Proyecto Fin de Grado Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Análisis experimental del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo en diferentes condiciones operativas.

Autor: Alfonso Grande Ruiz Tutor: Francisco Javier Pino Lucena

> Dep. Termotecnia Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

> > Sevilla, 2014







Proyecto Fin de Grado Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Análisis experimental del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo en diferentes condiciones operativas.

Autor: Alfonso Grande Ruiz

Tutor: Francisco Javier Pino Lucena Profesor Contratado Doctor

Dep. Termotecnia Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

Sevilla, 2014

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto de fin de grado no habría sido posible sin el apoyo de una serie de personas que durante el desarrollo del trabajo me han prestado una inestimable ayuda y a las que debo agradecer su dedicación.

En primer lugar debo agradecer a Andrea Calabriso por todo el tiempo, los documentos y la ayuda que en todo momento me ha proporcionado y sin los cuales este proyecto no hubiera visto la luz.

Debo agradecer también a Simone Venettacci por la ayuda y los consejos que me ha dado y a Domenico Borello por permitirme unirme a su grupo de trabajo en el laboratorio para así poder desarrollar las pruebas descritas en este documento.

Finalmente agradezco a Francisco Javier Pino Lucena por tutelar mi proyecto a distancia y por la ayuda, consejos y tiempo que me ha dedicado.

Alfonso Grande Ruiz Sevilla, 2014 La tecnología desarrollada por el hombre se ha basado siempre en diversas fuentes para conseguir energía. Tradicional y mayoritariamente se han usado recursos energéticos no renovables como los combustibles fósiles. El uso de este tipo de recurso lleva consigo graves y bien conocidos daños colaterales, como la emisión de partículas nocivas que tienen un gran impacto sobre el ambiente y los seres vivos.

La evolución del conjunto de técnicas relacionadas con el aprovechamiento de fuentes de energía alternativas permite reducir la dependencia de recursos no renovables. Sin embargo, uno de los grandes inconvenientes de algunas de estas fuentes renovables es la aleatoriedad en la producción de energía, al depender de las condiciones climáticas del punto de producción. También es necesario destacar que el consumo eléctrico de la población es muy irregular, creando zonas de mayor y menor demanda. Como solución a ambos problemas se plantea la idea de almacenar de alguna forma la energía excedente en horas de menor demanda y aprovecharla en los momentos de mayor necesidad.

Una posible forma de almacenar energía seria en forma de hidrogeno, el elemento más presente en el universo y de un enorme poder calorífico inferior (120 MJ/kg). Otra ventaja de este combustible sería su uso en celdas de combustibles, de gran eficiencia en comparación con los motores tradicionales ya que estos dispositivos son capaces de convertir la energía química que posee un combustible directamente en energía eléctrica.

Sin embargo, el hidrógeno tiene en su contra el elevado coste que supone la tecnología necesaria para su producción, transporte y almacenamiento. Una buena alternativa sería el uso de celdas de combustible con metanol (DMFC: Direct Metanol Fuel Cell). Aunque el metanol tiene un poder calorífico inferior a los combustibles fósiles habituales es un sistema capaz de operar a temperaturas menores de 100° C y con bajas emisiones de CO₂. Otra importante ventaja es el estado líquido del metanol a temperatura ambiente, facilitando el transporte de este combustible y la alimentación de este tipo de sistemas con respecto al uso de hidrógeno, gaseoso a temperatura ambiente.

El proyecto desarrollado tiene como objetivo encontrar el punto de funcionamiento óptimo de una celda de combustible a metanol individual. El hecho de encontrar dicha zona permitirá evitar caudales excesivos de aire y disolución de metanol, disminuyendo así la energía utilizada por el sistema.

Este documento comienza explicando el nivel actual de desarrollo tecnológico de las celdas de combustible, centrándose en las alimentadas de forma directa y activa con metanol, es decir mediante una bomba que suministre directamente este combustible a la celda, normalmente diluido en agua. Posteriormente se describirá el banco de pruebas y su funcionamiento, así como los experimentos y resultados desarrollados en este laboratorio situado en el Departamento de Ingeniería Mecánica y Aeroespacial de la universidad 'La Sapienza' de Roma.

The scope of this project is to find the optimal performance of a single methanol fuel cell in order to avoid excessive flows of air and methanol dissolution that would cause more energy losses.

In first place, this document sums up the actual state of art of the most important types of fuel cells, doing a focus on Direct Methanol Fuel Cells, active type.

In second place, explains an experimental analysis done on a laboratory of the Department of Mechanical and Aerospace Engineering at 'La Sapienza' University. Those proves are done on an experimental test-bench provided with all types of sensors that measure and control the most important variables of the system. It is used a 5cm² DMFC with dissolution at 60°C and air flow at ambient temperature.

Finally, the results and conclusions set this optimum point at a flow of dissolution 1M of methanol and water of 30mL/min with an air excess of 15 times the stoichiometric value.

ÍNDICE

Agradecimientos	Ι
Resumen	II
Abstract	III
Índice	IV
Índice de Tablas	V
Índice de Figuras	VI
Notación	VII
1 Introducción general sobre las celdas de combustible	8
1.1 Principios de funcionamiento y elementos principales.	8
1.2 Pérdidas e Irreversibilidades.	10
1.3 Tipos principales.	11
2 Celdas a metanol directo.	16
2.1 Funcionamiento, tipos y componentes.	17
2.2 Problemática interna.	19
2.3 Aplicaciones. Ventajas y desventajas.	20
3 Descripción del banco de pruebas	24
4 Análisis numérico de los parámetros operativos.	28
4.1. Cálculo de los flujos de aire y disolución de metanol y agua según la intensidad de salida de	seada.28
4.2. Implementación en Matlab	30
4.3. Cálculo teórico del rendimiento del sistema.	30
5 Análisis experimental	32
5.1. Protocolo de activación y caracterización de la celda de combustible a metanol.	32
5.1.1. Pruebas para la caracterización de la celda de combustible a metanol a corto plazo	32
5.1.2. Pruebas para la caracterización de la celda de combustible a metanol a largo plazo	35
5.2. Descripción de las pruebas experimentales llevadas a cabo	38
6. Resultados.	42
7. Conclusiones	49
Anexo	53
Referencias	55

Tabla 1-1. Principales tipos y características de las celdas de combustible. [7][19]	15
Tabla 2-1. Comparación entre las propiedades del metanol, del hidrógeno y de la gasolina.	16
Tabla 5-2. Intensidad y duración en las curvas de polarización.	34
Tabla 5-3. Condiciones operativas en los test de estabilidad a largo plazo	36
Tabla 6-1. Valores del voltaje en cada experimento realizado.	45
Tabla 6-2. Rendimientos, factores de uso y características de cada una de las pruebas.	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Variación de la eficiencia teórica con la temperatura en una Celda de combustible de hidróge en un motor de combustión. [5]	rno y 8
Figura 1-2. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible, tipo PEM. [4]	9
Figura 1-3. Representación esquemática de un Stack de tipo bipolar.	10
Figura 1-4. Pérdidas de una celda de combustible relacionadas con la intensidad.[6]	11
Figura 1-5. Descripción de la reacción y el funcionamiento de una celda de combustible PEMFC. [5]	12
Figura 1-6. Principales aplicaciones y rangos de potencia de los diferentes tipos de fuel cell. [2]	15
Figura 2-1. Ciclo de reciclado de CO ₂ para la producción de metanol y otros hidrocarburos	17
Figura 2-2. Funcionamiento de una DMFC	18
Figura 2-3 Esquema general de una DMFC del tipo activo	18
Figura 2-4. Fases de oxidación del metanol	20
Figura 2-5. Curvas de polarización de una DMFC y una PEMFC a temperatura ambiente	20
Figura 2-6. Carretilla elevadora propulsada con una celda a metanol. [5]	21
Figura 2-7. Reproductor de música alimentado mediante una DMFC, Toshiba[16]	21
Figura 2-8. Motocicletas Yamaha FC-me(a) y FC-Dii (b) que usan tecnología DMFC. [5]	22
Figura 3-1. Banco de pruebas DMFC tipo activo, Laboratorio Roma.	24
Figura 3-2. Esquema circuito DMFC y sensores.	25
Figura 3-3. Membrana intercambiadora y sistema de soporte. Sistema real (izq.) y esquema (dcha.)	26
Figura 3-4. Sistema de producción de energía basado en una DMFC tipo activo, ©EFOY 2200-100W	27
Figura 5-1. Pasos a seguir para la caracterización a corto plazo de una celda de combustible [1]	32
Figura 5-2. Esquema de los ciclos de envejecimiento.	36
Figura 5-3. Ciclos de envejecimiento tipo ON/OFF	37
Figura 6-1. Curva de caracterización I-V para un caudal de disolución 15 mL/min y un exceso de aire $\lambda = 25$	42
Figura 6-2. Potencia con un exceso de aire de λ =5, para diferentes caudales de disolución	43
Figura 6-3. Potencia con un exceso de aire de λ =15, para diferentes caudales de disolución	43
Figura 6-4. Potencia con un exceso de aire de λ =25, para diferentes caudales de disolución	44
Figura 6-5. Potencia con un exceso de aire de λ =40, para diferentes caudales de disolución	44
Figura 6-6. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 5mL/min	46
Figura 6-7. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 10mL/min	47
Figura 6-8. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 15mL/min	47
Figura 6-9. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 30mL/min	47
Figura 6-10. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 50mL/min	48
Figura 6-11. Rendimiento para lambda=15 y varios caudales de disolución.	48
Figura 7-1. Potencia para un exceso de aire de λ =40, para diferentes valores del caudal de disolución.	50
Figura 7-2. Potencia producida con un exceso de aire de 25 y de 40 veces el estequiométrico.	51
Figura 7-3. Voltaje obtenido a diferentes intensidades para un exceso de aire λ =15.	52

NOTACIÓN

PEMFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell

AFC: Alkaline Fuel Cell

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

 λ : Exceso de aire introducido al sistema, respecto al estequiométrico

1 INTRODUCCIÓN GENERAL SOBRE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

1.1 Principios de funcionamiento y elementos principales.

Las celdas de combustible son dispositivos capaces de convertir directamente la energía química que contiene un combustible en energía eléctrica. Este tipo de conversión consigue una mayor eficiencia que los motores de combustión habituales, tal y como podemos observar en la figura 1.1. Esto se debe a que no se producen irreversibilidades relacionadas con el proceso de combustión.



