de amplificación y el cero de corriente se ven modificados. Sin embargo, este error se puede subsanar realizando los ajustes necesarios en los potenciómetros antes de cada ensayo.

Por otra parte, pueden existir fugas de gases en las juntas de la pila, sobre todo cuando trabajamos a presiones mayores que la atmosférica. Este error es muy difícil

de cuantificar de forma precisa, aunque una vez superadas las pruebas de estanqueidad del circuito, que garantizan fugas mínimas en los circuitos, despreciaremos su efecto.

6.3 -. MEDIDAS DE LOS ENSAYOS:

De cada ensayo obtenemos un fichero de extensión "txt", que tiene cuatro columnas: tiempo, intensidad, tensión y potencia. Dichos datos son almacenados en ficheros Excel, con el formato de la siguiente tabla:

Tiempo (ms)	Voltaje(V)	Intensidad(A)	Potencia (W)
0	1,05	0,115	0,121
50	1,055	0,11	0,116
100	1,084	0,109	0,119
150	1,084	0,109	0,119
200	1,104	0,119	0,131
250	1,128	0,112	0,127
300	1,138	0,121	0,138
350	1,128	0,085	0,096
400	1,157	0,101	0,116

Tabla. Ejemplo del formato de las medidas

Para diferenciar entre si estamos en un ciclo de carga o de descarga, solo hay que fijarse en el signo de la corriente: según nuestro criterio, las corrientes de carga tienen signo positivo, y las de descarga tienen signo negativo.

Como para cada ensayo tenemos del orden de unos 10.000 datos, nos ha parecido excesivo incluir los datos numéricos de cada ensayo. En su lugar, haremos un análisis exhaustivo de los mismos para obtener las conclusiones pertinentes.

Como se ha comentando anteriormente, para cada ciclo completo, se tiene que cumplir el balance de cargas, de tal forma que se asegure que se ha alcanzado el régimen permanente. Para ello se tiene que cumplir la ecuación,

$$\{I \cdot t\}_{electrolizador} = \{I \cdot t\}_{pila.}$$

Por lo tanto, cada vez que variemos la relación de carga/descarga, deberemos variar la intensidad que proporciona la fuente de alimentación (intensidad de electrolizador) al valor que corresponde, según el siguiente cálculo para cada caso:

<u>Relación carga / descarga r = 9:1</u>

$$\{(I) \cdot (\frac{9}{10} * 10\,s)\}_{electrolizador} = \{(1\,A) \cdot (\frac{1}{10} * 10\,s)\}_{pila.} \Rightarrow \mathbf{I_{electrolizador} = 0.111\ A = 111.1\ mA;}$$

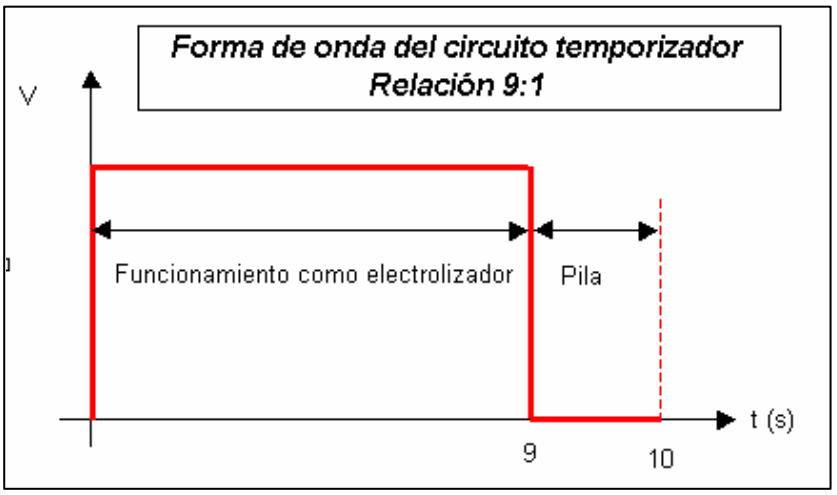


Figura 31. Forma de onda del temporizador con r= 9:1

Como se aprecia en la figura, la forma de la onda que proporciona el circuito temporizador tendría esa forma, y estarían funcionando 9 segundos en modo electrolizador y 1 segundo en modo pila.

Relación carga / descarga r = 5:1

$\{(I)\cdot(\frac{5}{6}*10\,s)\}_{electrolizador}=\{(1\,A)\cdot(\frac{1}{6}*10\,s)\}_{pila.}$ ✍ $\mathbf{I_{electrolizador}}$ **= 0.2 A = 200 mA;**

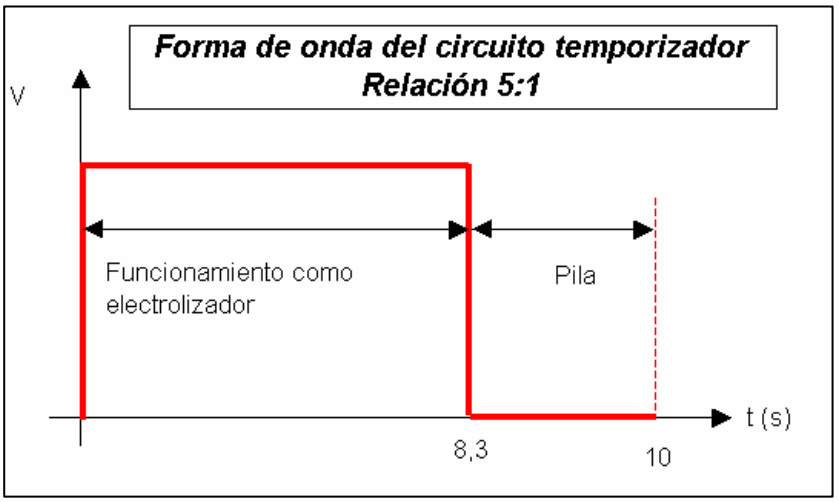


Figura 32. Forma de onda del temporizador con r= 5:1

En este caso, el temporizador haría que se estuviese 8,33 segundos en modo electrolizador y 1, 67 segundos en modo pila.

Relación carga / descarga r = 3:1

$\{(I)\cdot(\frac{3}{4}*10\,s)\}_{electrolizador}=\{(1\,A)\cdot(\frac{1}{4}*10\,s)\}_{pila.}$ ✍ $\mathbf{I_{electrolizador}}$**=0.333 A=333.3 mA;**

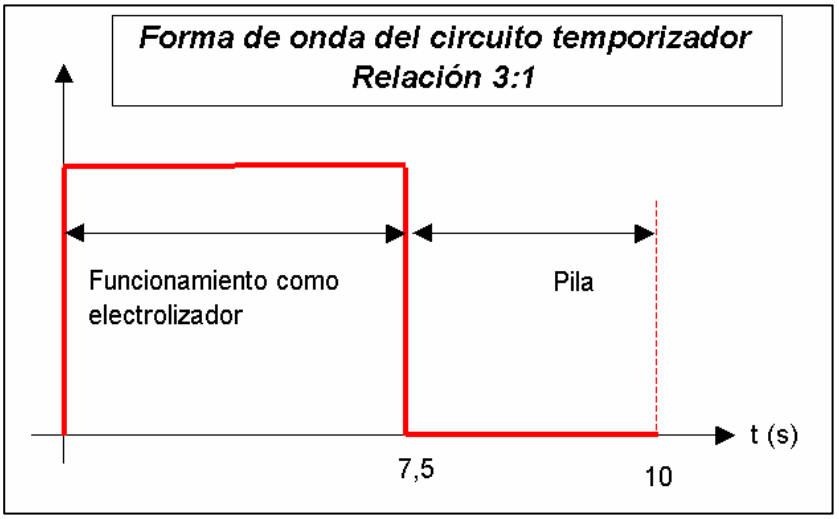


Figura 33. Forma de onda del temporizador con r= 5:1

En este caso, el temporizador haría que se estuviese 7.5 segundos en modo electrolizador y 2.5 segundos en modo pila.

Los ensayos que se han realizado finalmente son nueve, a presiones de 1, 2 y 3bar, con un periodo total de 10s en cada ensayo, y con proporciones de carga/descarga de 3:1, 5:1 y 9:1, como se puede apreciar en la siguiente tabla:

	Periodo T (s)	Presión (bar)	Relación carga/descarga
ENSAYO 1	10	1	9:1
ENSAYO 2	10	1	5:1
ENSAYO 3	10	1	3:1
ENSAYO 4	10	2	9:1
ENSAYO 5	10	2	5:1
ENSAYO 6	10	2	3:1
ENSAYO 7	10	3	9:1
ENSAYO 8	10	3	5:1
ENSAYO 9	10	3	3:1

6.4 -. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS:

6.4.1 -. Comprobación del balance de cargas:

Como se ha comentado anteriormente, hay que comprobar que se ha alcanzado el régimen permanente. Para ello, la carga debe conservarse, es decir, la carga generada en modo pila debe ser igual a la consumida en modo pila durante un periodo. Como se sabe, la corriente es,

i ? $\frac{dq}{dt}$, donde q es la carga, y t el tiempo.

Si la carga se expresa en culombios y el tiempo en segundos, la intensidad resulta en amperios.

Por lo tanto, el diferencial de carga será dq ? $i \cdot dt$, y para calcular la carga generada en un periodo habrá que integrar a lo largo del tiempo. Sin embargo, como se tienen muestras discretas, de intensidad y del tiempo en el que se mide dicha intensidad (ver figura 34), tanto de tiempo como de corriente, se puede integrar de diversas formas:

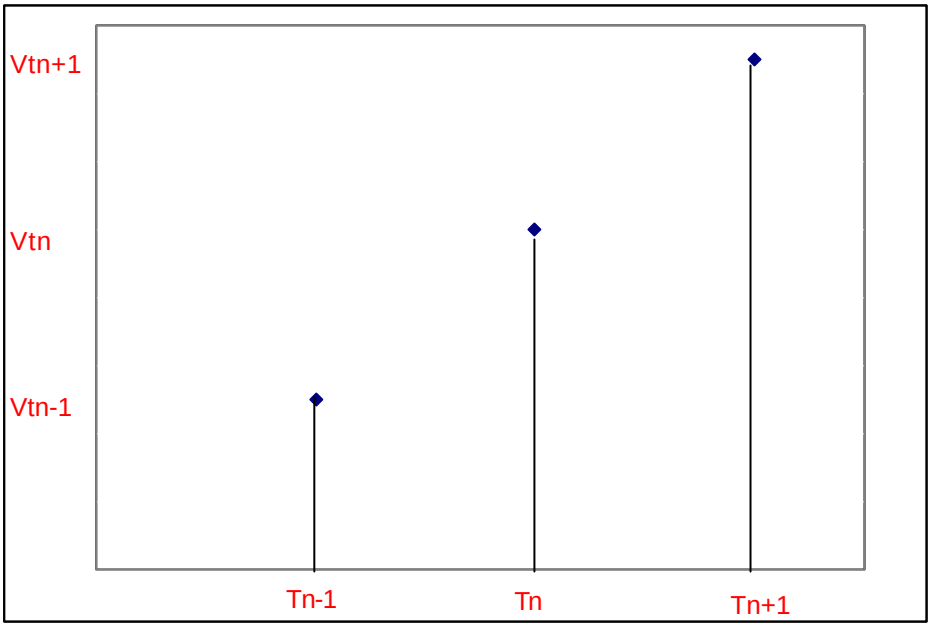


Figura 34. Muestras discretas de tiempo y de valores de medida.

- Regla rectangular: en la que se supone que el valor se mantiene durante todo el intervalo, por lo que $dE=V_{Tn} \cdot (T_n - T_{n-1})$.
- Regla trapezoidal: en la que se toma un valor intermedio del periodo anterior y el siguiente,

$$dE = V_{Tn} \cdot (T_n - T_{n-1}) / 2 + V_{Tn} \cdot (T_{n+1} - T_n) / 2 = V_{Tn} \cdot (T_{n+1} - T_{n-1})/2$$

Hemos optado por hacer la integración mediante la regla trapezoidal, ya que nos parece que es más exacta. Por lo tanto, el diferencial de carga será:

$$dq \ ? \ i_{Tn} \cdot (T_{n?1} \ ? \ T_{n?1}) / 2$$

Para cada ciclo, habrá que sumar los diferenciales de carga y descarga y la de los primeros y los últimos deberá coincidir para que estemos en el régimen permanente. Para cada ensayo, calcularemos la carga generada y consumida en cada ciclo y lo

representaremos en una gráfica, para ver la influencia de los ciclos en la generación de la carga.

ENSAYO 1

En la siguiente figura, se representa la carga generada en modo pila y la carga consumida en modo electrolizador en cada ciclo.

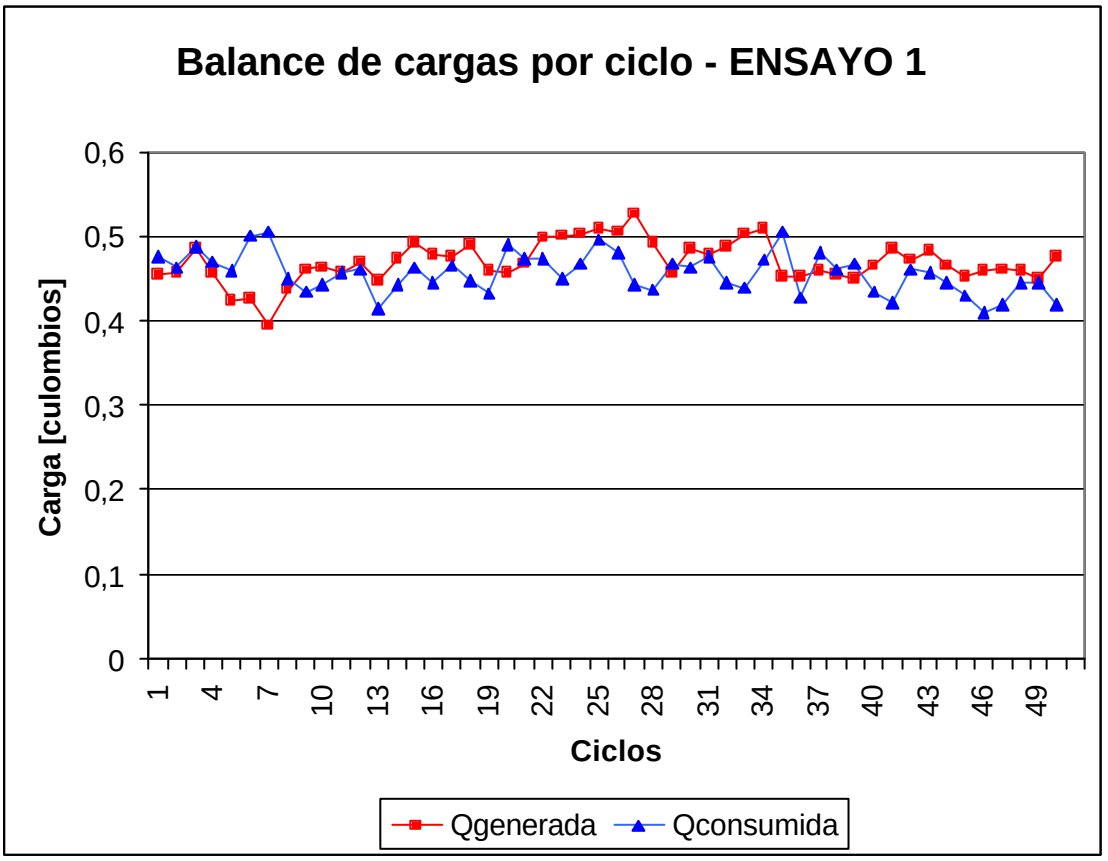


Figura 35. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 1.

Como se puede apreciar, tanto la carga generada como la consumida oscilan entre 0,4 y 0,5 culombios. Si sumamos la carga para todos los ciclos, obtenemos las cargas totales generadas y consumidas en el ensayo, que son:

$Q_{\text{total generada}}$ = 23,48 culombios;

$Q_{\text{total consumida}}$ = 22,82 culombios;

Si dividimos estos valores entre los 50 ciclos, obtenemos las cargas medias por ciclo generadas y consumidas, que son:

$$\overline{Q}_{generada} ? 0.47 culombios / ciclo$$

$$\overline{Q}_{consumida} ? 0.45 culombios / ciclo$$

Como se puede apreciar, los valores no son idénticos, como debería ser teóricamente. Para ver cuánto nos hemos alejado del balance de carga ideal, en el que la carga generada es igual a la carga consumida, se aplicará la siguiente fórmula:

$$? ? \frac{Q_{total_generada} ? Q_{total_consumida}}{Q_{total_generada}} \cdot 100$$

En este ensayo, dicho error toma el siguiente valor:

$$? ? \frac{23.48 ? 22.82}{23.48} \cdot 100 ? 2.81\%$$

Por lo tanto, como el error es pequeño, se puede afirmar que en este ensayo se ha alcanzado el régimen permanente, y los valores obtenidos son fiables. Este pequeño error se puede achacar a los errores en las medidas.