Figura 1-1. Variación de la eficiencia **teórica** con la temperatura en una Celda de combustible de hidrógeno y en un motor de combustión. [5]

El descubrimiento de este tipo de tecnología se remonta a la década de 1830 cuando William R. Grove comprobó cómo se producía corriente eléctrica y agua a través de un sistema que ponía en contacto hidrógeno y oxígeno a través de un electrolito, en aquella época ácido sulfúrico.

Este tipo de tecnología no fue desarrollada y aplicada hasta los años 50, cuando Francis Bacon consiguió crear celdas de combustible de algunos KW de potencia usando como electrolito hidróxido de potasio (KOH).

El funcionamiento de una celda de combustible se basa en la reacción de combinación de combustible y comburente, en forma de iones, a través de un electrolito, tal y como se describe en la figura 1.2. La celda de combustible se alimenta de forma continua con combustible y oxidante, a diferencia de los sistemas de baterías comunes. Gracias a esta diferencia, tenemos la ventaja de que en las pilas de combustible ni los electrodos ni el electrolito se consumen durante la reacción. Como elementos de salida, las pilas de combustible producen electricidad en corriente continua y diferentes elementos de desecho según el combustible usado, normalmente dióxido de carbono y agua en forma gaseosa, que son expulsados al ambiente o utilizados en otros procesos.



Figura 1-2. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible, tipo PEM. [4]

Los elementos principales que forman las pilas de combustible son, tal y como se muestran en la figura 1.2:

- Una sustancia electrolítica. Tiene la función de permitir el paso de los iones producidos en la reacción anódica hacia el cátodo, cerrando así el circuito eléctrico. Existen electrolitos de varios tipos, tanto líquidos como sólidos, según el tipo de celda de combustible.
- Dos electrodos, ánodo y cátodo. También llamados *Catalyst Layer (CL)*, compuestos porosos, normalmente con base de carbono sobre los cuales se deposita un metal cuya función es de catalizador de la reacción. Es importante que la superficie específica del catalizador sea la mayor posible para facilitar la reacción de separación de las moléculas en iones, liberando así electrones. Debido a ello se utilizan catalizadores con partículas de un diámetro de algunos nanómetros.
- **Zona de difusión del gas** (Backing Layer o Gas Diffusion Layer, GDL). Cumple una función estructural y está formada por un material poroso, normalmente carbón. Permite el paso de las sustancias que alimentan a la celda, ayudando a distribuirlos de forma uniforme y a eliminar los productos de la reacción.
- Otros elementos importantes son los colectores de la corriente eléctrica (normalmente de acero o grafito), las juntas aislantes de sellado, los elementos estructurales de cierre de la celda de combustible, los tanques de almacenamiento de combustible o las bombas y compresiones necesarios para bombear el combustible, entre otros.

Al conjunto de la sustancia electrolítica, la zona de difusión del gas y los electrodos se denomina

Membrane Electrode Assembly (MEA) y se considera la parte principal de todo el sistema de la pila de combustible.

A modo de resumen, el proceso comienza cuando la sustancia que alimenta a la pila de combustible entra en la Zona de difusión del gas, distribuyéndose uniformemente por toda la celda hasta alcanzar al electrodo donde, con la ayuda del catalizador, se disocia en iones. En este punto el elemento electrolítico transportará a un solo tipo de ion. El paso de los electrones se producirá a través de un circuito eléctrico que conecta el ánodo al cátodo.

Se debe tener en cuenta que en las aplicaciones reales de este tipo de tecnología es necesario agrupar varias celdas de combustible para formar un grupo o *stack* e incluso unir varios *stacks* para formar módulos. Todo ello para cumplir con la solicitud de energética que requiere la aplicación concreta.

Hay varias formas para configurar la estructura de cada *stack*, pero la más común es la técnica que usa placas bipolares. Este método se basa en el uso de placas de grafito o aleaciones metálicas. Con esta configuración, los electrones pueden circular de una celda a otra a través de éstas placas hasta llegar hasta el colector general situado en el extremo.

El principal problema de este tipo de técnica se basa en la necesidad de crear placas bipolares del menor espesor posible para facilitar el movimiento de los electrones, pero con la mayor superficie de contacto posible. Debido a esto se opta por placas diseñadas con canales que facilitan la distribución de fluido y aumentan la superficie, tal y como se observa en la figura 1.3.



Figura 1-3. Representación esquemática de un Stack de tipo bipolar.

1.2 Pérdidas e Irreversibilidades.

El comportamiento, así como el rendimiento real de una celda de combustible son inferiores a los valores ideales debido a diversos fenómenos de irreversibilidad desarrollados en el circuito.

• **Perdidas por efecto Joule**. Son una de las irreversibilidades más perjudiciales. Se deben al calor desarrollado durante el paso de la corriente eléctrica a través del electrolito y de los otros elementos del circuito eléctrico.

Otro tipo de pérdidas se deben a irreversibilidades relacionadas con la caída de tensión, proporcionalmente al aumento de la intensidad de la corriente, tal y como se observa en la figura 1.4. Se pueden agrupar en:

- **Perdidas de activación**. Debidas a la lentitud con la que se producen las reacciones en la superficie del electrodo, por las cuales parte de la tensión producida se pierde en iniciar estas reacciones.
- **Pérdidas resistivas**. Debidas a la resistencia eléctrica del electrolito al paso de iones y de los electrodos al paso de los electrones. Dichas pérdidas aumentan linealmente con el aumento de la intensidad.
- **Perdidas de concentración**. Generadas por una alimentación deficiente, en la cual los fluidos que reaccionan no se difunden constante y homogéneamente por toda la superficie de la celda.

Por último, otros dos tipos de irreversibilidades que también debemos tener en cuenta:

- **Perdidas por la porosidad residual del elemento electrolítico**. Debidas al fenómeno del *crossover* del combustible, por el cual parte del combustible atraviesa el electrolito y reacciona con el comburente directamente, sin haber podido aprovechar la energía eléctrica que podría haber producido.
- **Perdidas por conductibilidad electrónica residual**. Debidas al paso de una pequeña cantidad de electrones a través del electrolito, causando "pequeños cortocircuitos" que disminuyen las características de la celda de combustible.



Figura 1-4. Pérdidas de una celda de combustible relacionadas con la intensidad.[6]

1.3 Tipos principales.

Las celdas de combustible son convencionalmente clasificadas en base al tipo de electrolito presente en su interior, el cual determina la temperatura de trabajo del sistema. A continuación se describen los principales tipos, resumidos al final en la tabla 1.1.

• **PEMFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell** (Membrana de intercambio protónico)

En este tipo, el electrolito está formado de una membrana polimérica conductora de protones (H⁺), normalmente *Nafion 117* (también utilizado en las celdas tipo DMFC utilizadas en la parte experimental de este documento).

La temperatura de trabajo está actualmente limitada al entorno de 70-100°C debido a la degradación de la membrana a temperaturas mayores, ya que necesita de la hidratación constante de agua en estado líquido. Es necesaria a esta temperatura la presencia de catalizadores, en este caso Platino.

Estas celdas se alimentan de hidrógeno gaseoso como combustible y oxígeno o aire del lado catiónico. El combustible debe tener un tratamiento previo para eliminar impurezas, en particular CO para evitar dañar el catalizador.

Las aplicaciones de esta tecnología varían desde el transporte a la electrónica o la generación eléctrica a pequeña escala (1-250kW)

La reacción que sucede es la descrita en la figura 1.5.



Figura 1-5. Descripción de la reacción y el funcionamiento de una celda de combustible PEMFC. [5]

• AFC: Alkaline Fuel Cell (Celda alcalina)

En este tipo de celda el electrolito es líquido, formado por una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) con una concentración en peso del 30-85% según la temperatura de funcionamiento del sistema (60-120°C).

El hecho de utilizar un electrolito líquido permite usarlo como refrigerante y poder sacarlo de la celda en periodos de inactividad, aumentando así su vida útil. Por otro lado, la corrosividad del KOH obliga al uso de aceros inoxidables o materiales poliméricos como elementos estructurales.

Esta tecnología ha alcanzado un buen grado de desarrollo gracias a las aplicaciones militares y

espaciales. Sin embargo, uno de sus inconvenientes es la necesidad de una alimentación con hidrógeno de gran pureza y con aire de bajo contenido en CO₂.

La reacción que se produce es:

Ánodo: $H_2 + 2OH \rightarrow 2H_2O + 2e$ -Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH$ -Reacción total: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

• PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell (Celda de ácido fosfórico)

Usan un el electrolito líquido formado por una solución con el 85-100% en peso de ácido fosfórico (H_3CO_4) en una matriz de carburo de silicio. Los electrodos están formados de una base de grafito con un catalizador de platino. Para evitar la solidificación del electrolito, la celda debe estar siempre calentada, ya que el ácido fosfórico solidifica a 42.5°C.

Gracias a su temperatura de funcionamiento (en torno a 170°C) tiene una mayor tolerancia a las impurezas (alrededor del 1% para el CO). Representa la tecnología más desarrollada para el uso estacionario, con comercialización para aplicaciones de cogeneración con potencias de 100-200kW.

La reacción que ser produce es:

Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Reacción total: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

• MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell (Carbonatos fundidos)

Utiliza un electrolito formado por una mezcla de carbonatos alcalinos (litio, potasio, sodio), todo fundido a la temperatura de funcionamiento (600-700°C) y contenido en una matriz porosa de litioaluminio. Los electrodos son de una costosa aleación de níquel-cromo en el ánodo y níquel-litio en el cátodo.

Este tipo de celdas, a diferencia de las anteriormente descritas, necesitan ser alimentadas en el cátodo con aire y con dióxido de carbono, que puede ser extraído del proceso de *reforming* al que se somete el hidrógeno de la alimentación para eliminar las impurezas, aunque gracias a la alta temperatura de funcionamiento admiten una elevada tolerancia a dichas impurezas. El uso mayoritario de este tipo es en aplicaciones estacionarias de cogeneración, produciendo desde algunos kW hasta algunas decenas de MW.

La reacción que se produce es:

Ánodo: H₂ + CO₃=→ H₂O + CO₂ +2e-Cátodo: $\frac{1}{2}$ O₂ + CO₂ +2e- → CO₃⁼ Reacción total: H₂ + $\frac{1}{2}$ O₂ → H₂O

• SOFC: Solid Oxide Fuel Cell (Celda de combustible de óxido sólido)

En este tipo de celda el electrolito está formado de material cerámico (oxido de zirconio-itrio) de espesores de 30-40 micrómetros. Se diferencian del resto de tipos en que en los electrodos no se utiliza

platino como catalizador. Trabajan a temperaturas muy elevadas, en torno a 800-1000°C, para asegurar una buena conductibilidad del electrolito.

La ausencia de elementos en fase líquida causa una reducción de los problemas de corrosión, mientras la elevada temperatura reduce las pérdidas de polarización y mejora la tolerancia las impurezas. Para estas pilas de combustible, la presencia de CO no es un problema, es más, el monóxido de carbono participa activamente en las reacciones electroquímicas.

Al igual que las celdas de carbonato, su uso principal es para la generación de energía eléctrica, generando desde algunos kW hasta algunas decenas de MW.

La reacción que se produce es:

Ánodo: $H_2 + O^= \rightarrow H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^=$ Reacción total: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

• DMFC: Direct Methanol Fuel Cell (Celda de combustible de metanol directo)

Se trata de una tecnología de última generación desarrollada en los últimos años y se pueden considerar derivadas de las PEMFC debido a que ambas usan una membrana polimérica como electrolito.

La gran ventaja de este tipo de tecnología es la posibilidad de utilizar metanol líquido directamente y una relativamente baja temperatura de uso (en torno a 90°C). Estos factores permiten aplicar esta tecnología al sector automovilístico gracias a que la alimentación de un combustible líquido evita una gran cantidad de problemas relacionados con el uso de combustibles gaseosos.

Sin embargo, este tipo de tecnología tiene aún un gran número de problemas que limitan sus aplicaciones, como una insuficiente vida útil, una menor eficiencia que los otros tipos de celdas, problemas de *cross-over* del combustible y una elevada necesidad de elementos catalizadores.

La reacción que se produce es:

Ánodo: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6e^- + 6H^+$ Cátodo: $3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ Reacción total: $CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Este tipo de tecnología será desarrollado en los siguientes puntos de este documento, describiendo más detalladamente todos los problemas, usos aplicaciones y datos reales de este tipo de tecnología.

Tipo	Electrolito	Ion	T(°C)	Catalizador	Combustible	Oxidante	Eficiencia Eléctrica (%)
PEMFC	Membrana Polimérica	$\mathrm{H}^{\!+}$	70-100	Pt	H ₂ ,Gas	O ₂ , aire	40-60
AFC	Hidróxido de Potasio (KOH)	OH-	60-120	Pt/Pd, Ni	H ₂ ,Gas Puro	O ₂	60
PAFC	Ácido fosfórico (H ₃ CO ₄)	$\mathrm{H}^{\!+}$	160-200	Pt	H ₂ ,Gas	O ₂ , aire	40-50
MCFC	Carbonato de Litio o Potasio	CO ₃ ²⁻	600-700	Ni	H ₂ ,Gas	O ₂ , aire	45-55
SOFC	Óxidos de circonio	O ²⁻	800-1000	-	H ₂ ,Gas	O ₂ , aire	45-60
DMFC	Membrana Polimérica	H^{+}	50-120	Pt, Pt-Ru	Metanol, Líq.	O ₂ , aire	20-40

Tabla 1-1. Principales tipos y características de las celdas de combustible. [7][19]

Los primeros tipos (PEMFC, AFC, PAFC) y DMFC son considerados como celdas de funcionamiento a baja temperatura, útiles en aplicaciones relacionadas con el transporte o con sistemas de abastecimiento energético portátiles.

Por otro lado, los tipos MCFC y SOFC son considerados celdas de combustible a alta temperatura, destinadas a aplicaciones de producción de energía para uso estacionario en sistemas de cogeneración.

Se debe destacar que el uso como catalizadores de metales preciados incrementa enormemente el precio de esta tecnología. Como ejemplo, para un sistema PEMFC de 1 kW es necesario 1.5g de platino en total entre todos los catalizadores. Considerando que un gramo de platino cuesta unos 40ε , significaría que el coste de este sistema sería $60\varepsilon/kW$ solamente en el platino usado en los catalizadores. [7] De este modo el desarrollo de esta tecnología se basa en disminuir al máximo el uso de estos elementos o buscar otras soluciones técnicas o materiales más económicos.

Por último en la figura 1.6. se sintetiza los principales rangos de funcionamiento y aplicaciones de los distintos tipos de pilas de combustible que se han explicado.

Typical applications	e	Portable electronics equipment		Cars, boats, and domestic CHP			Distributed power generation, CHP, also buses	
POWER in Watts	1	10	100	1k	10k	100k	1M	10M
Main advantages	Hig density Faste	her ene than ba er rechai	rgy itteries rging	Potenti emi Higher	al for zer ssions efficienc	ro sy	Higher e less pe qu	efficiency ollution iiet
Range of	$\langle -$	DMFC	\Rightarrow				<u>м</u>	CFC
the different types of fuel cell	\langle		PEN	(IFC	<u></u>	PAF		/

Figura 1-6. Principales aplicaciones y rangos de potencia de los diferentes tipos de fuel cell. [2]

Al contrario que en las celdas de hidrógeno, las celdas a metanol directo (DMFC) no dependen totalmente de los complejos procesos de generación de H_2 (gaseoso). Su uso tampoco crea la necesidad de nuevas y costosas infraestructuras adaptadas al uso de gases ya que el metanol es un líquido a temperatura ambiente y puede utilizarse en sistemas con infraestructuras y sistemas de almacenaje similares a las de otros combustibles líquidos, mucho más simples y económicas.

El metanol CH₃OH, es un combustible fácilmente obtenible y económico. Se trata del hidrocarburo oxigenado más simple, con una densidad similar a la gasolina. Su uso directo en celdas de combustible permite el desarrollo de aplicaciones portátiles de menor peso las que utilizan hidrógeno. Esto se debe a que, aunque el H₂ tiene un poder calorífico inferior de 120 MJ/kg, su densidad es muy inferior a la de otros combustibles, creando la necesidad de almacenarlo a alta presión y bajas temperaturas.

	Metanol	Hidrógeno	Gasolina
T ebullición(°C)	65	-253	-
Densidad (Kg/m³) a 20 °C	791	0,0899	730
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	20	120	44

Tabla 2-1. Comparación entre las propiedades del metanol, del hidrógeno y de la gasolina.

Como se observa en la tabla 1, la diferencia de densidades entre el metanol y el hidrógeno hace que en 1L de metanol líquido exista más hidrógeno que en 1L de hidrógeno puro criogenizado (98.8 g de hidrógeno en 1L de metanol a temperatura ambiente comparados con 70.8g de hidrógeno líquido a - 253°C). [5] Además hay que tener en cuenta el enorme coste económico para mantener en esas condiciones al hidrógeno.

Actualmente, el metanol se obtiene mayoritariamente a través de un proceso de síntesis catalítica a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Para llevar a cabo esta reacción es necesario el uso de grandes tanques reactores que puedan trabajar a altas presiones y temperaturas (en torno a 350°C y a 250 atm). Los catalizadores utilizados son Óxido de Zinc (ZnO) y Óxido de cromo (III) (Cr₂O₃).

El gas necesario para el proceso de síntesis se puede obtener de la combustión incompleta y de los procesos de *reforming* a los que se ven sometidos los combustibles fósiles como el gas natural o el carbón en presencia de vapor de agua y dióxido de carbono, en algunos casos.

$2CO + 2H2 + 3O2 \rightarrow 2CH3OH + 3O2$

Además, existen otras formas de obtención del metanol, por ejemplo a través de biomasa como madera, productos agrícolas y residuos urbanos o a través de la oxidación de metano. Un último ejemplo de producción, muy prometedor desde un punto de vista medioambiental, es a través del uso de CO_2 ambiental, causante de la gran parte de los problemas medioambientales y de contaminación. Además, si considerásemos que la energía necesaria para realizar el proceso proviene de fuentes renovables, se consigue un sistema de producción de un combustible útil para aplicaciones portátiles de forma poco dañina para el medio ambiente. Sin embargo, es importante recordar que la reacción que se sucede en la celda de combustible vuelve a producir CO_2 , cerrando así el ciclo del carbón, detallado en la figura 2.1.

 $2CO2 + 4H2O + energia \rightarrow 2CO + 2H2 + 3O2 \rightarrow 2CH3OH + 3O2$



Figura 2-1. Ciclo de reciclado de CO2 para la producción de metanol y otros hidrocarburos

2.1 Funcionamiento, tipos y componentes.

Las celdas de combustible a metanol directo (DMFC) son una evolución de las PEMFC (Polimer Electrolyte Fuel Cell), ya que ambas utilizan el mismo tipo de membrana polimérica. Sin embargo, las DMFC se alimentan con metanol en vez de con hidrógeno como sus predecesoras. A continuación se describe la reacción que tiene lugar.

Ánodo: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6e^- + 6H^+$ Cátodo: $3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ Reacción total: $CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$



Figura 2-2. Funcionamiento de una DMFC

Los principales elementos que forman este tipo de celda de combustible son los ya descritos en el punto 1, sin embargo hay que destacar los dos distintos tipos de configuraciones posibles en las celdas a metanol directo:

CONFIGURACIÓN ACTIVA:

Éste tipo de configuración será estudiado en profundidad en la parte experimental. Se basa en un sistema que alimenta de comburente y combustible a la celda a través de bombas y compresores auxiliares, controlados mediante válvulas y sistemas electrónicos, tal y como se observa esquemáticamente en la figura 2.3.