ENSAYO 2

Siguiendo la misma estructura que en el ensayo anterior, se representa en primer lugar una figura que detalla la carga generada y consumida en cada ciclo:

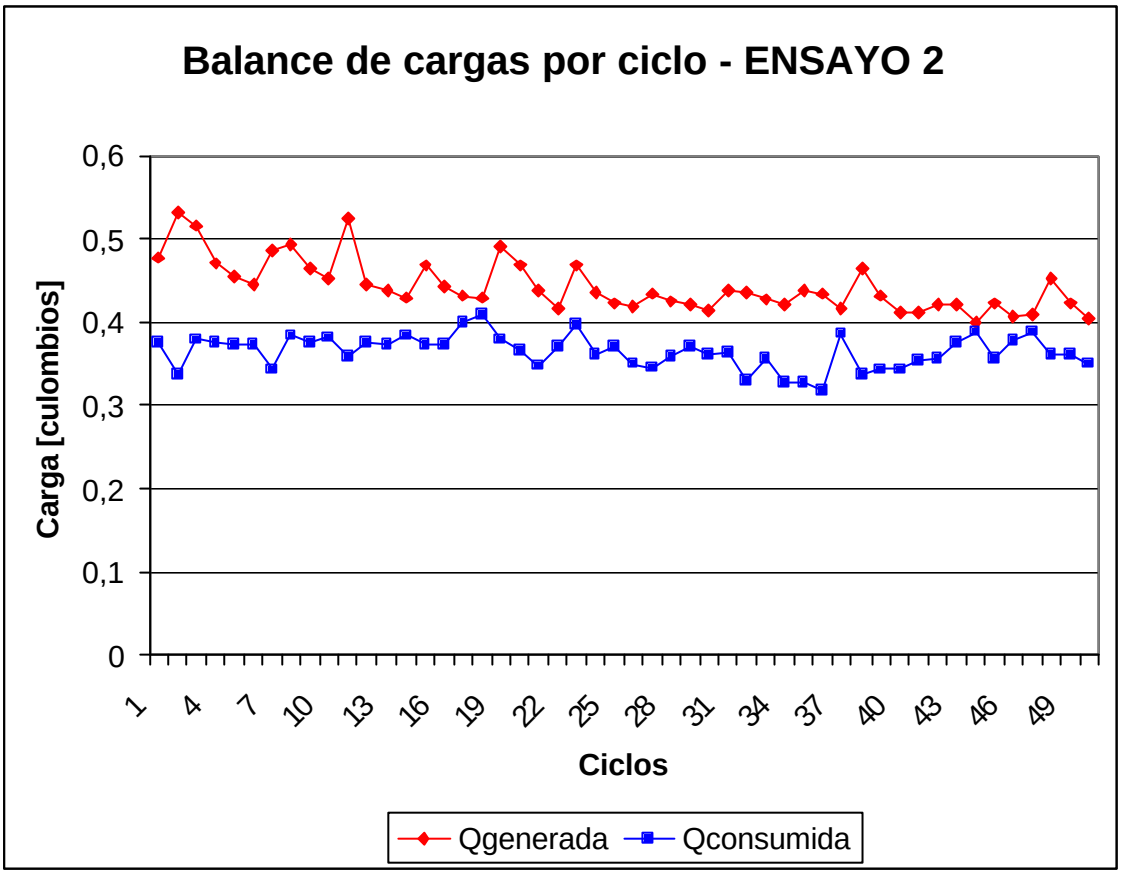


Figura 36. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 2.

Como se puede apreciar en la figura, la carga generada en cada ciclo es ligeramente mayor que la consumida. Asimismo, se ve una tendencia de los valores a acercarse a medida que avanzan los ciclos.

Los valores totales para todos los ciclos son:

$Q_{\text{total generada}}$ = 22,13 culombios;

$Q_{\text{total consumida}}$ = 18,23 culombios;

Y los valores medios por ciclo son:

$$\overline{Q}_{generada} \text{ ? } 0.44 culombios / ciclo$$

$$\overline{Q}_{consumida} \text{ ? } 0.36 culombios / ciclo$$

Por lo tanto, el error que se está manejando en este ensayo es de:

$$? \; ? \; \frac{Q_{total_generada} \; ? \; Q_{total_consumida}}{Q_{total_generada}} \cdot 100 \; ? \; \frac{22.13 \; ? \; 18.23}{22.13} \cdot 100 \; ? \; 17.62\%$$

Obviamente, el sistema no ha alcanzado el régimen permanente. Como la carga generada por la pila es superior a la consumida por la misma en modo electrolizador, la pila está todavía consumiendo los gases que se encuentran en los depósitos de la estación de control para generar dicha carga excedente.

El valor medio de dicha carga excedente se obtiene, restando la carga consumida de la carga generada en cada ciclo, sumando para todos los ciclos y dividiendo entre el número de ciclos. Su valor es de:

$$\overline{Q}_{excedente} \; ? \; 0.078 culombios / ciclo \; ? \; 78_mC / ciclo$$

ENSAYO 3

La carga generada y consumida en cada ciclo se aprecia en la siguiente figura:

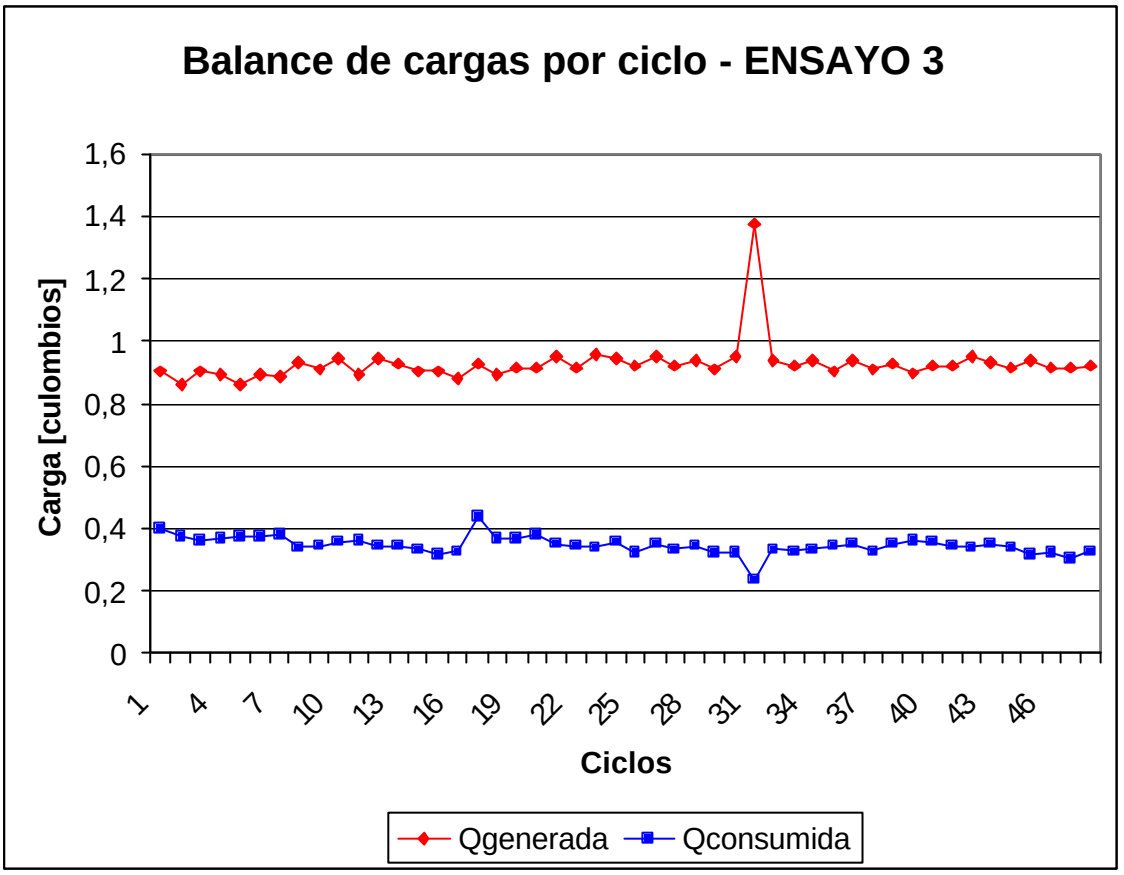


Figura 37. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 3.

Se observa en la figura que la cargas generadas y consumidas se mantienen constantes aproximadamente en 0.9 culombios y en 0.4 culombios, respectivamente. No se aprecia ninguna tendencia de que los valores se vayan acercando.

Los valores totales para todos los ciclos son:

$Q_{\text{total generada}}$ = 44,53 culombios;

$Q_{\text{total consumida}}$ = 16,62 culombios;

Y los valores medios por ciclo son:

$$\overline{Q}_{generada} \text{ ? } 0.92 culombios / ciclo$$

$$\overline{Q}_{consumida} \text{ ? } 0.34 culombios / ciclo$$

Por lo tanto, el error que se está manejando en este ensayo es de:

$$? \; ? \; \frac{Q_{total_generada} \; ? \; Q_{total_consumida}}{Q_{total_generada}} \cdot 100 \; ? \; \frac{44.53 \; ? \; 16.62}{44.53} \cdot 100 \; ? \; 62.67\%$$

Por lo que tampoco hemos alcanzado el régimen permanente en el mismo.

Igual que en el ensayo anterior, calcularemos la carga excedente media que está generando la pila mediante los gases de los depósitos. Su valor es:

$$\overline{Q}_{excedente} \; ? \; 0.581 culombios / ciclo$$

ENSAYO 4

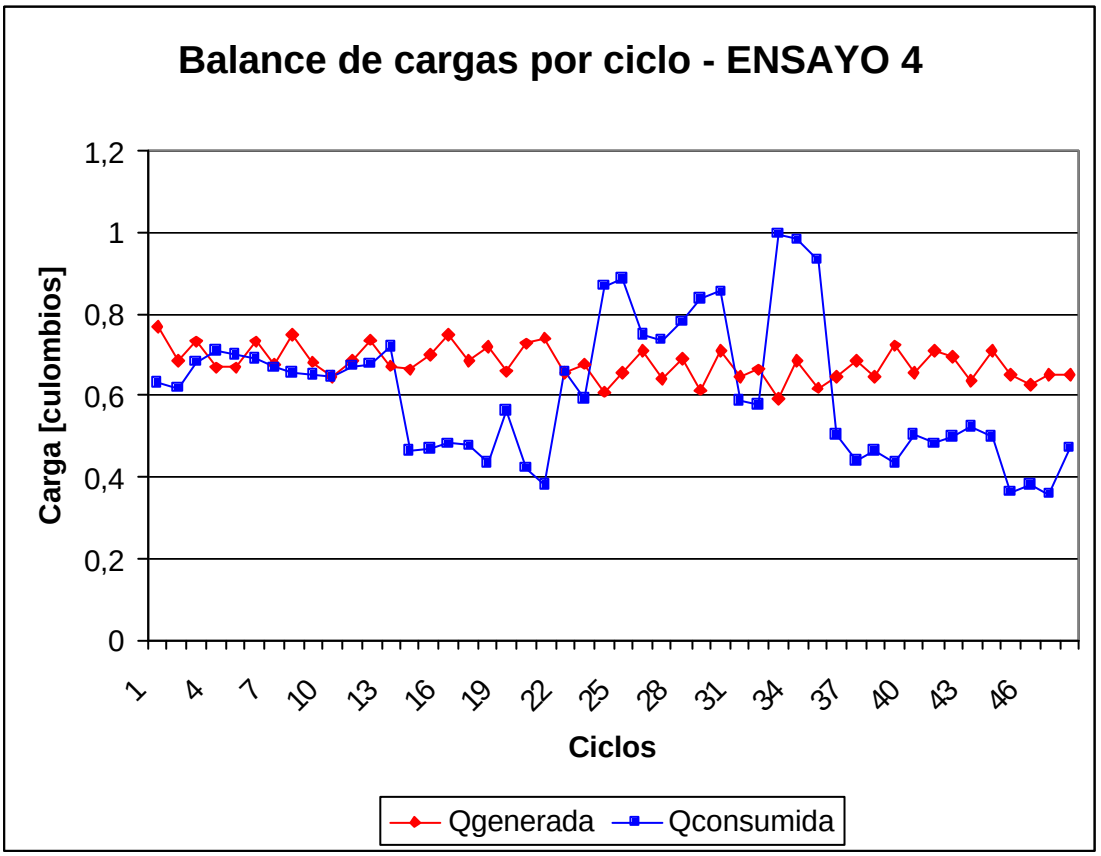


Figura 38. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 4.

Se aprecia en la figura que en los primeros ciclos las cargas están aproximadamente equilibradas, luego existe un intervalo de ciclos en los que la carga generada es superior a la consumida, después es al revés, y en los últimos ciclos se repite que la carga generada es ligeramente superior a la generada.

Como los cálculos son repetitivos, representamos los resultados de las cargas totales, cargas medias por ciclo y el error manejado en la siguiente tabla:

$Q_{total\ generada}$	32,58 culombios
$Q_{total\ consumida}$	29,37 culombios
$Q_{media\ generada}$	0,67 C / ciclo
$Q_{media\ consumida}$	0,61 C / ciclo
ERROR	9,85%

Aunque los valores de las cargas oscilan mucho, parece que en este ensayo se ha alcanzado el régimen permanente, ya que el error es aceptable. Dichas oscilaciones se deben a los ruidos de las medidas y los errores en la toma de las mismas.

ENSAYO 5

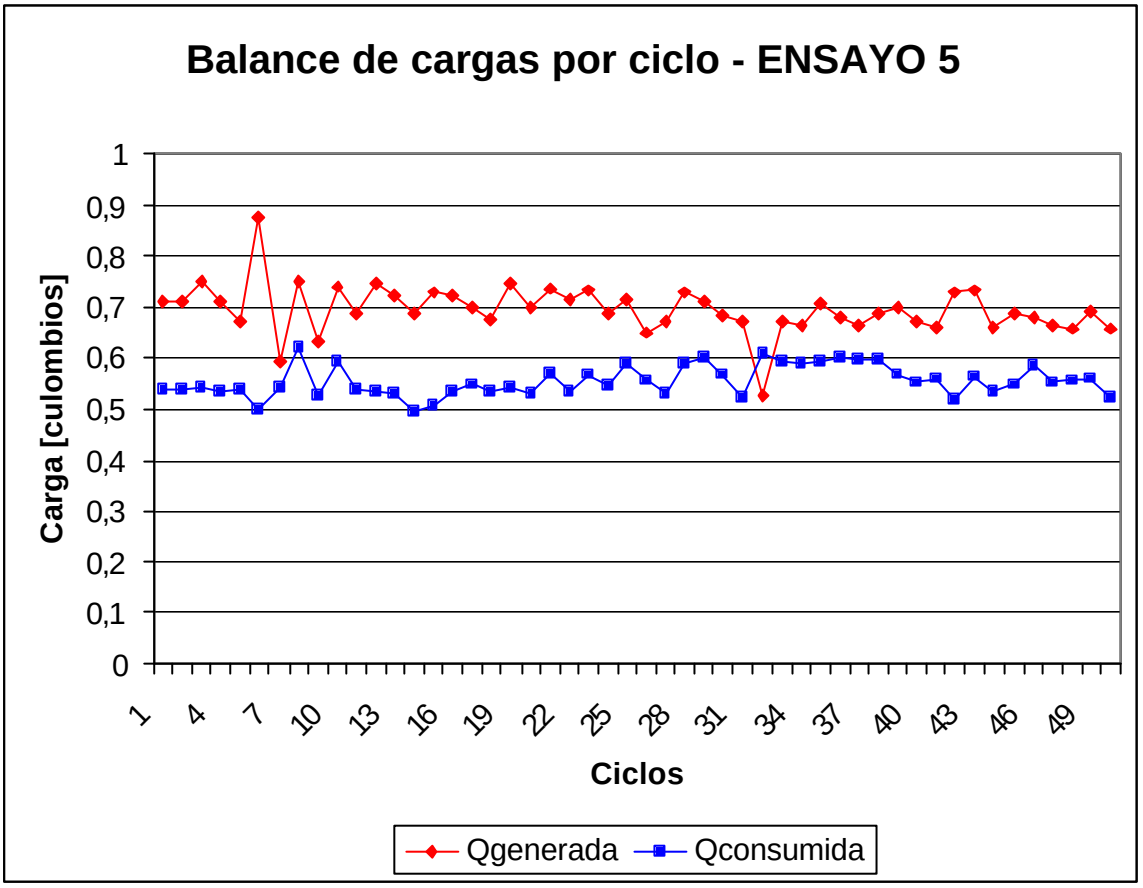


Figura 39. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 5.

Se puede apreciar en la figura, que, de nuevo, la carga generada es ligeramente superior a la carga consumida en cada ciclo. Siguiendo la analogía con los otros ensayos, la tabla de resultados es:

$Q_{total\ generada}$	34,77 culombios
$Q_{total\ consumida}$	27,73 culombios
$Q_{media\ generada}$	0,69 C / ciclo
$Q_{media\ consumida}$	0,55 C / ciclo
ERROR	20,22%

Como ya se aprecia en la figura, en este ensayo no se ha alcanzado el régimen permanente. La carga generada excedente en cada ciclo, proviene de los gases de los depósitos de la estación. El valor medio por ciclo de dicha carga excedente es:

$$\overline{Q}_{excedente} \text{ ? } 0.141 culombios / ciclo$$

ENSAYO 6

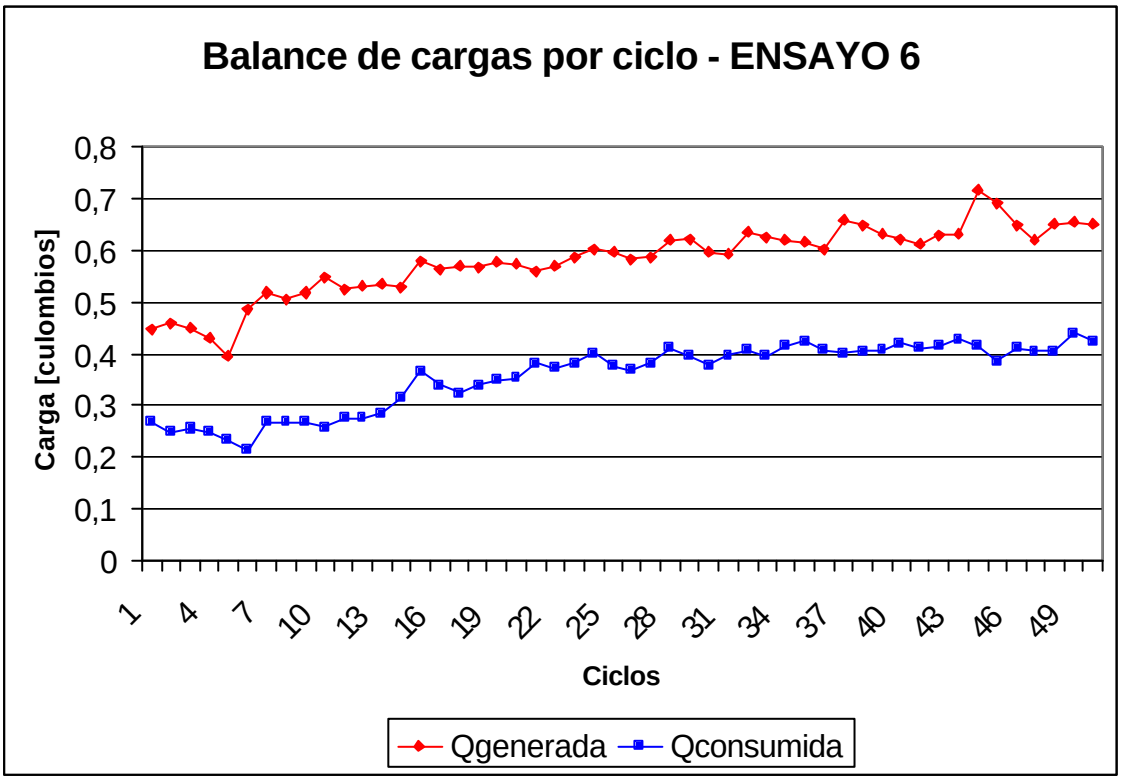


Figura 40. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 6.