Figura 2-3 Esquema general de una DMFC del tipo activo

CONFIGURACIÓN PASIVA:

Éste tipo de dispositivo se caracteriza por no necesitar ningún tipo de sistema mecánico adyacente, sólo un recipiente que contenga la disolución de agua y combustible. Éste funcionamiento permite considerar esta tecnología como un futuro sustituto de las baterías actuales en aplicaciones electrónicas como ordenadores portátiles o teléfonos móviles.

2.2 Problemática interna.

Esta tecnología presenta algunos aspectos negativos que no permiten a día de hoy la salida de estos dispositivos al mercado de forma generalizada. Para empezar sólo consiguen un rendimiento entorno al 20-40% [5] [19]. Esta notable reducción respecto al rendimiento teórico (del 96.9%) [8] se debe fundamentalmente a los factores ya descritos en el punto 1.2. Pérdidas e irreversibilidades, destacando entre todos ellos los 3 siguientes problemas:

• El crossover del metanol a través de la membrana polimérica. Es un fenómeno en el cual las moléculas de metanol pasan del ánodo al cátodo a través de la membrana. En teoría la membrana debería ser impermeable al metanol, pero en realidad, existe una pequeña cantidad de líquido que puede pasar al otro lado (a través de un proceso de difusión) y reaccionar libremente con el oxígeno, liberando energía en forma de calor sin que podamos aprovecharla para producir electricidad. Este fenómeno reduce el voltaje de la celda y éste a su vez en el rendimiento.

Para evitar grandes pérdidas por este problema, se utilizan soluciones diluidas de metanol, con concentraciones molares no superiores a 5M.

 La lenta cinética de la reacción anódica. Se debe a las diversas fases de oxidación del metanol antes de que se convierta en dióxido de carbono, tal y como se muestra en la figura 2.4. Éste proceso ralentiza la producción de iones H⁺ así como produce en pequeñas cantidades subproductos como CO, formaldehido (CH₂O) o ácido fórmico (HCOOH), los cuales son difíciles de oxidar a bajas temperaturas, deteriorando y obstaculizando los catalizadores, lo cual reduce la eficiencia de la celda. Como solución generalizada a este problema se presenta el uso de catalizadores como el platino, aunque implican un aumento del coste de la celda.



Figura 2-4. Fases de oxidación del metanol

A modo de comparación entre el uso de hidrógeno y metanol se muestra la figura 2.5. que confronta las curvas de polarización de una DMFC y una PEMFC, funcionando ambas a temperatura ambiente. La reducción de potencial que se observa en las DMFC se debe a la lenta cinética de la reacción.



Figura 2-5. Curvas de polarización de una DMFC y una PEMFC a temperatura ambiente

 La oclusión gradual de los poros de la capa de difusión del gas (Gas Diffusion Layer). Se obstruyen por la formación de burbujas de CO₂ en el lado anódico y por la formación de moléculas de agua en el lado catiónico que impiden una óptima distribución de los reactivos por la superficie de la membrana, empeorando las propiedades de la celda de combustible.

2.3 Aplicaciones. Ventajas y desventajas.

Con respecto a las aplicaciones, este tipo de tecnología presenta una amplia gama de posibilidades, sobre todo enfocadas a sistemas de transporte y sistemas electrónicos de pequeño tamaño.



Figura 2-6. Carretilla elevadora propulsada con una celda a metanol. [5]

Con respecto al transporte, el desarrollo se centra en vehículos que usan DMFC de tipo activo. Actualmente esta tecnología ha sido incorporada a autobuses, carretillas elevadoras y pequeños automóviles. Empresas como Honda y Toyota están desarrollando vehículos con esta tecnología.

Las aplicaciones portátiles de pequeño tamaño de este tipo de tecnología son amplias y beneficiosas. Permitirían el uso de ordenadores portátiles o teléfonos móviles durante muchas más horas que las baterías comunes y bastaría con una simple y rápida recarga de combustible para poder seguir utilizándolo Sin embargo, actualmente esta tecnología está en fase de desarrollo, intentando resolver los problemas de bajos rendimientos y pérdidas asociadas.



Figura 2-7. Reproductor de música alimentado mediante una DMFC, Toshiba[16]

Por último, las aplicaciones estacionarias de esta tecnología están enfocadas a la generación de pequeña escala, sobre todo para alimentación en sistemas aislados aunque también se puede usar para asegurar la corriente, como sistema auxiliar en hospitales, aeropuertos o locales que alberguen sistemas o servidores informáticos que deban tener una alimentación eléctrica constante.

A modo de ejemplo del uso de esta tecnología, se muestran las figuras 2.6. y 2.7. y 2.8. en las cuales se muestran diversas aplicaciones de las DMFC.



Figura 2-8. Motocicletas Yamaha FC-me(a) y FC-Dii (b) que usan tecnología DMFC. [5]

Ventajas de las DMFC

- Pequeñas dimensiones respecto a otro tipo de celdas, al utilizar un combustible líquido (densidad mucho mayor a cualquier combustible gaseoso).
- Elevada velocidad de puesta en marcha. Otros tipos de celdas como las SOFC o las MCFC necesitan un intenso precalentamiento hasta los 800°C antes de comenzar a producir energía.
- Temperatura de funcionamiento alrededor de 60°C que permiten la aplicación de esta tecnología sistemas portátiles.
- Eficiencia de la membrana en el transporte protónico y resistencia de la misma a los agentes corrosivos.
- Buen precio del combustible, económico respecto a otros tipos.
- Posibilidad de producir metanol a través de biomasa o a CO₂ ambiental.
- Uso como combustible en zonas aisladas gracias a su fácil y seguro transporte
- Se puede obtener metanol a través de la energía en excedente que las centrales producen en algunos momentos del día, invirtiéndola en sistemas que produzcan metanol a través de agua y dióxido de carbono. El metanol es un vector energético fácilmente almacenable y más seguro que el hidrógeno.
- Las celdas de combustible en general son mucho más silenciosas que la mayoría de los otros tipos de motores.

Inconvenientes de las DMFC

- Elevado coste de los materiales, sobre todo de los catalizadores y la membrana, impidiendo la difusión generalizada de este tipo de tecnología respecto a otras ya existentes, más económicas.
- Eficiencia menor a otros tipos de celda de combustible, en el entorno del 20-40% [5] [19]. Esto se debe a la problemática interna de esta tecnología y es uno de los factores principales que impiden a día de hoy la salida generalizada al mercado de estos dispositivos.
- Pocas horas de vida de las membranas (en torno a 1000-2500 h [9],[10]) en comparación con las horas de vida de las baterías comúnmente usadas que de media suelen durar en torno a los 3 años.

- La necesaria hidratación de la membrana obliga a establecer un límite en la temperatura de trabajo en 100°C. Ésta temperatura produce una menor cinética de la reacción y por lo tanto una menor producción de energía respecto a otros tipos de celda que trabajan a mayores temperaturas.
- Menor densidad de potencia respecto a las celdas de hidrógeno, sin embargo, con el uso del metanol evitamos los costosos sistemas para mantener el hidrógeno a alta presión y baja temperatura.
- Problema de toxicidad del metanol. Se deben establecer unas condiciones de seguridad similares a las de otros combustibles líquidos como la gasolina.

3 DESCRIPCIÓN DEL BANCO DE PRUEBAS

En este proyecto se pretende estudiar la respuesta de una celda directa de metanol de tipo activo frente a distintas condiciones operativas. Más concretamente se pretende analizar los cambios en el voltaje de salida ante diversas variaciones en la intensidad y en los caudales de combustible (de concentración 1Molar) y aire.

Para ello se ha creado un complejo sistema de pruebas, mostrado en la figura 3.1, en el cual se desarrollan los experimentos detallados en el apartado 5 de este documento.



Figura 3-1. Banco de pruebas DMFC tipo activo, Laboratorio Roma.

Como se puede observar en la figura 3.1 y en circuito esquemático 3.2, al sistema base, formado por una bomba y un compresor que alimentan a la membrana, se le ha añadido una serie de sensores y controladores para poder obtener fácilmente las condiciones operativas deseadas y para medir los resultados obtenidos. A continuación se describe más detalladamente los elementos principales del circuito y cada una de las funciones que realizan.



Figura 3-2. Esquema circuito DMFC y sensores.

• FC= Fuel cell, mostrada en detalle en la figura 3.3. Se trata del componente principal del sistema. Se detallan sus principales partes y características:

-Area activa de 5cm²

-Membrana electrolítica compuesta por Nafion 117

-Catalizador anódico de 4mg/cm² de Platino-Rutenio

-Catalizador catiónico de 4mg/cm² de Platino

-Gas Diffusion Layer de fibras de carbón entrelazadas como un tejido.

A estas 3 últimas partes se les llama en su conjunto MEA (Membrane Electrode Assembly). A dicho MEA debemos añadirle dos colectores de corriente de acero y dos estructuras de plexiglás que permitan el cierre del sistema a presión a través de 8 tuercas y tornillos, formando así la celda de combustible. Es importante destacar que para conseguir un cierre óptimo y no dañar ni la membrana ni los elementos de soporte se debe seguir un proceso de cerrado especial. En dicho proceso se aprietan en dos fases los tornillos, primero a 1 Nm y luego a 2 Nm con la ayuda de una llave dinamométrica. También se debe prestar atención al orden, procurando siempre apretar tornillos de lados opuestos. Esto se hace para evitar que alguna de las zonas soporte más presión que otra zona, lo cual causaría la rotura del plexiglás.



Figura 3-3. Membrana intercambiadora y sistema de soporte. Sistema real (izq.) y esquema (dcha.)

- Potenciómetro. Es el elemento encargado de medir y controlar los valores de intensidad y voltaje que producen en el sistema. Se utiliza el potenciómetro Sp-150 Biologic, el cual permite a través de una conexión a un ordenador, registrar todos los datos y poder controlar ambas variables en diferentes instantes a través del software EC-Lab ®.
- Bomba, de tipo peristáltico. Se encarga de recircular la disolución desde el tanque de almacenamiento hasta la celda de combustible.
- Compresor. Suministra aire del exterior con un caudal menor a 150 mL/min para que pueda ser controlado por el caudalímetro hasta el valor deseado.
- Caudalímetro-controlador de aire. Elemento de medida del aire que suministramos a la celda. El utilizado en el banco de pruebas tiene también incorporado una válvula que permite controlar de manera precisa la cantidad introducida, a través de un ordenador, usando el software Lab-view®. En concreto, se han utilizado dos caudalímetros-controladores del flujo ya que las pruebas se desarrollan en un rango de 5-130 mL/min y para los valores más bajos ha sido necesario utilizar un controlador con un límite de 80mL/min ya que la sensibilidad del otro caudalímetro no permitía controlar tan pequeños caudales.
- Caudalímetro de disolución. Nos permite observar el caudal que se recircula a través del circuito de combustible. Es un elemento vital ya que muestra una de las variables controladas y fijadas de antemano en los distintos experimentos.
- Sensores de humedad y sistema de humidificación. Se encargan de medir la humedad relativa del sistema y de controlarla en caso necesario. Sin embargo, en los experimentos realizados en este proyecto carecen de verdadera utilidad, ya que las pruebas se han realizado con un aire a humedad ambiental (60-70% de humedad relativa durante el desarrollo de las pruebas). El motivo de no usar un aire con alta humedad relativa (se recomienda en el entorno del 85-95% de humedad relativa y una temperatura de 60-70°C para obtener mejores propiedades

[13]) tiene como función buscar la similitud de los resultados con los que se podrían obtener en los sistemas DMFC comerciales, como el EFOY 2200-100W (figura 3.4), que no precalienta ni humedece el aire a la entrada, ya que el beneficio en las propiedades de la celda no compensa el gasto energético para llevar el aire a esas condiciones.



Figura 3-4. Sistema de producción de energía basado en una DMFC tipo activo, ©EFOY 2200-100W

- Sensores de presión. Situados en la entrada de aire y combustible y a la salida de combustible de la celda. En los experimentos realizados en este proyecto solamente se usan para controlar que la presión en la celda se mantenga siempre en unos niveles aceptables y constantes.
- Sensores de temperatura. Situados justo antes de cada sensor de presión, sirven para comprobar que la temperatura del sistema sea la correcta en todo momento. En concreto, de 60°C para el combustible y aproximadamente a temperatura ambiente en el lado del aire (en torno a 25-30°C debido al aumento de temperatura que sufre al pasar por el compresor y por la válvula controladora del caudalímetro).
- Calefactores para combustible y comburente. Como ya se ha explicado, para este proyecto se ha optado por calentar solamente la disolución de metanol y agua, tal y como sucede en los equipos comerciales. Para ello se ha usado una resistencia eléctrica y un controlador PID, encargado de mantener la disolución siempre a 60°C durante las pruebas.

En el caso de los sensores y caudalímetros, muestran los resultados a través de una conexión con un ordenador, mediante el software Lab-view®.

4 ANÁLISIS NUMÉRICO DE LOS PARÁMETROS OPERATIVOS.

4.1. Cálculo de los flujos de aire y disolución de metanol y agua según la intensidad de salida deseada.

En este apartado se desarrolla, a modo de ejemplo, el cálculo detallado del caudal de aire y disolución necesarios para un punto de funcionamiento, determinado con una intensidad concreta y un voltaje asociado. En este caso los cálculos están desarrollados para un punto de la curva de caracterización de $0.4 \text{ V} \text{ y} 2500 \text{ A/m}^2$.

Datos

Disolución 1 Molar de metanol y agua

Coeficientes estequiométricos:

-Para el metanol s CH3OH=1

-Para el oxígeno s₀₂=1.5

Coeficientes de exceso:

 $\lambda_{CH_3OH}=4$

λο₂=12

Como las reacciones que tienen lugar son

Cátodo: $1.5O_2 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 3H_2O$

Ánodo: CH3OH + H2O \leftrightarrow CO2 + 6H⁺ + 6e⁻

Se produce un intercambio de z=6 cargas tanto positivas como negativas.

Peso Molecular $CH_{3OH} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$

 $PM_{O_2}=32 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$

 $\rho_{CH_{3}OH}=980 \text{ Kg/m}^{3}$

 $\rho_{aire}=1 \text{ Kg/m}^3$

Constante de Faraday F=96500 C/mol

<u>Fórmulas</u>

Se utiliza la ecuación de conservación de la masa, aplicada a ambas sustancias, teniendo en cuenta que la intensidad usada está en A/m². Así obtendremos los caudales másicos de combustible y oxígeno necesarios, por unidad de superfície, representados con la letra R

$$R_{CH_3OH} = \frac{s_{CH_3OH} \cdot i_a \cdot PM_{CH_3OH}}{z \cdot F}$$
$$R_{o_2} = \frac{s_{o_2} \cdot i_a \cdot PM_{o_2}}{z \cdot F}$$

<u>Cálculos</u>

Metanol y agua:

 $R_{CH_{3}OH} = 1.38 \cdot 10^{-4} kg/(m^2 s)$

Teniendo en cuenta que se utilizará una membrana de 5 cm²

 $\dot{m}_{CH_3OH} = 1.38 \cdot 10^{-4} kg/(m^2 s) \cdot 5 \cdot 10^{-4} m^2 = 6.9 \cdot 10^{-8} kg/s$

Con la concentración dada podemos establecer la hipótesis que el flujo de metanol equivale a un 3% en peso, de esta forma se puede calcular el flujo necesario de disolución metanol-agua

$$[] = 1Molar = \frac{3gCH_3OH}{100mlDisolución} = \frac{3\cdot10^3 kgCH_3OH}{1m^3Disolución}$$

 $\dot{m}_{Total,esteq} = \dot{m}_{CH_3OH} (1+97/3) = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$

 $\dot{m}_{Total,Real} = \dot{m}_{Total,esteq} \cdot \lambda_{CH_3OH} = 9.2 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$

 $Q_{Total,Real} = \dot{m}_{Total,Real} / \rho_{CH_3OH} = 9.39 \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{s} = 0.563 \text{ mL/min}$

Por comodidad operativa, se usará como unidad de salida el mL/min

Aire:

 $R_{O_2}=2.07 \cdot 10^{-4} kg/(m^2 s)$

Teniendo en cuenta que se utilizará una membrana de 5 cm²

 $\dot{m}_{O_2,esteq} = 2.07 \cdot 10^{-4} kg/(m^2 s) \cdot 5 \cdot 10^{-4} m^2 = 10.4 \cdot 10^{-8} kg/s$

Como el aire está compuesto en un 23% p/p de oxigeno:

 $\dot{m}_{aire,esteq} = \dot{m}_{O_2}(1+77/23) = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ kg/s}$

En este caso se incluyen ambos excesos para asegurar una gran cantidad de oxígeno disponible

 $\dot{m}_{aire,real} = \dot{m}_{aire,esteq} \cdot \lambda_{02} = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$

 $Q_{aire} = \dot{m}_{aire,real} \cdot \rho_{aire} = 5.4 \cdot 10^{-6} m^3/s = 324 mL/min$

Por comodidad operativa, se usará como unidad de salida el mL/min.

4.2. Implementación en Matlab

El ejemplo anterior se ha desarrollado para poder comprender mejor los cálculos desarrollados en Matlab. En este programa de cálculo numérico se han implementado las ecuaciones anteriores para poder calcular, para un vector de valores de intensidad y un vector de valores de excesos de aire respecto al estequiométrico, los valores reales de aire que debemos utilizar en cada uno de los experimentos.

Este cálculo informatizado acelera mucho el trabajo y permite obtener fácilmente los valores de aire necesarios que debemos introducir para cualquier experimento que queremos realizar. Para ello, se ha realizado en Matlab dos funciones y un script, incluidos en el anexo de este documento. El script (también llamado fichero .m) sirve para organizar fácilmente los datos necesarios a introducir y a su vez ejecutar las funciones que son las que calculan los valores concretos para cada elemento del vector de datos introducido.

Como elemento de salida del *script* se proporciona, entre otros, la matriz Q_air en la que se muestran los valores reales de aire que deben introducirse en cada experimento, según el exceso de aire y el caudal de combustible. Dichos valores se resumen en la tabla 4.1.

I(mA) Landa	60	120	180
5	5.4(mL/min)	10.8	16.2
15	16.2	32.4	48.7
25	27	54.1	81.1
40	43.3	86.5	129.8

Tabla 4.1. Caudal necesario de aire, en (mL/min), para cada condición operativa

4.3. Cálculo teórico del rendimiento del sistema.

En este sub-apartado se calculan y comparan teóricamente los diferentes tipos de rendimiento. Es necesario explicar cómo el rendimiento real (η) es mucho menor que el rendimiento teórico de este tipo de sistemas, debido a que tiene en cuenta el valor de la potencia obtenida realmente (teniendo en cuenta todos los problemas y las pérdidas de energía de este tipo de tecnología) respecto a la que se podría obtener teóricamente, siendo \dot{m}_{met} el caudal de metanol teóricamente consumido y H_i e poder calorífico inferior del metanol.

$$\eta = \frac{V \cdot I}{\dot{m}_{met} \cdot H_i}$$

Quedando muy lejos los valores reales (mostrados más adelante en la tabla 6.2, entre el 15-25%) del calculado desde un punto de vista teórico e ideal, el rendimiento reversible, del 96.9% [8]

$$\eta_{reversible} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 0.969$$

Sin embargo, el rendimiento teórico, obtenido a partir del reversible, establece que el rendimiento debería ser aproximadamente 0.8 veces el valor del voltaje real obtenido (resultando como rendimientos alrededor del 20-30%). En los experimentos desarrollados el valor del rendimiento calculado siempre será algo menor del que a continuación se calcula, debido a las pérdidas por factores reales no considerados en la teoría.

$$\eta_{te\acute{o}rico} = \frac{\mathrm{P}\:\acute{\mathrm{u}}til}{\frac{\Delta H}{\Delta t}} = \frac{V \cdot I}{\frac{\Delta G}{0.969 \cdot \Delta t}} = \frac{V \cdot I \cdot 0.96 \cdot \Delta t}{n \cdot F \cdot E} = \frac{V}{E} \cdot 0.969 = 0.8 \cdot \frac{V}{1.23 \ [V]}$$

Utilizando la ecuación del rendimiento reversible antes explicada y siendo

n= nº moles de electrones en 1 mol de metanol [mol]

F= cte de Faraday [Culomb/mol]

E= Voltaje teórico de la celda a metanol = 1.23 V

5.1. Protocolo de activación y caracterización de la celda de combustible a metanol.

5.1.1. Pruebas para la caracterización de la celda de combustible a metanol a corto plazo



Figura 5-1. Pasos a seguir para la caracterización a corto plazo de una celda de combustible [1]

1. Preparación de la celda de combustible. Primero se debe unir la membrana a los electrodos de grafito y cerrar con una llave dinamométrica a 20 kg/cm².