Se puede observar con claridad, que la carga genera y consumida tienen la misma tendencia a lo largo de los ciclos, aunque mantienen una diferencia aproximadamente constante, por lo que no se ha alcanzado el régimen permanente. Se corrobora lo dicho con la siguiente tabla de resultados:

$Q_{total\ generada}$	28,97 culombios
$Q_{total\ consumida}$	17,84 culombios
$Q_{media\ generada}$	0,57 C / ciclo
$Q_{media\ consumida}$	0,35 C / ciclo
ERROR	38,41%

Como se había supuesto, el error es excesivamente alto como para achacarlo a los errores en las medidas. Por lo tanto, calculamos la carga excedente, ya que la carga generada es superior a la carga consumida:

$$\overline{Q}_{excedente} \ ?\ 0.222 culombios / ciclo$$

ENSAYO 7

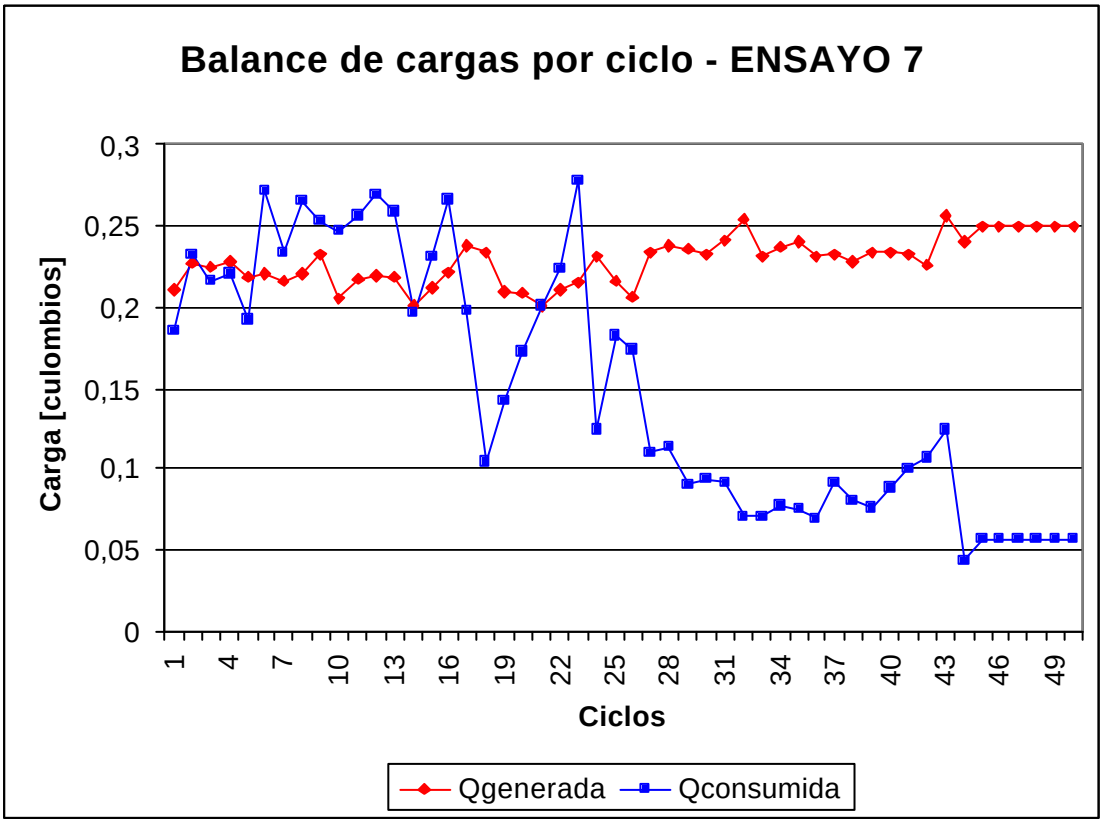


Figura 41. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 7.

Se puede apreciar en la figura, que en la primera mitad del ensayo los valores indicaban que se había alcanzado el régimen permanente, ya que aproximadamente la carga generada y consumida coinciden. Sin embargo, a partir del ciclo 25 la carga consumida por la pila desciende enormemente, lo que hace que se desvirtúen los datos. Este error se puede deber a un fallo en la fijación de la corriente de carga (corriente de electrolizador) mediante la fuente de alimentación. Aunque también es muy probable que se deba a una deriva en las medidas del sensor de intensidad.

La tabla de valores significativos es la siguiente:

$Q_{total\ generada}$	11,41 culombios
$Q_{total\ consumida}$	7,51 culombios
$Q_{media\ generada}$	0,22 C / ciclo
$Q_{media\ consumida}$	0,15 C / ciclo
ERROR	34,21%

La carga excedente que genera la pila a partir de los gases de los depósitos de la estación, tiene un valor medio por ciclo de:

$$\overline{Q}_{excedente} \ ?\ 0.078 culombios / ciclo$$

Este valor no es muy alto, comparado con otros ensayos, sin embargo, como en este ensayo estamos trabajando con cargas menores, su valor es más significativo.

ENSAYO 8

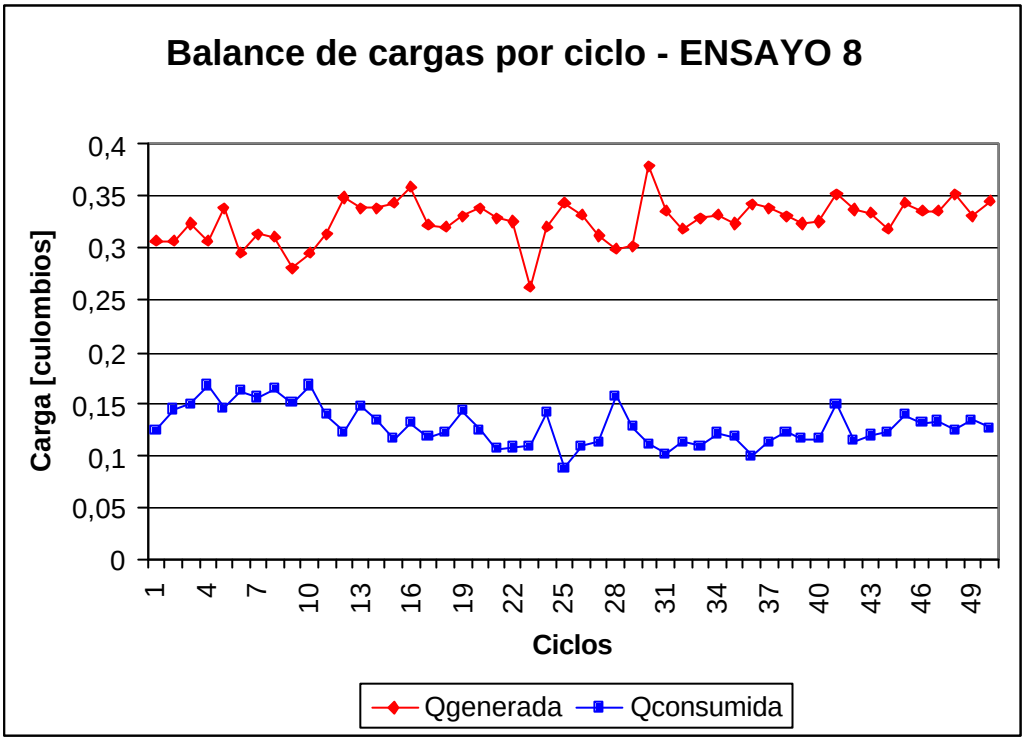


Figura 42. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 8.

Se puede ver en la figura que en este ensayo tampoco se ha alcanzo el régimen permanente, ya que existe una diferencia, en todos los ciclos, entre la carga generada y la consumida, de aproximadamente 0.2 culombios.

Los valores signifiactivos de este ensayo son:

$Q_{total\ generada}$	16,31 culombios
$Q_{total\ consumida}$	6,42 culombios
$Q_{media\ generada}$	0,32 C / ciclo
$Q_{media\ consumida}$	0,13 C / ciclo
ERROR	60,63%

La carga excedente media por ciclo es: $\overline{Q}_{excedente}$? $0.197 culombios / ciclo$

ENSAYO 9

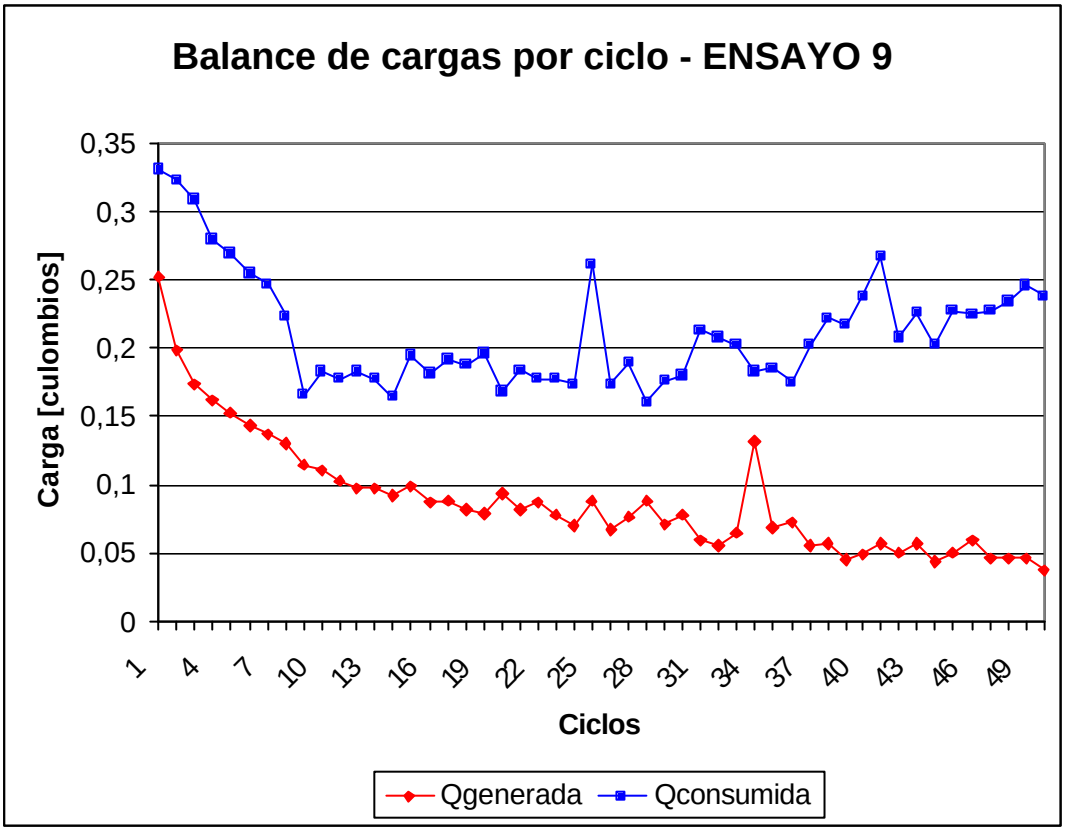


Figura 43. Carga generada y consumida en cada ciclo del ensayo 9.

En este ensayo, la carga generada es menor que la consumida en todos los ciclos, es decir, que la carga inyectada mediante la fuente de alimentación se transforma en gases cuando la pila funciona como electrolizador, pero esos gases no se vuelven a transformar en cargas eléctricas al invertir el proceso. Este hecho se puede deber a que la resistencia de cursor estaba mal regulada, con una resistencia muy alta, y entonces la corriente de descarga sería muy pequeña, por lo que las carga generada también sería muy pequeña. Es posible también que existiesen fugas en la pila, por lo que al realizarse la hidrólisis, los gases generados escapasen al ambiente. Otra tercera

posibilidad es la deriva del sensor de intensidad, ya que la carga generada va disminuyendo progresivamente.

Siguiendo con la metodología de los otros ensayos, se presenta la tabla de valores significativos:

$Q_{total\ generada}$	4,42 culombios
$Q_{total\ consumida}$	10,62 culombios
$Q_{media\ generada}$	0,09 C / ciclo
$Q_{media\ consumida}$	0,21 C / ciclo
ERROR	-140,09%

Que el error sea negativo es coherente, ya que la carga consumida es mayor que la carga generada. Por lo tanto, se considerará que los datos de este ensayo son poco fiables, a la hora de extraer conclusiones.

Resumen sobre el balance de cargas

	Presión [bar]	$Q_{total\ generada}$ [C]	$Q_{total\ consumida}$ [C]	$Q_{media\ generada}$ [C/ciclo]	$Q_{media\ consumida}$ [C/ciclo]
ENSAYO 1	1	23.48	22.82	0.47	0.45
ENSAYO 2		22.13	18.23	0.44	0.36
ENSAYO 3		44.53	16.62	0.92	0.34
ENSAYO 4	2	32.58	29.37	0.67	0.61
ENSAYO 5		34.77	27.73	0.69	0.55
ENSAYO 6		28.97	17.84	0.57	0.35
ENSAYO 7	3	11.41	7.51	0.22	0.15
ENSAYO 8		16.31	6.42	0.32	0.13
ENSAYO 9		4.42	10.62	0.09	0.21

- En los ensayos isobáricos, a medida que se disminuye la relación de carga/descarga, la carga consumida por la pila, en modo electrolizador, también disminuye, ya que el tiempo de electrólisis es menor. Sin embargo, aunque el tiempo de electrólisis es menor, la intensidad inicial es mayor en cada caso, por lo que se establece un compromiso entre tiempo e intensidad, resultando una disminución de la carga. Por la misma razón, la carga generada debería aumentar porque el tiempo de funcionamiento en modo pila es mayor y la intensidad se mantiene, aunque no se cumple exactamente en todos los ensayos.
- Si se observan las gráficas con detenimiento, en los ensayos con relación r=9:1, el régimen permanente se alcanza aproximadamente para todas las presiones. Sin embargo, al disminuir dicha relación y aumentar, consecuentemente, el tiempo de funcionamiento en modo pila, la carga generada como pila es siempre superior a la consumida como electrolizador, y el régimen permanente no se alcanza. Esto el lógico, ya que la pila ensayada está diseñada para funcionar con el mejor rendimiento en modo pila, y, por lo tanto, en modo electrolizador, se genera carga con menores rendimientos. Por lo tanto, nos parece que la elección de las

proporciones de carga/descarga no ha sido la adecuada, ya que en los demás ensayos no se alcanza el régimen permanente. Habría que realizar los ensayos con proporciones mayores de 9:1 para cumplir esta condición.

- También cabe destacar que la presión óptima de funcionamiento de la monocelda ensayada es 2 bar (desde el punto de vista de optimización de la cantidad de carga almacenada y recuperada), ya que es a esa presión, en la que se alcanzan las mayores cargas.
- Por último, cabe decir que a 3 bar de presión, el funcionamiento de esta monocelda disminuye sus rendimientos, ya que la cantidad de carga generada y consumida es mucho menor que en los ensayos a 1 y 2 bar.

6.4.2 -. Velocidad de carga y descarga:

En este apartado se estudiarán las curvas características del ensayo, tanto de tensión como de intensidad, para determinar la rapidez de los procesos. Asimismo, las curvas reales de los ensayos, se compararán con curvas de tendencia logarítmicas, ya que las medidas tienen mucho ruido, y si no se hace esto, sería imposible compararlas. El hecho de que las aproximaciones sean logarítmicas y no exponenciales, como cabría esperar, se debe principalmente a que la aproximación exponencial se ajusta muy mal a las curvas que tenemos.

Las curvas características de tensión e intensidad de cada ensayo tienen aproximadamente la misma forma, como se precia en las siguientes figuras, aunque lógicamente varían sus valores para cada experimento.

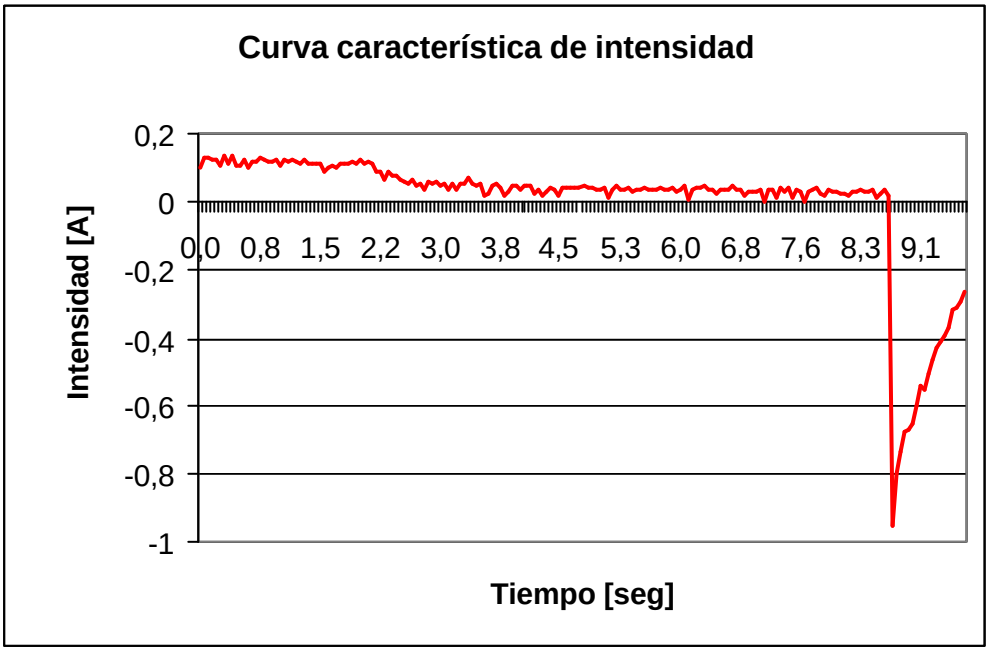


Figura 44. Curva característica de intensidad de los ensayos.

La parte positiva corresponde a la parte del ensayo en que la pila funciona en modo electrolizador, y la parte negativa, cuando funciona como pila.