Se recomienda usar celdas de 5 cm² para alimentación de tipo pasivo y de 25 cm² para el tipo activo. A mayor escala se usan celdas de 50-180 cm². Sin embargo en este estudio se usaran celdas de 5 cm² para alimentación de tipo activo.

 Acondicionamiento de la celda de combustible. Es un proceso de 24 horas en el cual se alimenta la celda a combustible con aire y disolución 1 Molar de metanol y agua según se indica en la tabla 1. Se debe asegurar una corriente de 0.1 A/cm² durante todo el proceso. Alternativamente, se puede utilizar un voltaje de 0.4V.

Quantity (test input)	Symbol	Unit	Value / range
Cell temperature	T _{ce}	°C	80
Oxidant inlet temperature	Tox, inlet	°C	80
Oxidant inlet relative humidity	RH	%	100
Oxidant stoichiometry	λ	-	
Fuel inlet temperature	Tfuel,inlet	°C	80
Molar methanol concentration	¢fu	М	1
Methanol flow rate, 5 cm^2 cell	Qfu	ml min ⁻¹	2
Methanol flow rate, 25 cm ² cell	Qfu	ml min ⁻¹	5
Oxidant flow rate, 5 cm^2 cell	Qo	Nml min ⁻¹	350
Oxidant flow rate, 25 cm^2 cell	Qo	Nml min ⁻¹	1500

Tabla 5-1. Condiciones operativas en el proceso de acondicionamiento [1]

- 3. Medida del voltaje a circuito abierto (OCV: Open Circuit Voltage). Se debe medir el voltaje cada segundo durante 30-60 segundos (más de este tiempo podría dañar la celda).
- 4. Curva de polarización (Intensidad-Voltaje). Determinar la variación de voltaje a través de la modificación de la corriente a través de saltos de 2 mA/cm² hasta 10 mA/cm² y de 10 mA/cm² hasta 100 mA/cm². Cada valor de intesnsidad se mantiene durante un tiempo establecido en la tabla 2. El valor que se toma como bueno para cada medida es el que se obtiene durante el último minuto. Se debe mantener siempre un voltaje mínimo de 200mV en la celda.

Criterio para determinar las curvas I-V:

-Temperatura. Es importante realizar gráficos I-V para temperaturas entre 20 y 90°C con saltos de 10°C

-Concentración de metanol. A 60°C calcular curvas para 0.5, 2.5 y 10 Molar

Current densitv	Hold time
0 (OCV)	1 min
2 mA cm^{-2}	20 min
4 mA cm^{-2}	20 min
10 mA cm^{-2}	20 min
20 mA cm^{-2}	20 min
150 mA cm^{-2}	20 min
200 mA cm^{-2}	20 min
Reverse	
0 (OCV)	1 min

Tabla 5-1. Intensidad y duración en las curvas de polarización.

- 5. Calculo de la impedancia mediante espectroscopia electrotérmica. En este paso se determina la resistencia a la polarización de la celda. El estudio se puede hacer con un potenciómetro, comenzando por 0.4 V (señal AC de una amplitud máxima de 10 mV con frecuencia entre 10-100 mHZ) o con un galvanómetro comenzando por 75mA/cm². También se puede calcular para concentraciones de metanol y flujos de aire diferentes. Los resultados se muestran en diagramas del tipo Bode y Nyquist.
- 6. Evaluación del metanol de "cross-over". Se pueden realizar para 0.5, 2, 5 y 10 Molar de disolución de metanol con un flujo de 2 ml/min para celdas de 5 cm². En el cátodo se hace pasar helio, argón o nitrógeno con un flujo de 100 cm³/min. El metanol que pasa al cátodo debería oxidarse en ese ambiente, generando una corriente positiva. Este experimento se debería realizar con una temperatura del gas a la entrada de 60°C y un voltaje 0-0.8V.

Una alternativa de medida es usar un sensor de CO₂ a la salida del cátodo. Se trata de un método más preciso. Sin embargo, hay que evitar que al sensor llegue agua que lo dañaría. Se propone como solución usar un condensador a la salida del cátodo y hacerlo pasar por un lecho de Perclorato de magnesio Mg(ClO₄)₂, sustancia que absorbe la humedad.

- 7. Actividad Electroquímica de la Superficie. Útil para evaluar la degradación de los catalizadores. Debemos realizar dos pruebas, una para el ánodo y otra para el cátodo. En la prueba del estado del ánodo se alimentada con nitrógeno y al cátodo con hidrógeno, ambos con un 100% de humedad relativa. Entonces se realizan 10 ciclos en los que aumenta el voltaje de 0 a 1.1V a un ritmo de 20mV/s. Realizamos la misma operación para el lado del cátodo. El estado del catalizador se observa comparando picos de absorción de hidrógeno con los proporcionados por el fabricante o los calculados en anteriores pruebas de este tipo.
- 8. Medida de la capacidad de absorción de CO (proceso de *Stripping*). Se alimentan durante 30 minutos los catalizadores con argón con 2%vol de CO a 0.1V. Después se realizan las mismas pruebas que en el punto 7 y se comparan ambos resultados, observando qué disminución de propiedades se producen debido a este exceso de CO. Posteriormente, para purgar los catalizadores alimentamos con argón durante 10-30 minutos para eliminar el CO.

- 9. Test de estabilidad a corto plazo. Útil para ver el los cambios en la densidad a lo largo del funcionamiento. El sistema se debe mantener en cada prueba durante al menos 3 horas a 60°C y con un voltaje de 0.3V. Repetir la prueba con soluciones de metanol 0.5, 2.5 y 10 M.
- 10. Conductividad de la membrana. Se mide en función de la densidad de corriente con diferentes concentraciones de metanol, teniendo en cuenta las condiciones de operación (temperatura, humedad, presión).
- 11. La medida del metanol de *cross-over* y de la conductividad sirve para comprobar si la membrana se puede utilizar bajo ciertas condiciones, determinadas según el tipo de aplicación.

5.1.2. Pruebas para la caracterización de la celda de combustible a metanol a largo plazo

Se describen dos protocolos para comprobar el comportamiento de las celdas de combustible durante su envejecimiento. Ambas pruebas se basan en la ecuación que relaciona potencia, voltaje e intensidad. $P = V \cdot I$

1. Ciclos de envejecimiento dinámicos, manteniendo a la celda siempre en funcionamiento. Esta prueba determina la degradación del voltaje y la potencia por cada hora de prueba, mediante ciclos de variación de la intensidad. Se deben mantener las condiciones operativas de la tabla 5.4.

En la primera hora del proceso y en la última se debe establecer el aumento gradual de la potencia máxima mediante la variación de la intensidad, preparando a la celda para los ciclos que durarán dos horas, en los cuales se aumenta la intensidad desde aquella que produce una potencia del 20% de la P_{max} hasta P_{max} tal y como se muestra en la figura 2.



Figura 5-2. Esquema de los ciclos de envejecimiento.

Este proceso de polarización y ciclos de carga se repite, según la aplicación a la que se va a dedicar la celda, hasta un máximo de 500 horas. De la comparación entre la primera y la última curva de polarización se extraen los resultados de la prueba.

Otra forma de realizar esta prueba es manteniendo además un voltaje constante de 0.5V durante ciclos de 6-8 horas, simulando así el uso como batería portátil de este tipo de tecnología.

Quantity (test input)	Symbol	Unit	Value / range
Cell temperature	T _{cell}	°C	80
Oxidant inlet temperature	Tox,inlet	°C	80
Oxidant inlet relative humidity	RH	%	100
Oxidant stoichiometry	λ	-	
Fuel inlet temperature	Tfuel,inlet	°C	80
Molar methanol concentration	cfuel	М	1
Current density at low power setting		$A \text{ cm}^{-2}$	$i_{load,min} = @20\% P_{max}$
Low power setting duration		sec	40
Rate of current density change		$A \text{ cm}^{-2} \text{ per sec}$	[iload,max - iload,min]/20
Current density at high power setting	i	$A \text{ cm}^{-2}$	$i_{load,max} = i @ 100\% P_{max}$
High power setting duration		sec	20

Tabla 5-2. Condiciones operativas en los test de estabilidad a largo plazo

2. Ciclos de envejecimiento tipo on/off. Esta prueba nos permite medir el voltaje y la potencia en función de la intensidad, siguiendo un sistema de encendido y apagado. En este caso también se hace una polarización inicial. A partir de este punto se comienzan ciclos de encendido y apagado de 15 minutos cada uno. Es recomendable aumentar la intensidad en 4 pequeñas fases de 10 segundos cada una, tal y como se muestra en la figura 3.



Figura 5-3. Ciclos de envejecimiento tipo ON/OFF

Durante ambas fases es importante mantener los caudales de solución de metanol y aire, incluyendo la fase de apagado, en la cual el flujo debe ser el mínimo necesario para mantener la presión de operación.