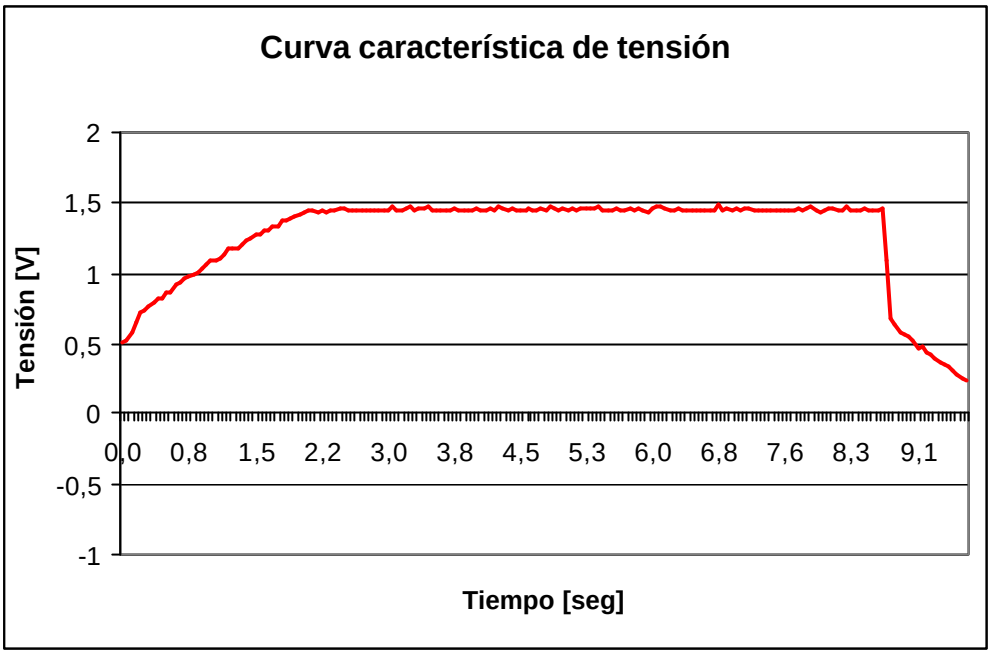


Figura 45. Curva característica de tensión de los ensayos.

Por lo tanto, en cada ensayo, analizaremos cuatro gráficas: dos, de tensión e intensidad, del ciclo de carga y dos, de tensión e intensidad, del ciclo de descarga. De los 50 ciclos de cada ensayo, se elegirá uno intermedio. Se estudiarán sus curvas de tendencia para determinar la rapidez. Para ello, se observará el factor que multiplica el logaritmo en cada curva de tendencia, como se verá a continuación.

ENSAYO 1

Ciclo de carga

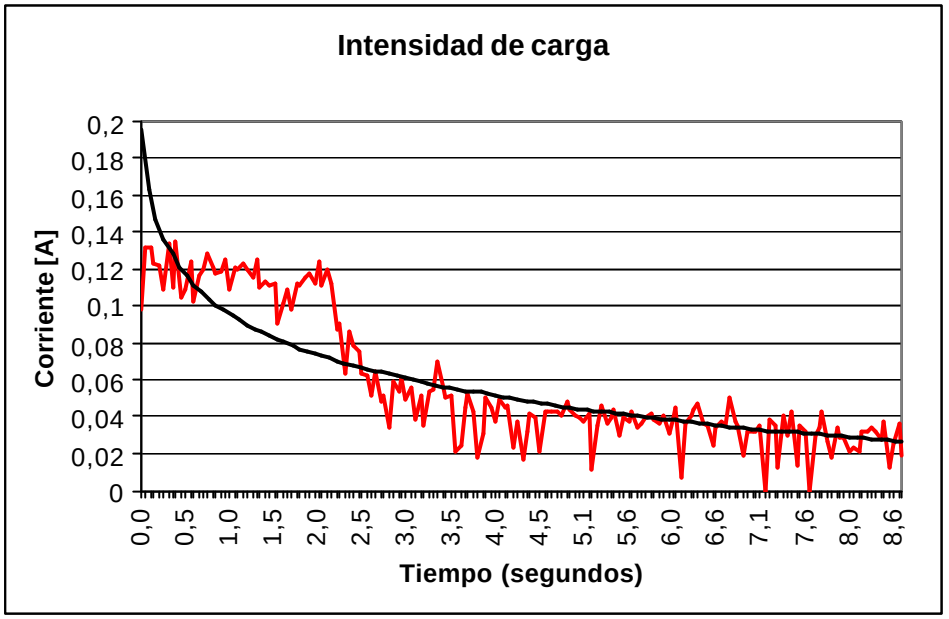


Figura 46. Intensidad de carga del ensayo 1. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

De la curva real, nos quedaremos con el valor inicial y final de intensidad del ciclo, que son:

Valor inicial	132 mA
Valor final	19 mA

Comprobamos que la intensidad inicial corresponde aproximadamente con los 111 mA que le corresponden a este ensayo, debido a su relación carga/descarga r=9:1.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = -0{,}0327 \cdot Ln(t) + 0{,}1951$

Por lo tanto, el factor que nos determina aproximadamente la rapidez de la intensidad de carga es el que multiplica al logaritmo neperiano: **-0.0327.**

La tensión de carga tiene la siguiente forma:

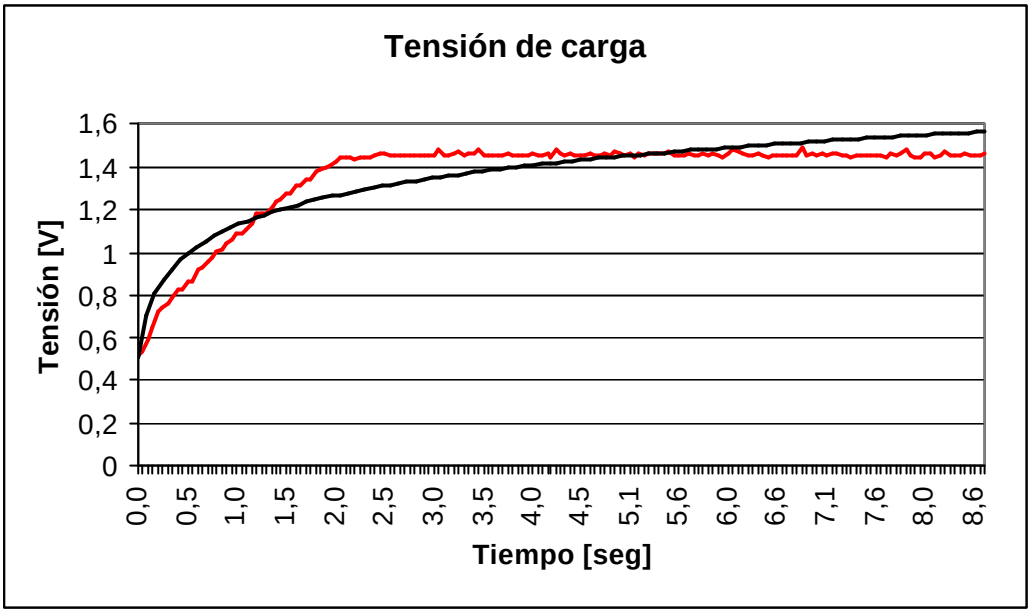


Figura 47. Tensión de carga del ensayo 1. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,527 V
Valor final	1,46 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = 0{,}2059 Ln(t) + 0{,}5006$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.2059**

<u>Ciclo de descarga</u>

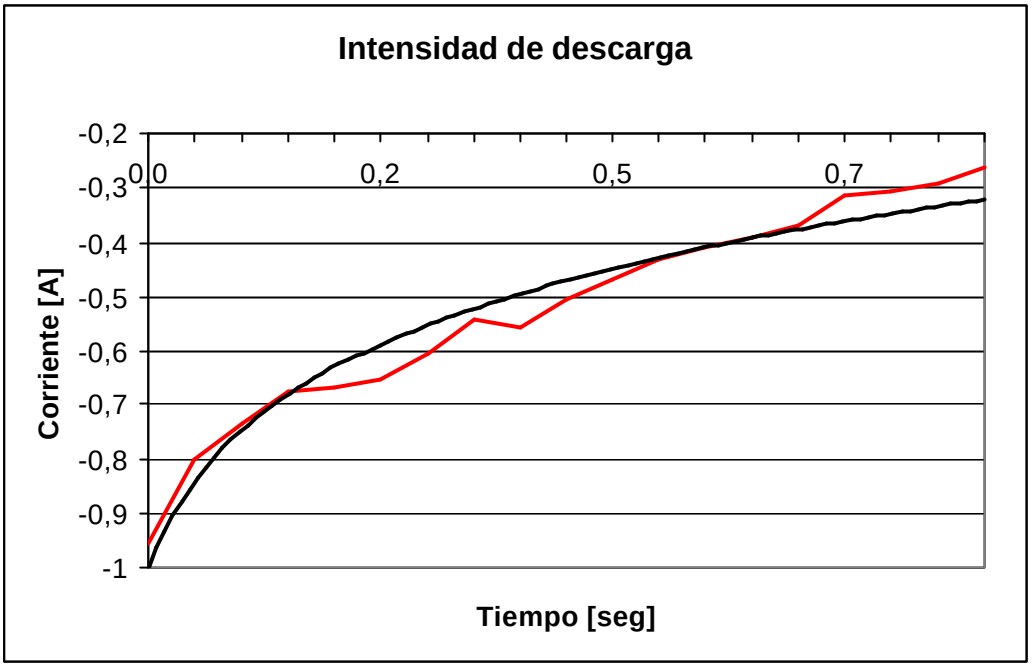


Figura 48. Intensidad de descarga del ensayo 1. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	-955 mA
Valor final	-264 mA

Se comprueba que la resistencia de cursor está bien ajustada para que la corriente de descarga sea aproximadamente de 1 A, con valor negativo porque es de descarga.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = 0{,}2314 Ln(t) - 1{,}0027$

El factor de rapidez de dicha curva es: **0.2314.**

La curva de tensión de descarga es:

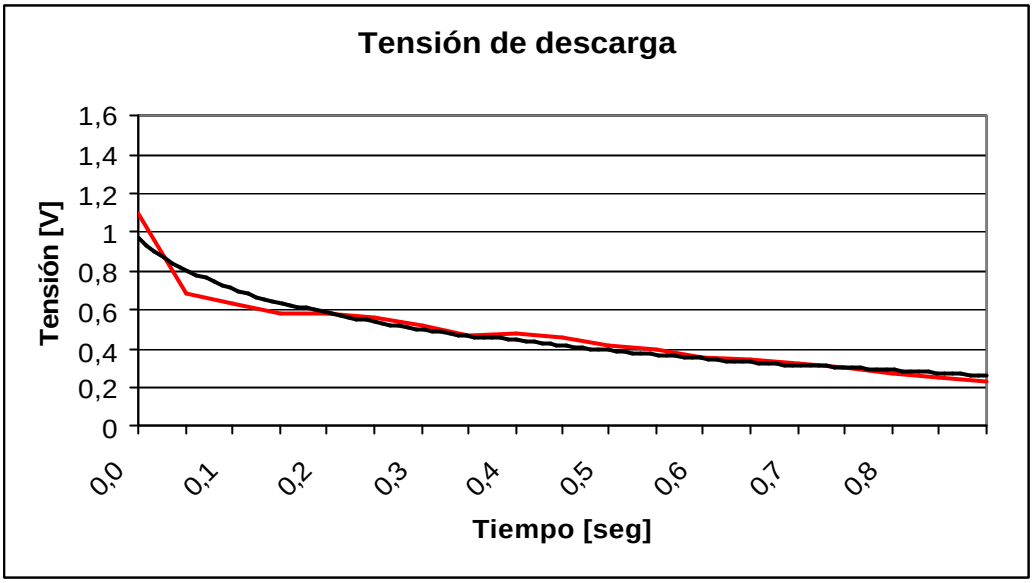


Figura 49. Tensión de descarga del ensayo 1. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	1,099 V
Valor final	0,299 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = -0{,}2423\mathrm{Ln}(t) + 0{,}9724$

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.2423.**

ENSAYO 2

Ciclo de carga

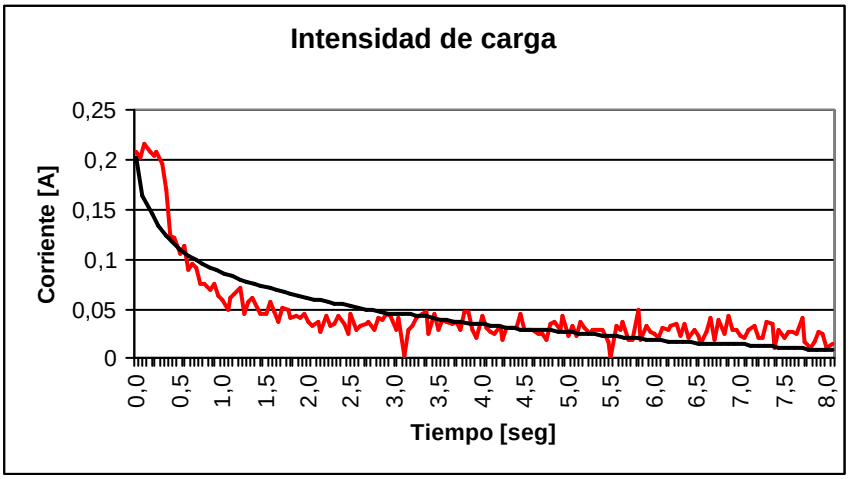


Figura 50. Intensidad de carga del ensayo 2. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	210 mA
Valor final	16 mA

Se comprueba que la corriente inicial es aproximadamente 200 mA, que se corresponden con los cálculos para una relación de carga/descarga r=5:1.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: I = -0,0382Ln(t) + 0,2026

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0382**

Para el caso de la tensión, tenemos la siguiente figura:

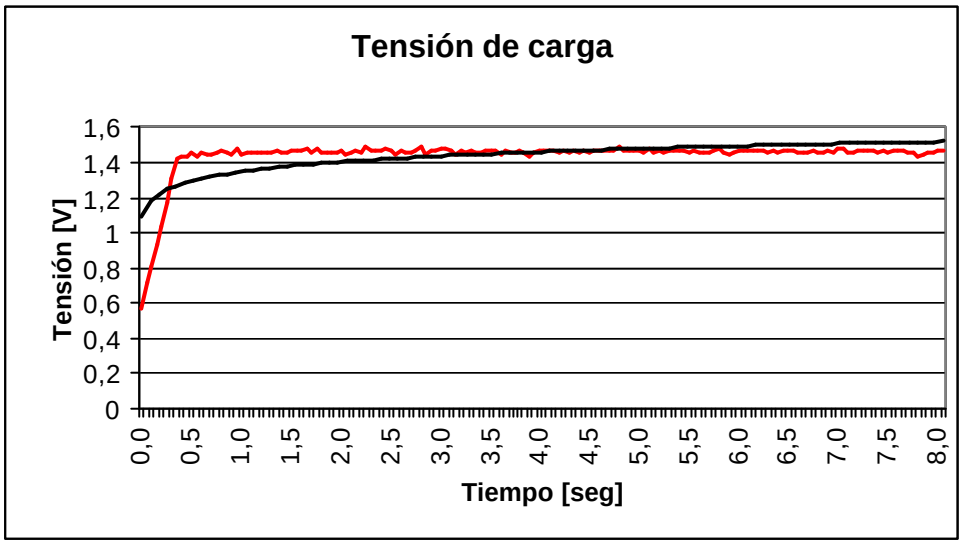


Figura 51. Tensión de carga del ensayo 2. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,562 V
Valor final	1,46 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = 0,0827Ln(t) + 1,0951

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0827.**

Ciclo de descarga

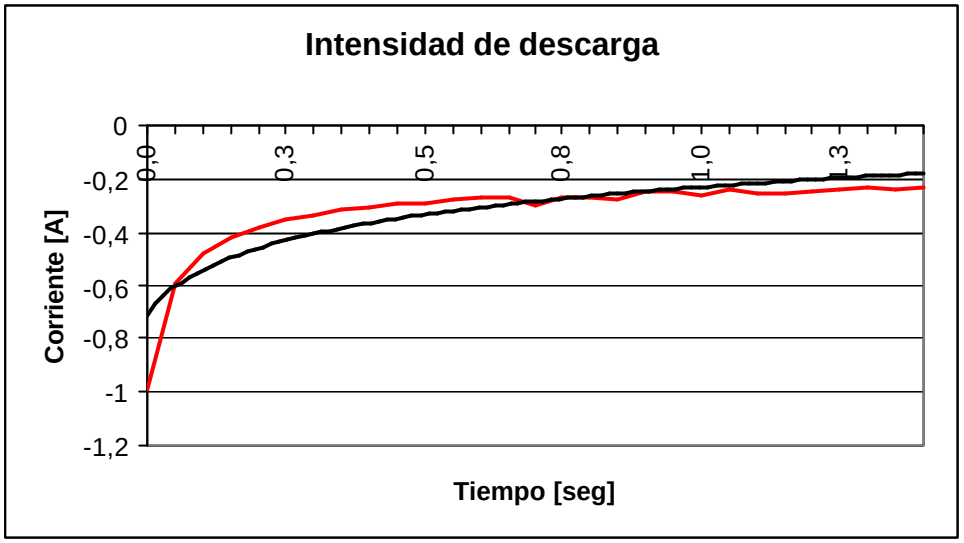


Figura 52. Intensidad de descarga del ensayo 2. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-994 mA
Valor final	-234 mA

Se comprueba que la corriente inicial es aproximadamente 1 amperio, corriente que queda fijada mediante las resistencias de cursor.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = 0{,}1587 Ln(t) - 0{,}7126$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.1587.**

Para la tensión de descarga se obtiene:

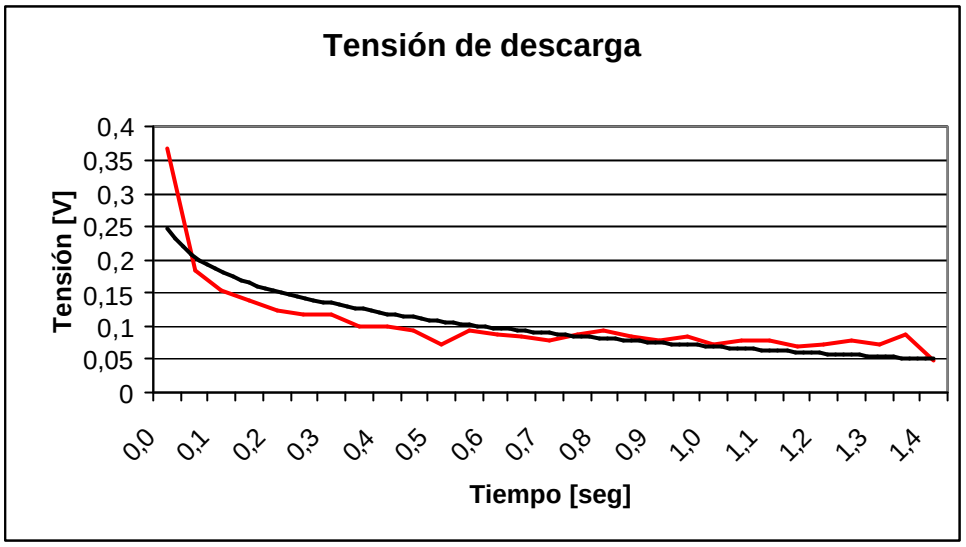


Figura 53. Tensión de descarga del ensayo 2. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.366 V
Valor final	0,049 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = -0,0586Ln(t) + 0,2468

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0586.**

ENSAYO 3

Ciclo de carga

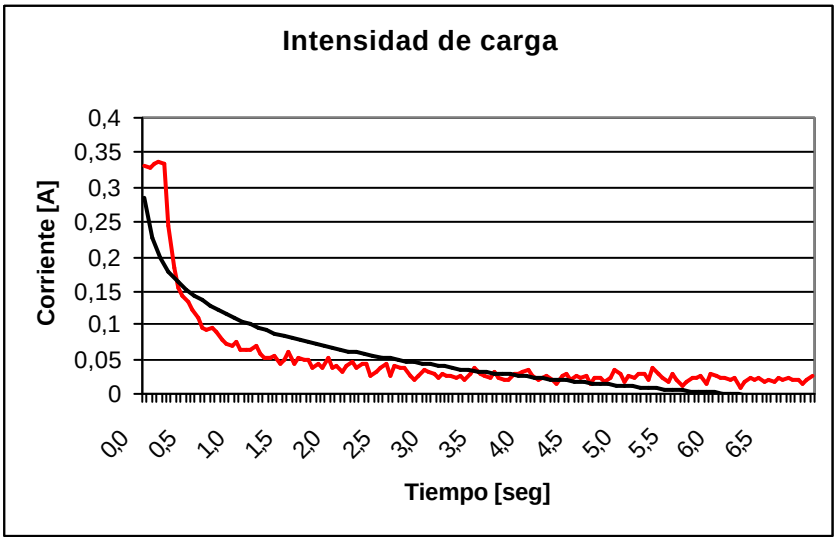


Figura 54. Intensidad de carga del ensayo 3. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	330 mA
Valor final	27 mA

Se comprueba que la corriente inicial es aproximadamente de 333 mA, que se corresponden con los cálculos para una relación de carga/descarga r=3:1.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: I = -0,0594Ln(t) + 0,2859.

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0594**

Para el caso de la tensión, se tiene:

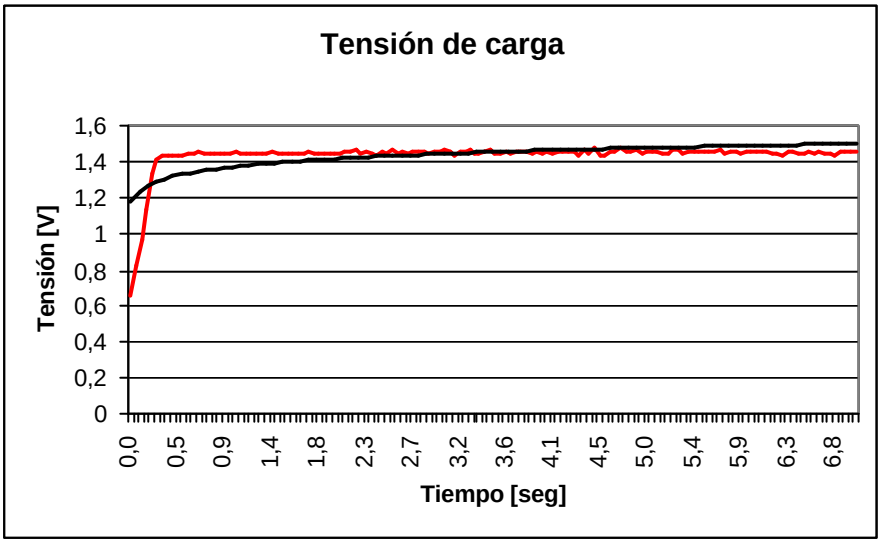


Figura 55. Tensión de carga del ensayo 3. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,654 V
Valor final	1,46 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = 0,0657Ln(t) + 1,1755

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0657.**

Ciclo de descarga

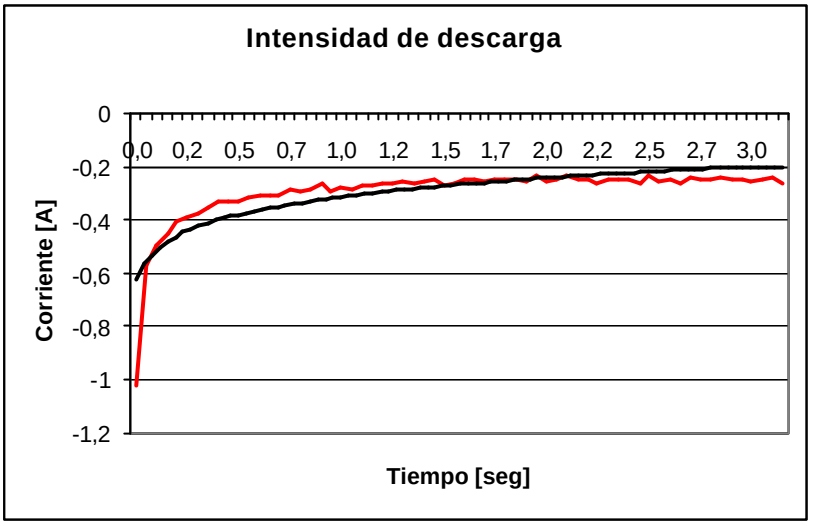


Figura 56. Intensidad de descarga del ensayo 3. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-1.020A
Valor final	-268 mA

Se comprueba que la corriente inicial es aproximadamente 1 amperio.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = 0{,}1021 Ln(t) - 0{,}6249$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.1021.**

Para la tensión de descarga se obtuvo:

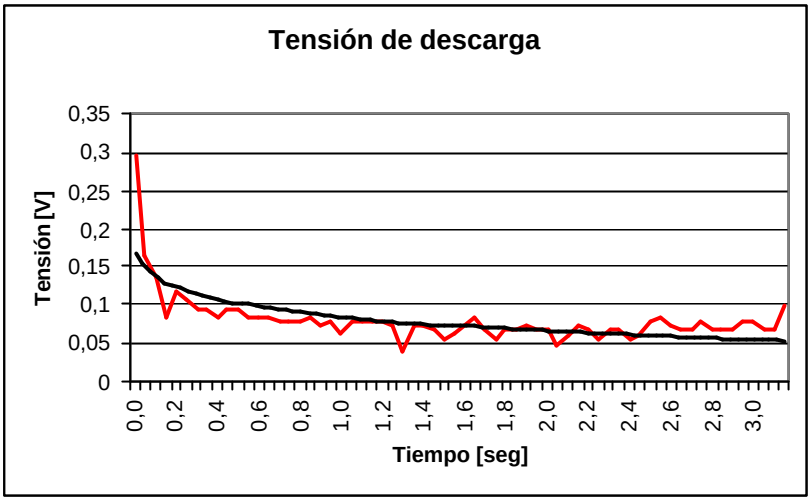


Figura 57. Tensión de descarga del ensayo 3. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.298 V
Valor final	0,098 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = -0,0275Ln(t) + 0,1682

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0275.**

ENSAYO 4

Ciclo de carga

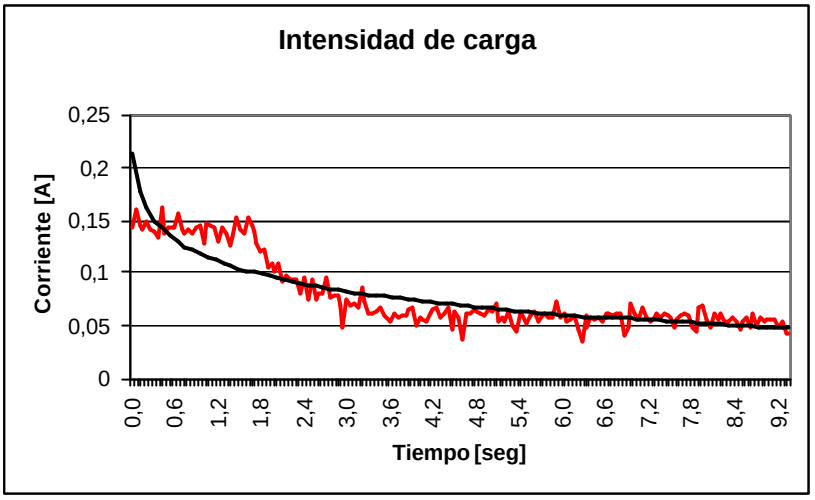


Figura 58. Intensidad de carga del ensayo 4. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	144 mA
Valor final	43 mA

Se comprueba que la corriente inicial es cercana a 111 mA, que es la intensidad de carga calculada para una relación de carga/descarga r=9:1.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = -0{,}0318 Ln(t) + 0{,}2135$.

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0318.**

Para la tensión:

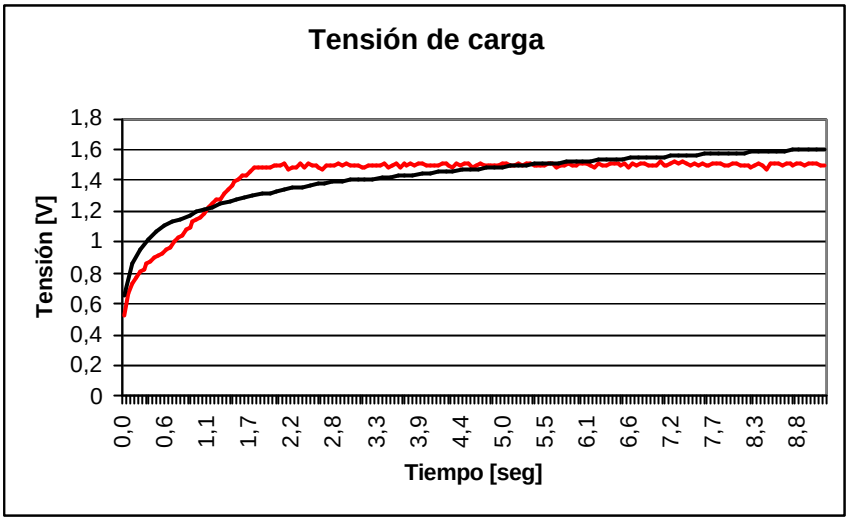


Figura 59. Tensión de carga del ensayo 4. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,522 V
Valor final	1,499 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = 0{,}182\mathrm{Ln}(t) + 0{,}6556$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.182.**

<u>Ciclo de descarga</u>

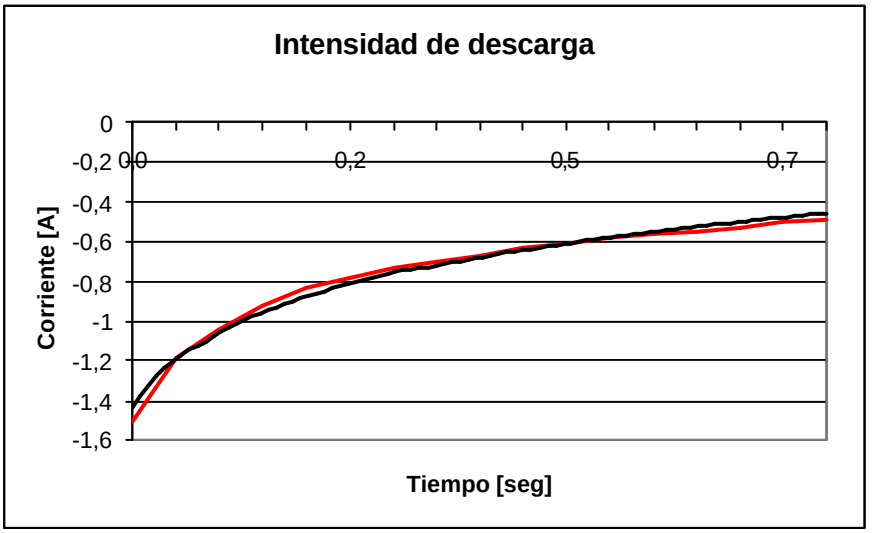


Figura 60. Intensidad de descarga del ensayo 4. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-1.505A
Valor final	-495 mA

Se observa que la corriente inicial es superior al amperio que debiera ser. Es decir, el ajuste mediante las resistencias no se hizo adecuadamente.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: I = 0,3431Ln(t) - 1,4301

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.3431.**

Para la tensión de descarga se obtuvo:

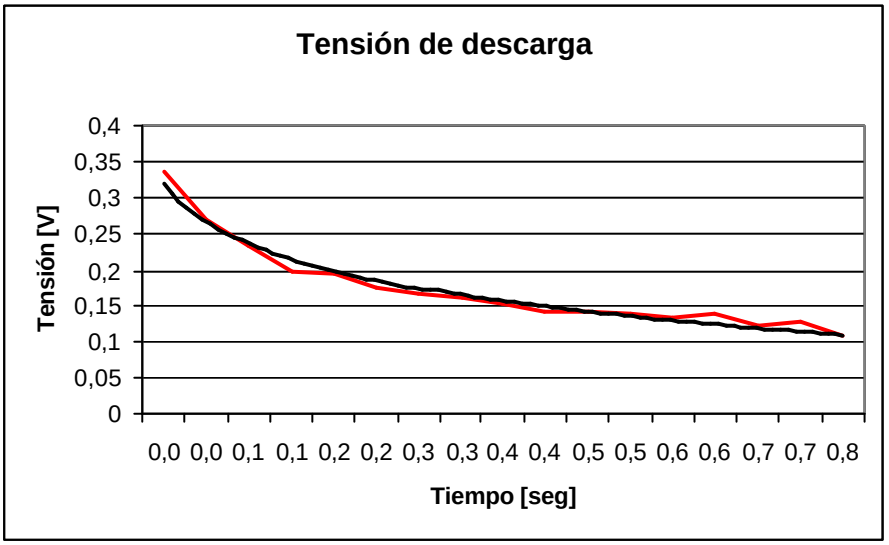


Figura 61. Tensión de descarga del ensayo 4. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.337 V
Valor final	0,107 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = -0,0742Ln(t) + 0,3188

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0742.**

ENSAYO 5

Ciclo de carga

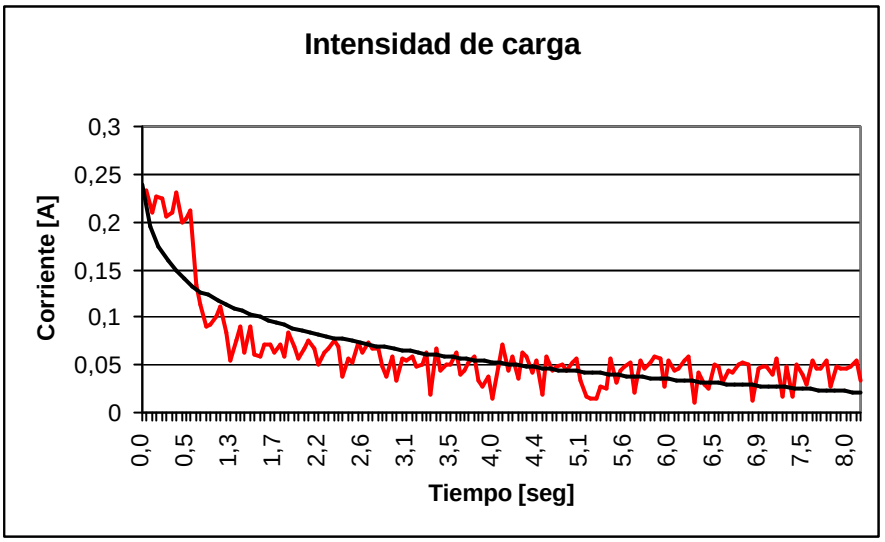


Figura 62. Intensidad de carga del ensayo 5. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	232 mA
Valor final	34 mA

Se comprueba que la corriente inicial es cercana a 200 mA, que es la intensidad de carga calculada para una relación de carga/descarga r=5:1, por lo que la fuente de alimentación está bien ajustada.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = -0{,}0437 Ln(t) + 0{,}2397$.