Como en el caso anterior, al terminar los ciclos se realiza otra curva de polarización y se comparan ambas, determinando así las pérdidas debidas al envejecimiento. La duración de la prueba depende de si el objetivo inicial era calcular el tiempo de vida total de la celda o el tiempo en alcanzar un nivel de pérdidas determinado.

5.2. Descripción de las pruebas experimentales llevadas a cabo

En este apartado se explica detalladamente el proceso experimental realizado en este proyecto. Las pruebas han sido llevadas a cabo en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Mecánica y Aeroespacial de la universidad 'La Sapienza' de Roma.

FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

A continuación se resume de forma esquemática el proceso teórico en el que se fundamentan las pruebas realizadas así como el objetivo de las mismas.

1. Se considera un rango de factores de exceso de aire, $\lambda_{cat} = [5, 15, 25, 40]$

Se considera un rango de intensidades i = [60, 120, 180] mA

Se considera un rango de caudales de disolución q_{an}= [5, 10, 15, 30, 50] mL/min

De este modo, seleccionado un valor de λ_{cat} tendremos para cada intensidad un valor del caudal de aire real necesario:

$$\begin{split} \dot{m}_{air,st} &= \dot{m}_{ox,st} \frac{100}{23.2} = \frac{s_{O_2} P M_{O_2} i}{zF} \frac{100}{23.2} \left[\frac{kg_{air,st}}{s}\right] \\ q_{air,st} &= \frac{\dot{m}_{air,st} \left[\frac{kg}{s}\right]}{\rho_{air} \left[\frac{kg}{m^3}\right]} \cdot 60 \left[\frac{s}{min}\right] \cdot 1000 \left[\frac{l}{m^3}\right] \cdot 1000 \left[\frac{ml}{l}\right] = \left[\frac{ml_{air,st}}{min}\right] \\ q_{air} &= q_{air,st} \cdot \lambda \Longrightarrow q_{air} = f(i,\lambda) \end{split}$$

Siendo Constante de Faraday, F=96500C/mol

Numero de cargas intercambiadas en la reacción z=6

2. Manteniendo constante λ_{cat} , se hace variar la i, obteniendo una matriz con los distintos valores de flujo de aire en función de la intensidad $q_{air} = f(i)$. Esta matriz de datos ya fue calculada en el apartado 4.2.

l(mA) Landa	60	120	180
5	5.4(mL/min)	10.8	16.2
15	16.2	32.4	48.7
25	27	54.1	81.1
40	43.3	86.5	129.8

Tabla 5-4. Caudal necesario de aire, en (mL/min), para cada condición operativa

A partir de estos datos es posible calcular el factor de uso, el UF, que relaciona el flujo de aire con el flujo de combustible.

Definiendo un parámetro siempre constante

$$\beta = \frac{q_{air,st}}{q_{met,st}}$$

Manteniendo q_{an} constante:

$$UF = \frac{q_{air,st}(i)}{q_{an}\cdot\beta} = \frac{q_{met,st}}{q_{an}}$$

- 3. Así para cada valor del caudal de disolución (q_{an}), se han realizado varias pruebas en las cuales se fija λ_{cat} y se hace variar la intensidad, registrando los diferentes valores de tensión obtenidos.
- 4. A partir de estos valores de tensión para cada intensidad y caudal podremos calcular la potencia y el rendimiento. Éste último se calculará como la relación entre la potencia obtenida en los experimentos y la potencia máxima teórica que se podría producir

$$p = V \cdot I$$
$$\eta = \frac{V \cdot I}{\dot{m}_{met} \cdot H_i}$$

Siendo H_i el poder calorífico inferior del metanol, igual a 19,25MJ/kg Siendo \dot{m}_{met} el caudal másico de metanol consumido teóricamente por el sistema, en kg/s. Calculado a través de la siguiente fórmula:

$$\dot{m}_{met} = \frac{s_{met} P M_{met} \cdot i}{zF} \left[\frac{kg_{met,st}}{s} \right]$$

Con s_{met}= coeficiente estequiométrico metanol=1

5. Una vez calculados todos los valores de la potencia y el rendimiento, éstos serán los encargados de relacionar todos los resultados y a partir de los cuales podremos calcular los valores óptimos de disolución y de aire necesarios para obtener las mejores características del sistema.

REALIZACIÓN PRÁCTICA DE LOS EXPERIMENTOS

A continuación se describe de forma detallada el conjunto de pruebas realizadas así como los instrumentos y software usados.

Para empezar, el objetivo de las pruebas es registrar los valores del voltaje de la celda de combustible para diversos valores tanto de intensidad como de combustible y exceso de aire. Más concretamente, se han realizado pruebas para caudales de disolución q_{an} = [5, 10, 15, 30, 50] mL/min. Para cada caudal concreto se considera un rango de factores de exceso de aire, λ_{cat} = [5, 15, 25, 40] con los cuales se calcula el caudal de aire necesario, según la intensidad aplicada (60, 120 ó 180 mA), tal y como se muestra en la tabla 5.1.

Para cada pareja de valores de caudal de aire y combustible se realiza una prueba en la celda

de combustible. A lo largo de la prueba se desarrollan 2 fases, descritas a continuación, ayudados del software EC-lab.

 En primer lugar se calcula la curva característica I-V de la celda para esas condiciones operativas. El software EC-Lab permite calcularla automáticamente disminuyendo el valor de la tensión de la celda, desde la tensión a circuito abierto (calculada inicialmente durante 30 segundos) hasta un valor mínimo elegido, en este caso 0.15V, a una velocidad de 2mV/s. Durante todo este proceso el programa se encarga de registrar los valores de la intensidad a lo largo del tiempo.

Como resultado obtenemos una curva I-V como la mostrada en la figura 5.4.



Figura 5-4. Curva I-V para un caudal de disolución de 15mL/min y un exceso λ =25

Nota: Es necesario indicar que esta curva está calculada utilizando el caudal de aire máximo dentro de su rango, es decir, el de 180mA. Ya que el caudal real de aire es diferente según los valores de landa y de intensidad aplicados, es necesario elegir un valor de intensidad. En la siguiente fase, sin embargo, para cada intensidad aplicada se usará el caudal de aire correspondiente, según la tabla 5.4.

2. En esta fase, fijado un caudal de disolución y un valor del exceso de aire (λ_{cat}), se calcula para cada valor de intensidad (60, 120, 180 mA) el voltaje que produce la celda de combustible. Para ello es necesario introducir una cantidad diversa de aire para cada intensidad, como ya se ha explicado y mantener estas condiciones durante un tiempo hasta alcanzar la estabilidad del sistema.

En concreto, este proceso comienza con una fase a circuito abierto que dura 30 segundos, pasando posteriormente a unas fases en las que el potenciómetro impone la intensidad de

la celda a 60-120-180 mA durante un minuto y medio para cada caso, tiempo suficiente para alcanzar la estabilidad del sistema, tal y como se puede observar en la figura 5.5. Al inicio de cada cambio de intensidad es necesario cambiar el caudal de aire introducido según los valores de la tabla 5.4 para adaptarnos a la situación concreta. Es al final de este minuto y medio cuando se alcanza una mayor estabilidad y se pueden registran satisfactoriamente los valores de voltaje que produce la celda.



Figura 5-5. Prueba a diferentes intensidades para 15mL/min y exceso λ =25

De este modo, se consigue finalmente elaborar una tabla que reúne todos los valores del voltaje obtenidos para cada prueba con diferente intensidad, exceso de aire y caudal de combustible. A partir de estos voltajes se puede calcular la potencia y rendimientos en cada situación, tal y como se muestra en el capítulo 6 del proyecto.

6. RESULTADOS.

En este apartado se muestran los resultados de las pruebas experimentales descritas en el apartado 5. A partir de los datos de voltaje e intensidad obtenidos en las pruebas se ha realizado una selección, eligiendo solamente valores representativos, es decir, obviando las fases en las que la celda estaba a circuito abierto y las diversas fases transitorias, típicas al cambiar los caudales de fluido y la intensidad. De este modo, para elaborar los resultados que a continuación se muestran, se ha calculado la media aritmética de los datos correspondientes a cada una de las fases estacionarias de los experimentos realizados.

Con el objetivo de mostrar mejor los resultados, se diferencia entre la fase de caracterización y creación de la curva I-V y la fase en la que se calcula el voltaje con diversas intensidades.

Fase de caracterización y creación de la curva I-V

Antes de presentar los resultados es necesario indicar que esta parte de las pruebas se ha realizado con un caudal de aire óptimo para una intensidad de 180mA, diferente según el exceso de aire utilizado, tal y como se explica en los puntos 4 y 5.



Figura 6-1. Curva de caracterización I-V para un caudal de disolución 15mL/min y un exceso de aire λ =25

Los resultados principales del esta fase han sido los diversos valores de la intensidad al ir disminuyendo progresivamente el voltaje, tal y como se observa en la figura 6.1. Sin embargo, es más interesante elaborar un poco más los resultados para poder confrontarlos fácil y gráficamente. En concreto se ha decidido calcular la potencia producida en cada prueba, para cada intensidad, caudal de disolución y exceso de aire. Como resultado se han obtenido las figuras 6.2-6.5, analizadas detalladamente en el apartado 7.



Figura 6-2. Potencia con un exceso de aire de λ =5, para diferentes caudales de disolución



Figura 6-3. Potencia con un exceso de aire de λ =15, para diferentes caudales de disolución



Figura 6-4. Potencia con un exceso de aire de λ =25, para diferentes caudales de disolución



Figura 6-5. Potencia con un exceso de aire de λ =40, para diferentes caudales de disolución

Fase de cálculo del voltaje a intensidades de 60-120-180 mA

En esta fase se estudia el voltaje producido por la celda para cada uno de los 3 valores de intensidad considerados. Es necesario recordar que para cada intensidad el valor real de aire introducido varía según la tabla 5.4 ya descrita anteriormente.

Para empezar, se han realizado tablas que recogen el voltaje obtenido para cada prueba, ordenadas según el caudal de disolución.