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0437.**

En tensión, se obtiene:

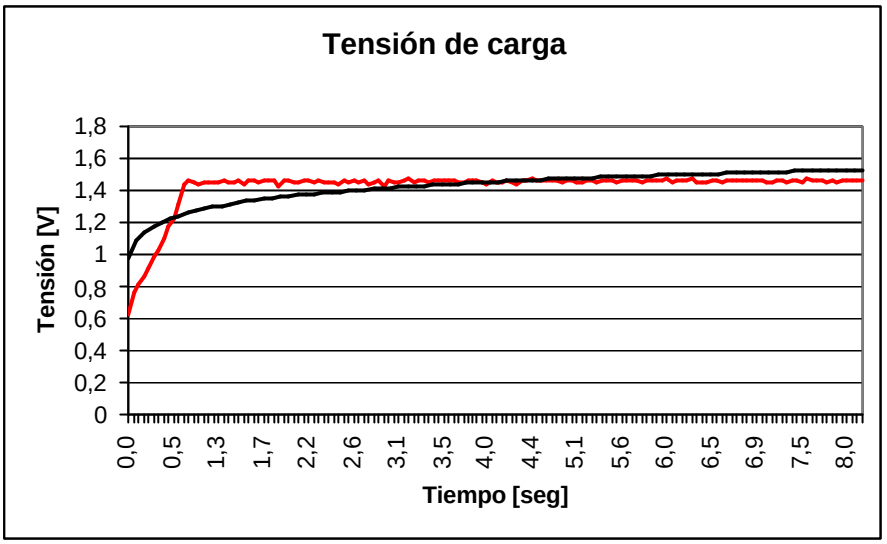


Figura 63. Tensión de carga del ensayo 5. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,615 V
Valor final	1,465 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = 0{,}1101Ln(t) + 0{,}9818$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.1101.**

<u>Ciclo de descarga</u>

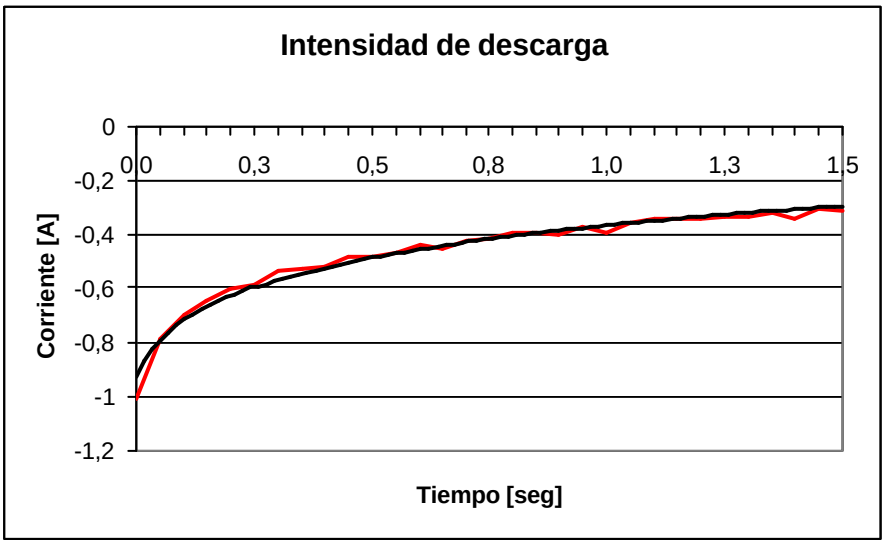


Figura 64. Intensidad de descarga del ensayo 5. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-1.008A
Valor final	-308 mA

Se observa que la corriente inicial es de 1 amperio, luego el ajuste está bien realizado.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: I = 0,1844Ln(t) - 0,9242

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.1844.**

Para la tensión, se obtuvo:

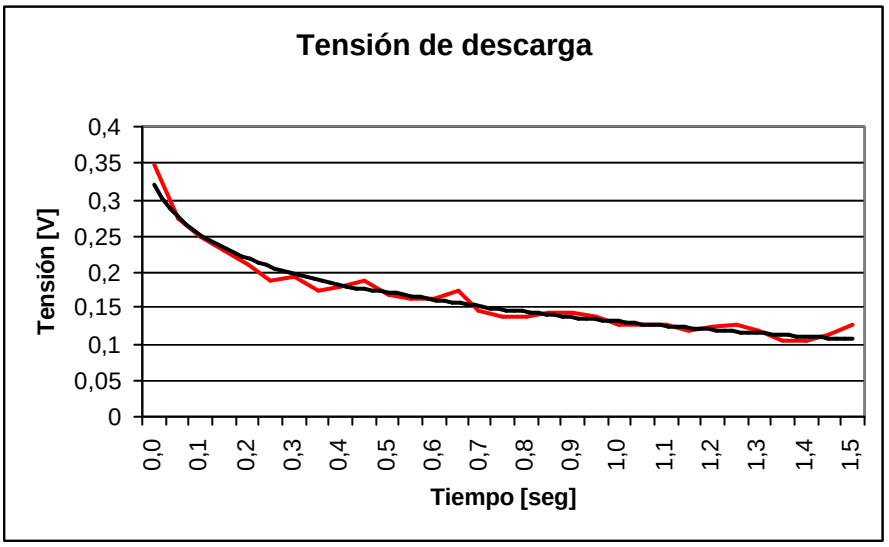


Figura 65. Tensión de descarga del ensayo 5. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.347 V
Valor final	0,127 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = -0,0625Ln(t) + 0,3206

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0625.**

ENSAYO 6

Ciclo de carga

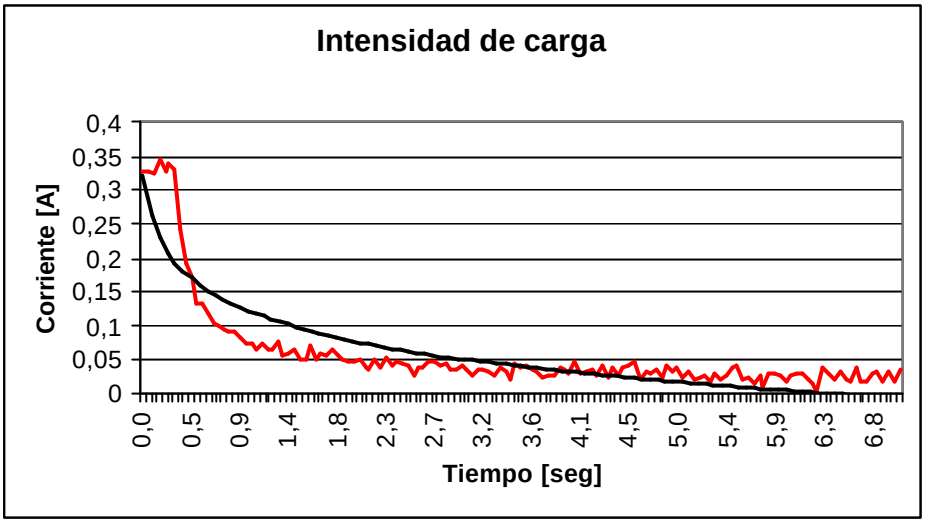


Figura 66. Intensidad de carga del ensayo 6. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	326 mA
Valor final	33 mA

Se comprueba que la corriente inicial es cercana a 333 mA, por lo que la fuente de alimentación está bien ajustada.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = -0{,}0659Ln(t) + 0{,}3202$.

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0659.**

En tensión, se observa:

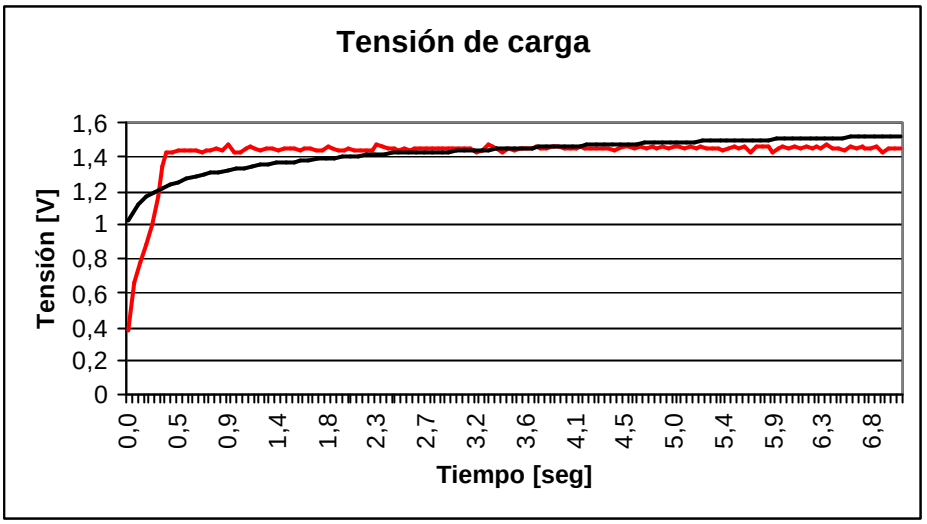


Figura 67. Tensión de carga del ensayo 6. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,381 V
Valor final	1,455 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = 0{,}1015Ln(t) + 1{,}0207$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.1015.**

<u>Ciclo de descarga</u>

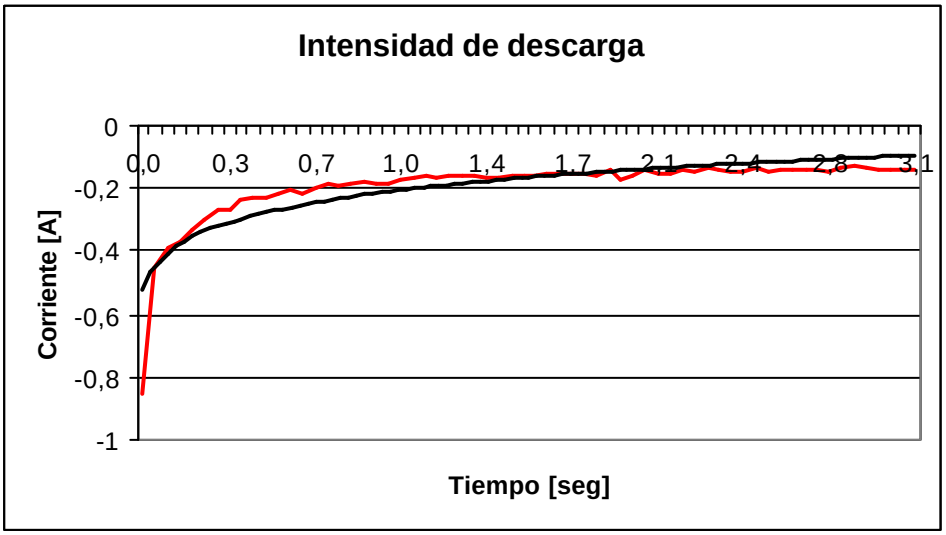


Figura 68. Intensidad de descarga del ensayo 6. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-853 mA
Valor final	-142 mA

Se observa que la corriente inicial es de casi 1 amperio, aunque hay una diferencia de 150 mA.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: I = 0,1014Ln(t) - 0,5192

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.1014.**

Para la tensión, se obtuvo:

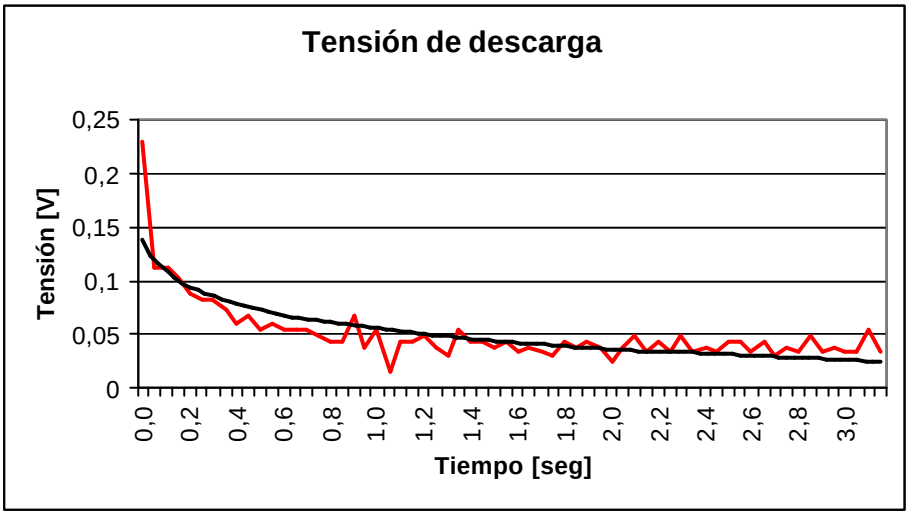


Figura 69. Tensión de descarga del ensayo 6. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.229 V
Valor final	0,034 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = -0,0274Ln(t) + 0,1389

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0274.**

ENSAYO 7

Ciclo de carga

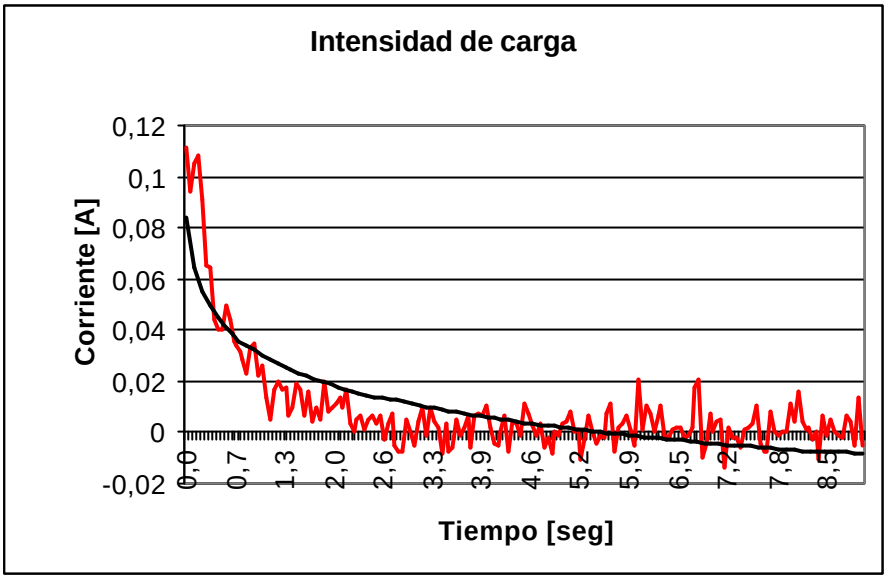


Figura 70. Intensidad de carga del ensayo 7. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

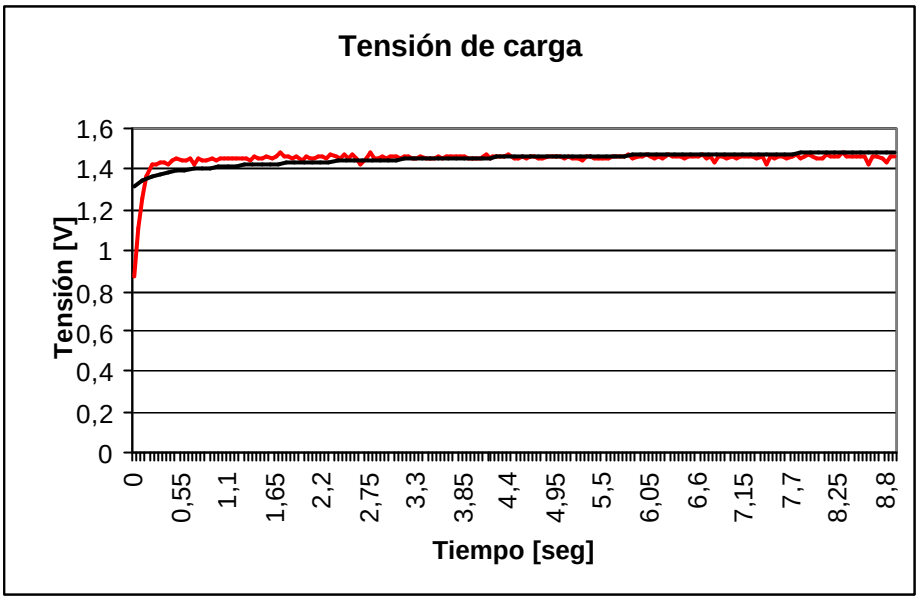
Valor inicial	111 mA
Valor final	-5 mA

Se comprueba que la corriente inicial es igual a 111 mA, por lo que la fuente de alimentación está bien ajustada, ya que el ensayo es a r=9:1.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = -0{,}0178 Ln(t) + 0{,}084$.

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0178.**

En tensión, se observa:



:Figura 71. Tensión de carga del ensayo 7. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,869 V
Valor final	1,46 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = 0{,}0325Ln(t) + 1{,}3129$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0325.**

<u>Ciclo de descarga</u>

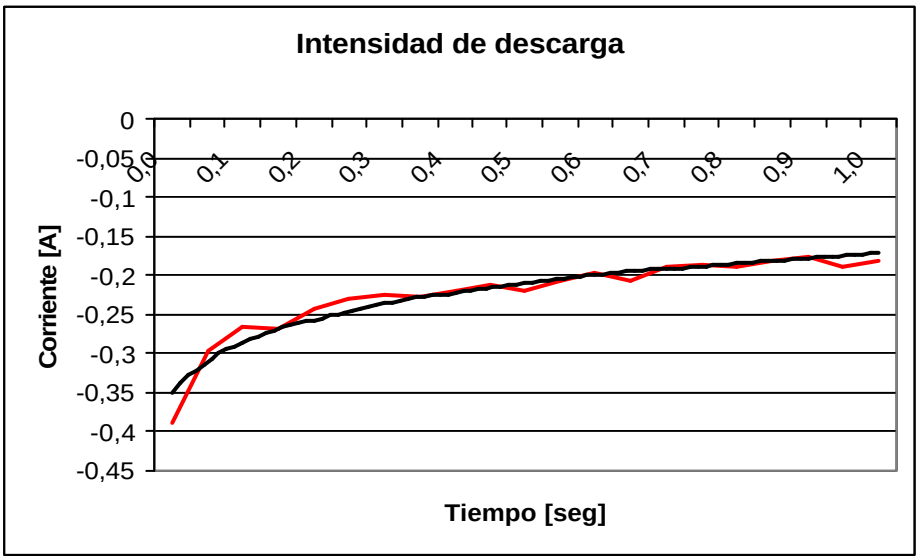


Figura 72. Intensidad de descarga del ensayo 7. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-387 mA
Valor final	-181 mA

Se observa que la corriente inicial es muy inferior a 1 amperio, como cabría esperar. Por lo tanto, se ve que en este ensayo se cometió un error a la hora de ajustar las resistencias de cursor. Este hecho confirma que en el apartado anterior (6.4.2), el balance de cargas para este ensayo no fuese satisfactorio.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = 0{,}0588 Ln(t) - 0{,}3507$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0588.**

Para la tensión, se obtuvo:

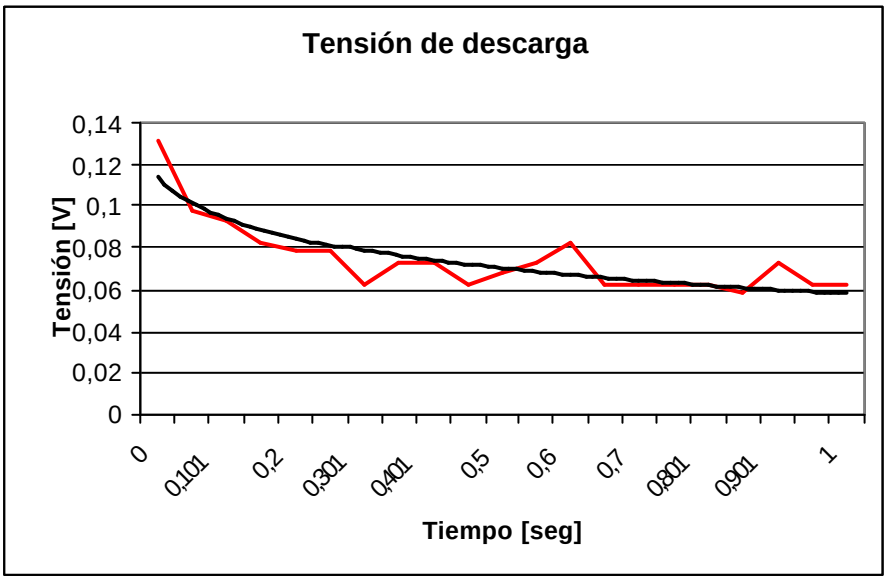


Figura 73. Tensión de descarga del ensayo 7. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.132 V
Valor final	0,063 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: V = -0,0183Ln(t) + 0,1142

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0183.**

ENSAYO 8

Ciclo de carga

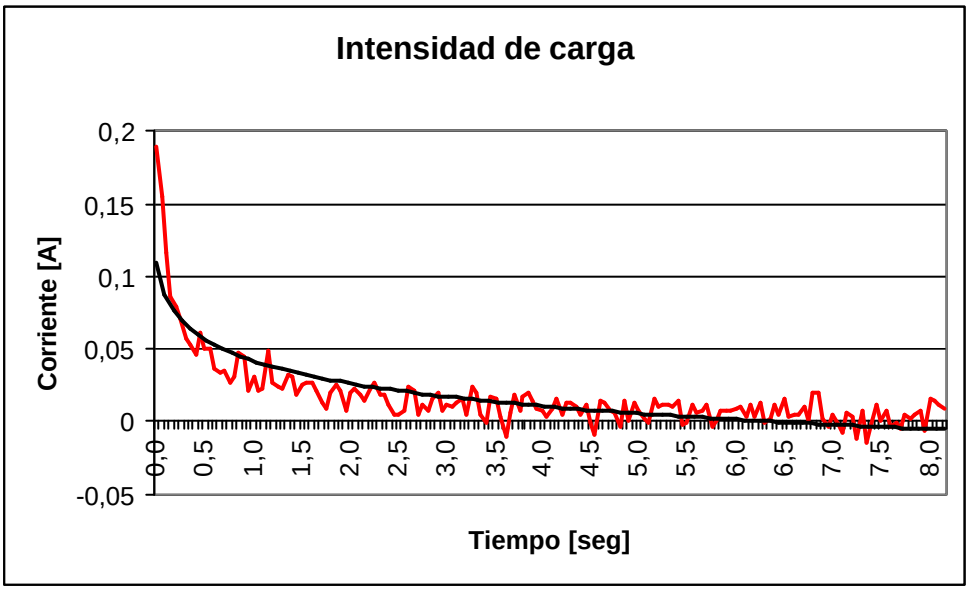


Figura 74. Intensidad de carga del ensayo 8. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	189 mA
Valor final	9 mA

Se comprueba que la corriente inicial es aproximadamente 200 mA, por lo que la fuente de alimentación está bien ajustada, ya que el ensayo es a r=5:1.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: I = -0,0227Ln(t) + 0,1104.

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0227.**

En tensión, se observa:

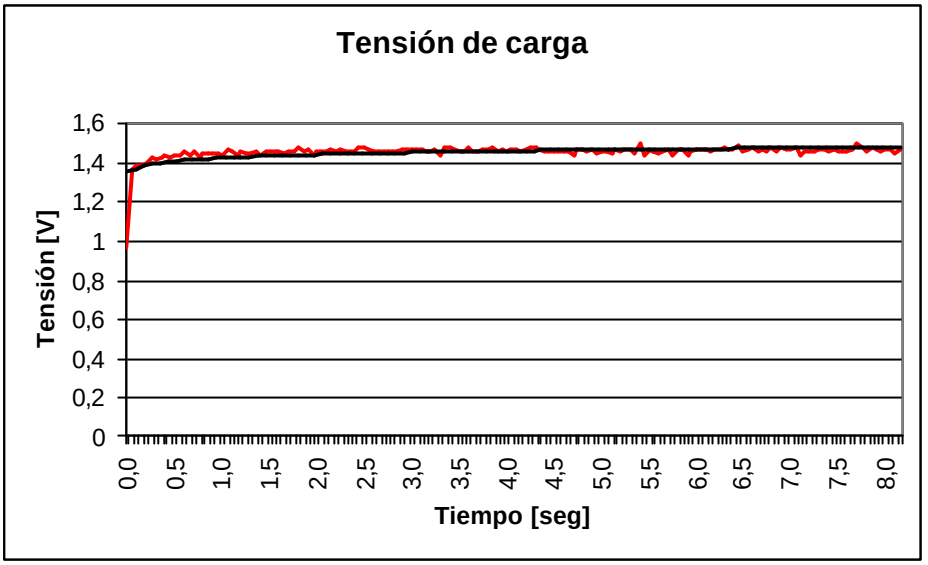


Figura 75. Tensión de carga del ensayo 8. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	0,957 V
Valor final	1,46 V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = 0{,}0252Ln(t) + 1{,}3466$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0252.**

Ciclo de descarga

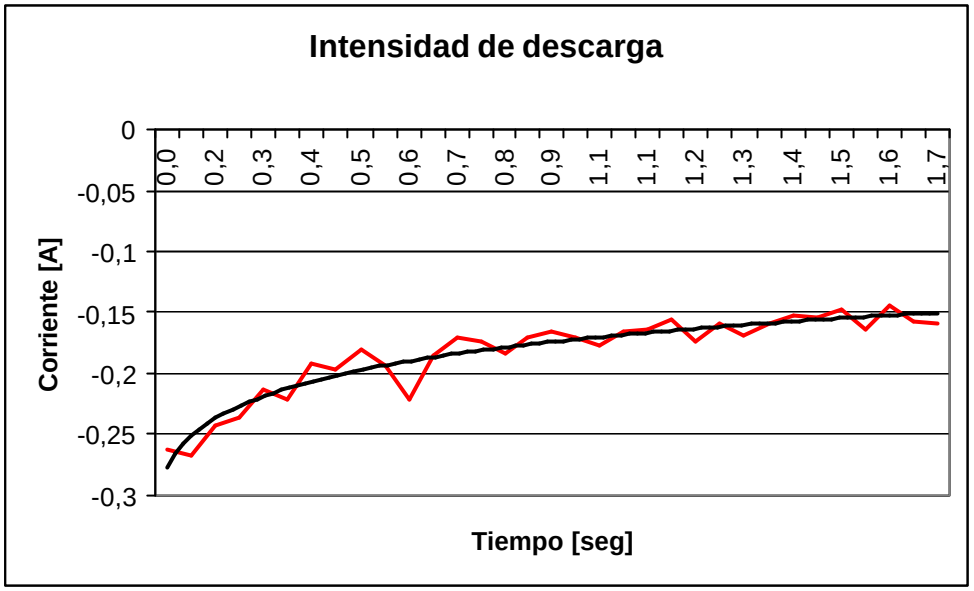


Figura 76. Intensidad de descarga del ensayo 8. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-263 mA
Valor final	-160 mA

Se observa que la corriente inicial es muy inferior a 1 amperio, como era de esperar. Por lo tanto, se ve que en este ensayo también se cometió un error a la hora de ajustar las resistencias de cursor. Este hecho confirma que en el apartado anterior (6.4.1), el balance de cargas para este ensayo tampoco fuese satisfactorio.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = 0{,}036 Ln(t) - 0{,}2767$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0360.**

Para la tensión, se obtuvo:

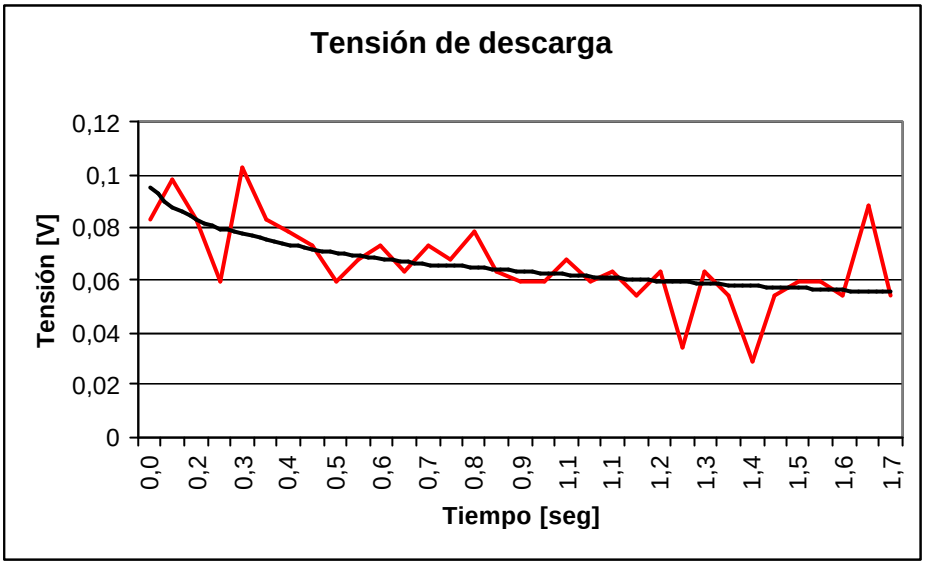


Figura 77. Tensión de descarga del ensayo 8. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.083 V
Valor final	0,054V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = -0{,}0116 Ln(t) + 0{,}0958$

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0116.**

ENSAYO 9

Ciclo de carga

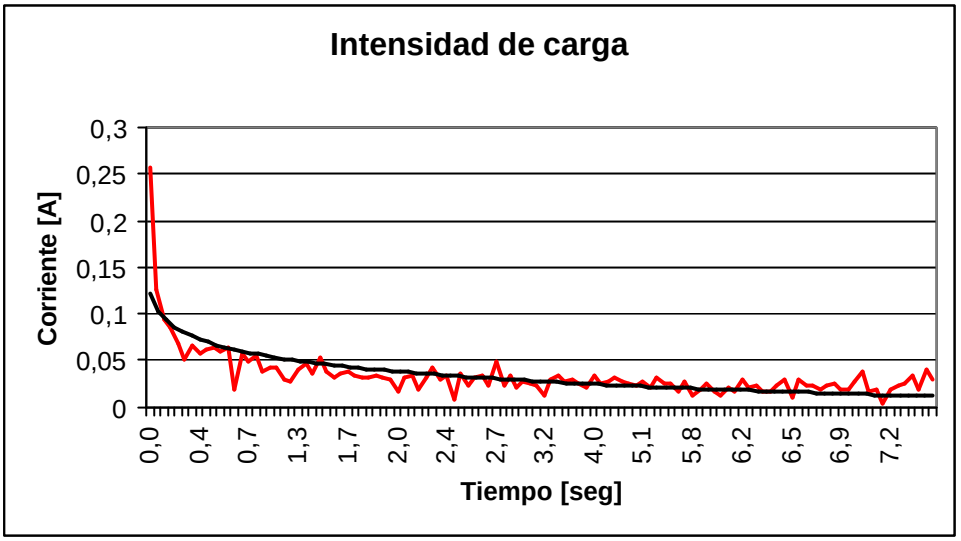


Figura. 78 Intensidad de carga del ensayo 9. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	257 mA
Valor final	30 mA

Se comprueba que la corriente inicial es inferior a 333 mA, por lo que la fuente de alimentación no está muy bien ajustada, ya que el ensayo es a r=3:1.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = -0{,}0231 Ln(t) + 0{,}1212$.

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **-0.0231.**

En tensión, se observa:

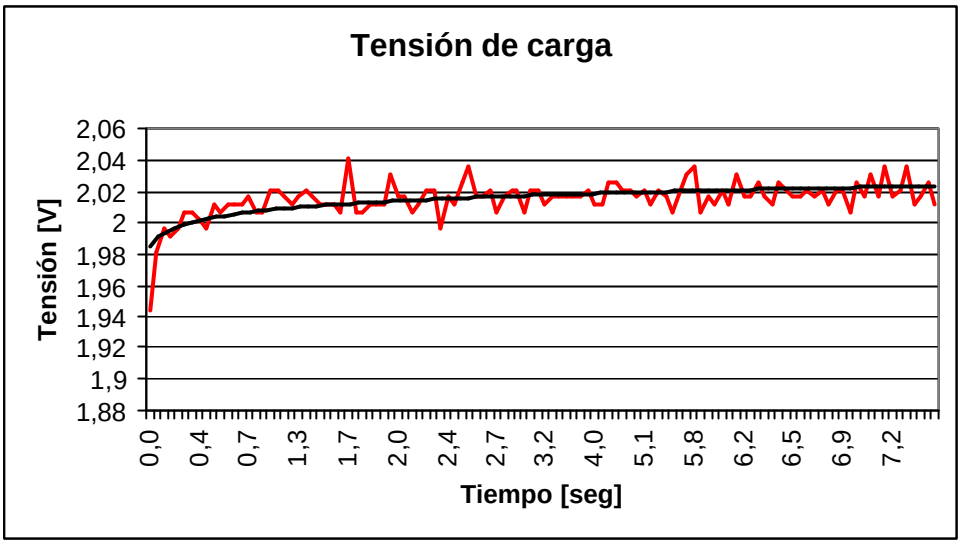


Figura 79. Tensión de carga del ensayo 9. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	1,943 V
Valor final	2,012 V

Se observa de nuevo que la fuente de alimentación no está bien ajustada, ya que las tensiones son muy elevadas, en comparación con el resto de ensayos.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = 0{,}0082Ln(t) + 1{,}9846$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0082.**

Ciclo de descarga

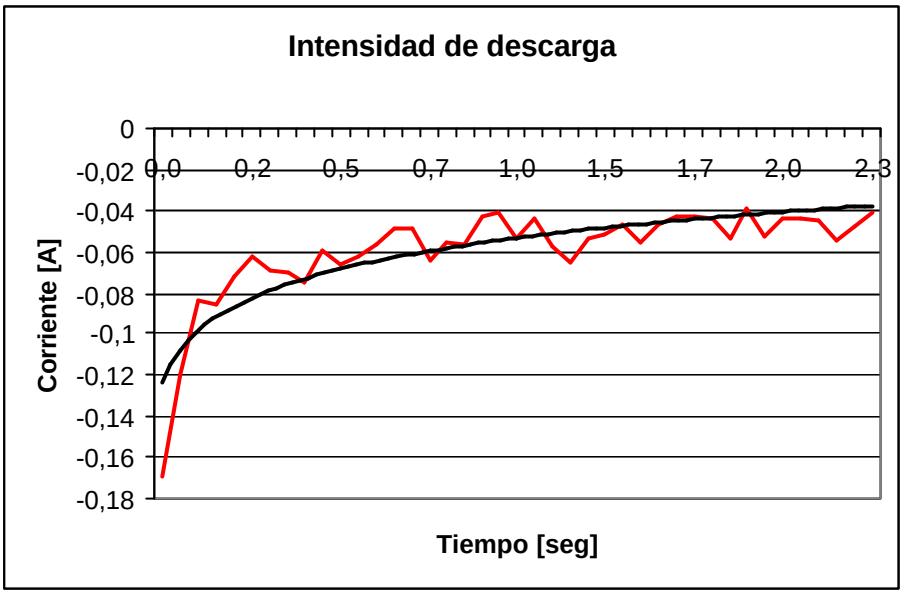


Figura 80. Intensidad de descarga del ensayo 9. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva real:

Valor inicial	-169 mA
Valor final	-41 mA

Se observa que la corriente inicial es muy inferior a 1 amperio, como cabría esperar. Por lo tanto, se ve que en este ensayo también se ha cometido un error a la hora de ajustar las resistencias de cursor. Por lo tanto, esto confirma que en el balance de cargas del apartado 6.4.1 para este ensayo, se obtuviese un enorme error.

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $I = 0{,}0233 Ln(t) - 0{,}1237$

Y el factor de rapidez de la tensión de carga es entonces: **0.0233.**

En tensión, se tiene:

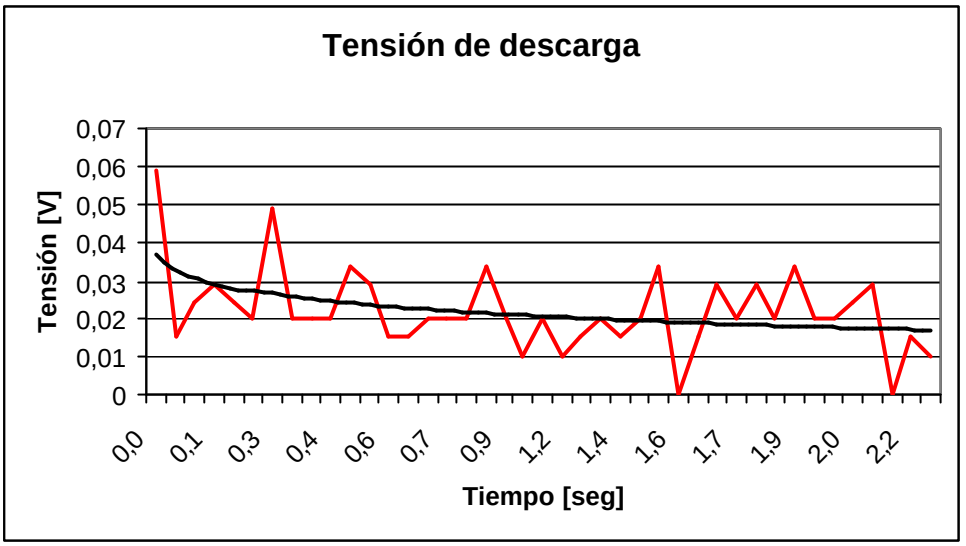


Figura 81. Tensión de descarga del ensayo 9. Rojo=medidas, negro=curva de tendencia

Curva de medidas:

Valor inicial	0.059 V
Valor final	0,010V

La expresión matemática de la curva de tendencia es: $V = -0{,}0054\mathrm{Ln}(x) + 0{,}0368$

El factor de rapidez de dicha curva es: **-0.0054.**

Análisis de los resultados obtenidos

Se presenta una tabla resumen de todos los factores de rapidez que se han obtenido para cada caso:

	I carga	I descarga	U carga	U descarga
ENSAYO 1	-0,0327	0,2314	0,2059	-0,2423
ENSAYO 2	-0,0382	0,1587	0,0827	-0,0586
ENSAYO 3	-0,0594	0,1021	0,0657	-0,0275
ENSAYO 4	-0,0318	0,3431	0,182	-0,0742
ENSAYO 5	-0,0437	0,1844	0,1101	-0,0625
ENSAYO 6	-0,0659	0,1014	0,1015	-0,0274
ENSAYO 7	-0,0178	0,0588	0,0325	-0,0183
ENSAYO 8	-0,0227	0,036	0,0252	-0,0116
ENSAYO 9	-0,0231	0,0233	0,0082	-0,0054

- Como era de esperar, las intensidades de descarga son más rápidas que las de carga (valores absolutos de la columna de $I_{descarga}$ mayores que los de I_{carga}), ya que el dispositivo está dimensionado para funcionar correctamente como pila, y no como electrolizador.
- Sin embargo, las tensiones de carga son más rápidas que las de descarga. Esto se debe, principalmente, a que en modo electrolizador (carga) se alcanzan tensiones más elevadas que en modo pila (descarga), por lo que las pendientes de las curvas son más pronunciadas.
- En la corriente de carga, se observa siempre la misma tendencia. La curva parte de una valor inicial (que depende de la relación de carga/descarga que le corresponda al ensayo), se mantiene brevemente en dicho valor, y va disminuyendo rápidamente hasta prácticamente un valor nulo. A medida que se disminuye la relación de carga/descarga en los ensayos isobáricos, la corriente de

carga inicial es mayor, por lo que su pendiente es más pronunciada hasta llegar a cero, de ahí que los factores vayan aumentando su valor absoluto, a medida que se disminuye dicha relación.

- En la corriente de descarga, se observa el mismo fenómeno que en la corriente de carga. Se parte de un valor de 1 amperio aproximadamente hasta acercarse a un valor final nulo. A medida que disminuye la relación carga/descarga, el tiempo de funcionamiento como pila aumenta, y la curva es más suave, es decir, va descargando más lentamente. Como cabría esperar, el proceso de descarga es más rápido que el de carga.
- Parece que las distintas presiones aplicadas a los gases, no afectan demasiado a la rapidez en que se producen los procesos, por lo que no se puede extraer ninguna conclusión. Si cabe decir, que a la presión de 3 bar los procesos de carga y descarga parecen discurrir a velocidades menores.

6.4.3 -. Cálculo del rendimiento energético en recuperación:

Como hemos definido anteriormente, el rendimiento energético de recuperación es:

$$? \text{Re}\,cuperacion \; ? \; \frac{E_{dada(pila)}}{E_{recibida(electrolizador)}}$$

Por lo tanto, para calcularlo, hace falta calcular la energía dada y recibida. Como sabemos, la potencia se define como: $P \; ? \; \frac{dE}{dt}$, por lo que un diferencial de energía sería, $dE \; ? \; P \cdot dt$. Como conocemos la potencia instantánea P(t)=U·I, que es una de las columnas del registro de medidas, para calcular la energía tan solo tenemos que integrar.

Por lo tanto, a partir de los datos registrados, calcularemos cada diferencial de energía como, $dE=P\cdot(T_{n+1} - T_{n-1})/2$, según la regla trapezoidal. Para calcular la energía total dada en el ensayo, solo habrá que sumar todos los diferenciales cuando la corriente es negativa (corriente de descarga), y para calcular la energía total recibida, habrá que sumar los diferenciales cuando la corriente es positiva. De esta manera, obtendremos el rendimiento energético de recuperación en cada ensayo, como se muestra en la siguiente tabla:

ENSAYO	TOTAL ENERGIA DADA	TOTAL ENERGIA RECIBIDA	? RECUPERACION
1	12,25 J	31,30 J	39,25%
2	3,37 J	26,04 J	12,96%
3	4,66 J	22,67 J	20,55%
4	7,60 J	41,04 J	18,52%
5	7,44 J	42,11 J	17,66%
6	2,43 J	25,41 J	9,61%
7	3,16 J	10,44 J	30,32%
8	1.23 J	5.47 J	22.48 %
9	0,53 J	28,19 J	1,88%

A la vista de los resultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

? Si la pila que se ha ensayado, estuviese dimensionada óptimamente en los dos sentidos de funcionamiento, electrolizador y pila, tendríamos rendimientos en cada sentido del 80-90%, aproximadamente. Como el rendimiento energético en recuperación tiene en cuenta el proceso de hidrólisis y de generación a la vez, entonces, como máximo, se podrían obtener rendimientos del 64-81%. En nuestro caso, se ha ensayado con una pila convencional, la cual está optimizada solo en el sentido de funcionamiento como generador de pila, por lo que no llegamos a rendimientos tan altos. En cualquier caso, **se ha podido hacer funcionar en los dos modos una pila de combustible convencional.**

? Se puede apreciar en la tabla, que los mayores rendimientos se obtienen en los ensayos con relación de carga/descarga 9:1. Esto se debe, a que en dichos ensayos se ha alcanzado el régimen permanente y los tiempos se han elegido adecuadamente. Además, a dicha relación de carga/descarga, le corresponde la intensidad de electrolizador más pequeña. Por lo tanto, se puede afirmar que **la pila funciona con mejores rendimientos, cuánto menor es la corriente de electrolizador**.

? También se puede apreciar que a medida que se disminuye la relación carga/descarga, los rendimientos también disminuyen, lo cual es lógico, ya que en dichos ensayos no se alcanza el régimen permanente y la corriente de electrolizador es cada vez mayor.

? Parece que la presión óptima de funcionamiento de la monocelda ensayada se encuentra entre 1 y 2 bar. A partir de 3 bar, los rendimientos caen bruscamente, lo cual se puede deber a fugas de los gases o a una estructura topológica de los canales de las placas bipolares adaptada a presiones inferiores a 3 bares. Otra posible causa podría ser la estructura porosa de la capa catalítica de los electrodos (porosidad con poros del orden 1 ? m).

7-. CONCLUSIONES:

1. En este proyecto se ha realizado una revisión exhaustiva de la literatura de las pilas de combustible poliméricas, así como de los electrolizadores de membrana polimérica. Mediante dicho estudio teórico, se ha profundizado en las dificultades que se presentan cuando se quiere utilizar una pila de combustible en sentido inverso al habitual, es decir, como electrolizador. Se han centrado los principales problemas que aparecen cuando se quiere optimizar el dispositivo en ambos sentidos: *el tratamiento del agua, los electrodos bifuncionales y los catalizadores reversibles.* También se han estudiado los parámetros clave en la reversibilidad de una pila de combustible: *tiempo de almacenamiento, velocidad de carga y descarga, rendimiento energético en recuperación, tipo de membrana, tipo y carga del catalizador, estructura de los canales o el nivel de humedad en la membrana.*

2. Todo este estudio teórico se ha apoyado en un protocolo experimental riguroso sobre una monocelda, que sirve para estudiar la reversibilidad de la misma. En dicho protocolo, se han desarrollado varios circuitos electrónicos, así como un programa de adquisición de datos que podrán servir para futuras investigaciones. Finalmente, se han realizado 9 ensayos de reversibilidad y se han analizado sus resultados en tres vertientes:

a/ comprobación del balance de carga

b/ análisis de los procesos de carga y descarga

c/ cálculo del rendimiento energético en recuperación.

3. En cuanto a los resultados obtenidos de los ensayos, se ha podido determinar que, utilizando una pila de combustible convencional, se recomienda utilizar relaciones de carga/descarga mayores a 9:1 para alcanzar el régimen permanente y mayores rendimientos.

4. Por otra parte, la presión óptima de funcionamiento de la monocelda ensayada se encuentra entre 1 y 2 bar. En cuanto a los rendimientos obtenidos, cabe destacar que al estar ensayando una pila convencional que no está dimensionada para funcionar en sentido reversible, dichos rendimientos no son muy elevados (30-40%). Sin embargo, se espera que si se aplican las mejoras relacionadas con la optimización de la reversibilidad de la pila, que ahora mismo, están en fase de investigación, se podrían alcanzar rendimientos del 60-80%.

5. Como es sabido, la reacción en el cátodo se produce más lentamente que en el ánodo cuando la pila funciona como generador. Se ha comprobado que este efecto también se produce en modo electrolizador. Esto sigue siendo uno de los puntos críticos en las investigaciones de la reversibilidad de las pilas de combustible, que limita el funcionamiento de estos dispositivos.

6. Otro punto a destacar es que se han entrelazado dos campos que, en principio, no tenían relación, que son: el circuito electrónico del temporizador y las reacciones químicas que se producen en la pila de combustible, es decir, se ha conseguido controlar electrónicamente los procesos electroquímicos que se producen en la pila.

De esta manera, un futuro desarrollo importante sería el control de regulación automático de la pila.

7. Se han detectado varios errores durante la parte experimental, que se han ido subsanando para obtener mejores resultados. Dichos errores quedan documentados para futuras investigaciones sobre la reversibilidad de la pila.

8. Este proyecto es el primero que se realiza en el ámbito nacional de investigación en pilas de combustible cuando operan de manera reversible.

9. Por último, cabe destacar que este proyecto no es proyecto de ingeniería convencional, sino que tiene un gran componente de ciencia aplicada al campo de la energía, por lo que su estructura no es la habitual.

8-. FUTUROS DESARROLLOS Y POSIBLES APLICACIONES:

Como se ha comprobado, la reversibilidad de las pilas de combustible todavía se encuentra en fase experimental. Las próximas tareas a realizar se centran en la optimización de estos dispositivos en los dos sentidos de funcionamiento conjuntamente, es decir, como generador y como electrolizador. Para conseguir esto, se está investigando con nuevos materiales para la capa de difusión, para los catalizadores y para los electrodos. El Instituto de Automática Industrial (IAI) y el Instituto de Cerámica y Vidros (ICV), pertenecientes al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), están realizando investigaciones con electrodos bifuncionales. Otras investigaciones se centran en el tipo de catalizador, en el diseño de la topología de los canales o en el grosor de la capa de difusión.

Uno de los factores más importantes a la hora de optimizar la reversibilidad de la pila, es el nivel de humedad existente en la membrana. Por ello, se recomienda que se desarrollen ensayos de reversibilidad de la pila en los que se mida este parámetro, con el fin de establecer los niveles óptimos de humedad que hay que tener en el funcionamiento reversible.

También se recomienda que se ensaye con distintos catalizadores en ánodo y cátodo, ya que de esta manera se optimiza su funcionamiento, como apuntan algunas investigaciones **[TAKA03, ZHIG99]**.

Por último, se podría desarrollar un control que permitiese regular automáticamente el funcionamiento de la pila como generador o como electrolizador. Dicho control debería regular los parámetros de presión y temperatura de los gases, nivel de humedad y el ciclo de carga/descarga.

Posibles aplicaciones:

La principal aplicación de la reversibilidad de la pila es la acumulación de energía procedente de fuentes renovables. Mediante este sistema, la energía eléctrica generada por un panel solar o un aerogenerador se inyectaría en la pila, la cual, funcionando como electrolizador, la convertiría en hidrógeno. Este gas se quedaría almacenado mediante alguno de los sistemas de almacenamiento existentes. Cuando existiese demanda eléctrica, la pila de combustible, funcionando como generador, consumiría el hidrógeno almacenado para generar de nuevo electricidad. De esta manera, se conseguiría una generación de electricidad más distribuida.

BIBLIOGRAFÍA

[DICK03] Dicks A., Larminie,J.,"Fuel cell systems explained",2ª edición- West Sussex : John Wiley & sons, 2003.

[HOOK03] Hoogers, G., "Fuel cell technology handbook", Boca Ratón, Florida 2003.

[OCHO96] Ochoa Gómez, J.R., "Electrosíntesis y electrodiálisis", Serie Electrotecnologías - McGraw Hill, Madrid 1996.

[WEID87] Weidlich, E., "Constitución y funcionamiento de las pilas de combustible", Serie Siemens, Marcombo, Barcelona 1987.

[DOE02] U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, "Fuel Cell Handbook", EG&G, West Virginia 2002.

[FOUL89] F.R. Foulkes, "Fuel cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York 1989.

[STUC97] Stucki G., Scherer G., "PEM water electrolysers", Journal of applied electrochemistry, Noviembre 1997.

[IVAN00] Icanchuk O.M., V.G. Goryanina, Rozenkevich, , "Isotopic effects of hydrogen during the decomposition of water in electrolysis with a solid polymer electrolyte", Atomic Energy vol. 89, Nr. 3, 2000.

[SMIT99] Smith W.,, "The role of cells in energy storage", Journal of Power sources, Noviembre 1999.

[BASU04] A, Verma, S.Basu, "Feasibility study of a simple unitized regenerative fuel cell", Journal of Power sources, Junio 2004.

[BARD80] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods. Fundamentals and applications", Wiley, New York 1980.

[BUSQ04] S. Busquet, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer, "A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell", Journal of Power sources, Junio 2004.

[TSUT02] Tsutomu Ioroi, Kazuaki Yasuda, Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, Yoshinori Miyazaki, "Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells", Journal of Power sources, Agosto 2002.

[HANK03] Hankyu L.,Jiyun K., "Performance of polypyrrole-impregnated composite electrode for unitized regenerative fuel cell", Journal of Power sources, Diciembre 2003.

[TAKA03] Tsutomu I., Takanori O., Kazuaki Yasuda, "Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells", Journal of Power sources, Junio 2003.

[ZHIG99] Zhigang S., Y. Baolian, "Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for unitized proton exchange membrane regenerative fuel cell", Journal of Power Sources, Enero 1999.

[XIAO05] Xiaochen Y., B. Zhou, A. Sobiesiak, "Water and thermal management for Ballard PEM fuel cell stack", Journal of Power sources, Enero 2005.

[KAUF02] Kaufman A., Zhigang Q., "Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells", Journal of Power sources, Enero 2002.

[ZEHN04] Zehtner W., R. Eckl, U. Wagner, "Experimental analysis of water management", Journal of Power sources, Agosto 2004.

[SCI04] Semiconductor Components Industries, "MC1455, MC 1455B, NCV1455B Data sheet", Marzo 2004.

[PHIL95] Philips Semiconductors, "Low Power quad op amps LM124, 224, 324, 324 Data sheet", Noviembre 1995.

[LEM] LEM, "Current Transducer LTS 15 NP", Lem components.

[GARY01] Gary W. Johnson, Jennings R., "Labview Graphical Programming", McGraw Hill - 3ª edición, 2001

PARTE II – ESTUDIO ECONÓMICO

CAPÍTULO 1 - ESTUDIO ECONÓMICO

En esta sección se realizará un breve estudio económico del proyecto. Como se trata de un proyecto de investigación, no se puede realizar un estudio económico convencional. Por lo tanto, como una pila de combustible reversible puede ser el sustituto de un sistema formado por una pila de combustible convencional y un electrolizador, se compararán ambos sistemas para obtener el ahorro que se obtiene con la pila reversible. Para poder compararlos, se considerará un sistema ficticio de potencia **P=100 kW**.

Sistema de pila de combustible convencional + electrolizador:

El precio del kilovatio instalado en las pilas de combustible es de: **500 €/kW**

El precio del kilovatio instalado en los electrolizadores es de: **650 €/kW**

Por lo tanto, tendríamos los siguientes costes de fabricación:

$$C_{fabricación} = 500\ €/kW * 100\ kW + 650\ €/kW * 100\ kW = 115.000\ €.$$

$$\boxed{\mathbf{C_{fabricación} = 115.000\ €}}$$

Hay que tener en cuenta que a estos costes de fabricación, hay que añadir los costes de distribución, que se estima en un 20% de los costes de fabricación. Por lo tanto, el coste total será:

$$C_{total} = C_{fabricación} + C_{distribución} = 1.2 * C_{fabricación} = 138.000\ €$$

$$\boxed{\mathbf{C_{total} = 138.000€}}$$

Sistema de pila de combustible reversible:

No se tienen datos sobre el precio del kW instalado de una pila de combustible reversible, ya que, como se ha comentado anteriormente, todavía están en fase experimental y no han sido comercializadas. Por lo tanto, supondremos que dicho precio será ligeramente superior al de una pila de combustible convencional, ya que la fabricación de estos dispositivos es más complicada que la de las pilas convencionales. También se considera que dicho precio será inferior al del electrolizador, ya que éste utiliza elevadas concentraciones de platino, lo que incrementa el precio. Por lo tanto,

El precio del kilovatio instalado en las pilas reversibles es de: **550 €/kW**

Los costes de fabricación serán:

$$C_{fabricación} = 550\ €/kW * 100\ kW = 55.000\ €.$$

$$\boxed{\mathbf{C_{fabricación} = 55.000\ €}}$$

Agregando los costes de distribución, el coste total será:

$$C_{total} = C_{fabricación} + C_{distribución} = 1.2 * C_{fabricación} = 66.000\ €$$

$$\boxed{\mathbf{C_{total} = 66.000€}}$$

A continuación, se calculará el ahorro que supone el utilizar la pila reversible en comparación con el sistema pila+electrolizador. A modo de resumen, en la siguiente tabla se reflejan los costes de ambos sistemas con una potencia instalada de **P=100kW**:

	€/kW	**Costes fabricación €**	**Costes distribución €**	**Coste total €**
Pila convencional + electrolizador	1150	115000	23000	138000
Pila reversible	550	55000	11000	66000

Por lo tanto, el ahorro que supone utilizar la pila reversible frente al sistema pila+electrolizador será:

$$A ? \frac{138000 ? 66000}{138000} *100 ? 52.17\%$$

AHORRO = 52.17%

Como se puede apreciar, con una pila de combustible reversible nos ahorramos más de la mitad de lo que nos costaría un sistema de igual potencia compuesto por una pila convencional y un electrolizador.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera aprovechar este apartado para agradecer a la Escuela Técnica Superior de Ingeniería I.C.A.I. su colaboración para que este proyecto saliese adelante. Además, agradecer al Centro Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) la utilización de sus institutos (Instituto de Automática Industrial – IAI y Instituto de Cerámica y Vidrios – ICV) y sus laboratorios para la realización de los experimentos. También quisiera agradecer su inestimable ayuda a:

? Domingo Guinea García-Alegre (IAI)

? José Ramón Jurado (ICV)

? Wilton Agila (IAI)

? Eloisa (colaboradora IAI)