Q_met=5mL/min					
VOLTAJE(V)	60mA	120mA	180mA		
Landa 5	0,3221	0,2542	0,1954		
Landa 15	0,3292	0,2505	0,1848		
Landa 25	0,3277	0,2476	0,1809		
Landa 40	0,3496	0,2850	0,2313		

Q_met=15mL/min					
VOLTAJE(V)	60mA	120mA	180mA		
Landa 5	0,32929	0,26951	0,21982		
Landa 15	0,34695	0,28126	0,22600		
Landa 25	0,35338	0,28786	0,23175		
Landa 40	0,37227	0,31361	0,26633		

Q_met=50mL/min					
VOLTAJE(V)	60mA	120mA	180mA		
Landa 5	0,2890	0,3144	0,2743		
Landa 15	0,3678	0,3207	0,2792		
Landa 25	0,3710	0,3210	0,2802		
Landa 40	0,3637	0,3087	0,2622		

Q_met=10mL/min						
VOLTAJE(V)	60mA	120mA	180mA			
Landa 5	0,3301	0,2644	0,2071			
Landa 15	0,3413	0,2690	0,2076			
Landa 25	0,3420	0,2701	0,2113			
Landa 40	0,3715	0,3108	0,2618			

Q_met=30mL/min					
VOLTAJE(V)	60mA	120mA	180mA		
Landa 5	0,3281	0,3269	0,2871		
Landa 15	0,3812	0,3320	0,2890		
Landa 25	0,3809	0,3272	0,2833		
Landa 40	0,3693	0,3102	0,2633		

Tabla 6-1. Valores del voltaje en cada experimento realizado.

Sin embargo, al igual que en la fase anterior, se ha optado por calcular variables derivadas de dichos datos, en esta caso la potencia y el rendimiento del sistema, verdaderamente útiles para obtener las conclusiones de este proyecto. También se ha calculado el factor de uso (UF) para comprobar su evolución a lo largo de las pruebas.

Caudal de		Me	Metanol		Rendimiento(%)			
disolución (mL/min)	ición metanol enKg/s I(mA) consumido teóricamente(kg/s)	UF	Landa 5	Landa 15	Landa 25	Landa 40		
5	1,98E-06	60	4,56E-09	2,30E-03	22,01	22,50	22,40	23,89
		120	9,12E-09	4,61E-03	17,37	17,12	16,92	19,48
		180	1,37E-08	6,91E-03	13,36	12,63	12,37	15,81
10	3,96E-06	60	4,56E-09	1,15E-03	22,56	23,33	23,37	25,39
		120	9,12E-09	2,30E-03	18,07	18,38	18,46	21,24
		180	1,37E-08	3,46E-03	14,16	14,19	14,44	17,89
15		60	4,56E-09	7,68E-04	22,51	23,71	24,15	25,44
		120	9,12E-09	1,54E-03	18,42	19,22	19,67	21,43
	5,94E-06	180	1,37E-08	2,30E-03	15,02	15,45	15,84	18,20
30		60	4,56E-09	3,84E-04	22,42	26,05	26,04	25,24
		120	9,12E-09	7,68E-04	22,34	22,69	22,36	21,20
	1,19E-05	180	1,37E-08	1,15E-03	19,62	19,75	19,36	18,00
50		60	4,56E-09	2,30E-04	19,75	25,14	25,36	24,86
		120	9,12E-09	4,61E-04	21,49	21,92	21,94	21,10
	1,98E-05	180	1,37E-08	6,91E-04	18,75	19,08	19,15	17,92

Tabla 6-2. Rendimientos, factores de uso y características de cada una de las pruebas.

A partir de dichas tablas se han elaborado gráficos a través de los cuales se obtienen las conclusiones de las que se habla en el siguiente apartado.



Figura 6-6. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 5mL/min



Figura 6-7. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 10mL/min



Figura 6-8. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 15mL/min



Figura 6-9. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 30mL/min



Figura 6-10. Rendimiento de la celda de combustible para un caudal de disolución de 50mL/min

Por último, sería interesante mostrar el rendimiento obtenido para un el exceso de aire fijo, modificando el valor del caudal de metanol introducido. A continuación se añade la figura 6.11, realizada con un valor de exceso λ =15.



Figura 6-11. Rendimiento para lambda=15 y varios caudales de disolución.

7. CONCLUSIONES

En este último apartado se desarrollan una serie de conclusiones, obtenidas a partir del estudio de la tecnología de una celda de combustible a metanol de 5cm² y tipo activo, gracias a una serie de pruebas realizadas en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Mecánica y Aeroespacial de la universidad 'La Sapienza' de Roma, descritas con anterioridad.

Las pruebas realizadas forman parte de un conjunto de experimentos desarrollados en dicho laboratorio sobre la tecnología de celdas de combustible de metanol, tanto de tipo activo como pasivo. Dicho trabajo está organizado y tutelado por Andrea Calabriso y Simone Venettacci. Ellos, además de realizar algunos experimentos, indican y ayudan a los estudiantes que realizan su proyecto de fin de grado sobre cómo deben enfocar su trabajo. Una vez decidido qué tipo de trabajo se va a realizar, es deber del estudiante informarse adecuadamente de la tecnología estudiada, del funcionamiento del sistema y de los sensores y controladores informatizados que controlan el banco de pruebas. También el estudiante es el encargado de desarrollar y montar cualquier elemento del sistema o software necesario para la realización de sus pruebas (como los descritos en el apartado 4, adjuntos en el anexo) así como de la realización de las mismas y la toma, elaboración y desarrollo de los resultados y conclusiones, siempre bajo la atenta ayuda de los organizadores, para asegurar de este modo la validez del proyecto.

Antes de desarrollar las conclusiones, se debe destacar la función de los datos experimentales. Las pruebas realizadas en este proyecto son las encargadas de justificar, o no, los planteamientos teóricos desarrollados en el apartado 5.

En realidad, los factores que influyen en la celda son muchos más de los consideramos teóricamente y, como en casi todo proceso experimental, los resultados obtenidos están sujetos a diversas variables que benefician o empeoran las propiedades. En el caso de las celdas de combustible los aspectos electroquímicos, termodinámicos y fluidodinámicos serán los más influyentes y a su vez mucho más complejos de lo estudiado en teoría. Debido a esto, el punto óptimo de funcionamiento del sistema se obtendrá de forma experimental.

Con el objetivo de mejorar la claridad y comprensión de este texto, se disponen las conclusiones a modo de lista y se repiten algunas figuras ya mostradas en el apartado anterior, utilizadas ahora como base de las conclusiones:

• Para empezar, respecto al experimento en el que se utiliza un exceso de aire de λ =40, nivel muy superior al recomendado por otros estudios (se recomienda un λ entre 15-20 [13]), asegurando así una reacción con exceso de oxígeno. Se observa que al aumentar el caudal de disolución se alcanza un límite. A partir de dicho punto, un aumento del caudal de metanol y agua no produce mejores propiedades (medidas en función de la mejora de la potencia producida). Es más, empeoran los resultados obtenidos, tal y como se observa en la figura 7.1. En dicha figura se aprecia cómo, para casi todos los caudales estudiados, se ha alcanzado aproximadamente un límite de producción de potencia. Es destacable que para un caudal de 30mL/min se obtienen mejores resultados que para caudales de 50mL/min.

Por lo tanto, vemos como existe un límite de producción de potencia alrededor de 30mL/min, el cual se debe convertir en el punto de funcionamiento óptimo de este sistema ya que obtendremos óptimas propiedades con el menor gasto energético de recirculación de la disolución, así como mejores rendimientos tal y como se observa en las figuras 6.6-6.10.



Figura 7-1. Potencia para un exceso de aire de λ =40, para diferentes valores del caudal de disolución.

- Como detalle de la figura 7.1, explicar que para el caudal de metanol de 5mL/min la curva de potencia no alcanza el valor de saturación ya que con ese caudal la cantidad de metanol que llega a la membrana es menor al máximo intercambio que puede soportar.
- Para explicar el fenómeno por el que un caudal a 30mL/min produce mejores características que uno a 50mL/min es necesario explicar fundamentos relacionados con la zona de difusión del fluido (GDL= Gas Diffusion Layer) y su composición. Como se ha dicho, a 30mL/min se ha alcanzado ya un valor límite fluidodinámico en el cual la difusión de metanol a través de la membrana ha llegado al máximo. Dicho límite depende del valor del coeficiente de difusión, según se muestra en la ecuación de la difusión mostrada a continuación.

$$J = -D\frac{\delta C}{\delta x}$$

Dicho coeficiente depende a su vez del material que forma el GDL, así como de su porosidad, permeabilidad, y forma de los canales. La difusión también se verá influenciada por la concentración de metanol del disolvente y la temperatura del sistema. Este valor límite de la difusión será el 'cuello de botella' que impide aumentar por encima de cierto valor el caudal de combustible.

Por otro lado, es lógico pensar que aumentar el caudal de aire en el sistema es beneficioso siempre, asegurando así la máxima cantidad de oxígeno disponible en la membrana de contacto. Sin embargo, también aquí se alcanza un límite (sobre todo para caudales altos de disolución), tal y como se observa en la figura 7.2, ya que se incrementa el intercambio de calor por convección, disminuyendo así la temperatura de funcionamiento de la celda. En el sistema a estudio se ha utilizado aire a temperatura ambiente (alrededor de 25-30°C) y las condiciones de temperatura de la celda debe estar en el entorno de los 60-70°C para una óptima generación de energía [13]. Esto se ha realizado así para poder comparar los resultados a los obtenidos en sistemas comerciales que no precalientan el aire, como el sistema EFOY 2200-100W mostrado anteriormente en la figura 3.4. debido a que el beneficio en las propiedades de la celda no compensa el gasto energético para llevar el aire a esas condiciones.



Figura 7-2. Potencia producida con un exceso de aire de 25 y de 40 veces el estequiométrico.

 Siguiendo el razonamiento de la conclusión anterior, si se comparan las gráficas mostradas en las figuras 6.2 6.3 y 6.4 (graficas de la potencia con diferencies excesos de aire), se puede observar que las potencias máximas se producen con un caudal de 30mL/min y un valor de exceso de aire cercano a 15 veces el valor estequiométrico, o incluso algo menor, lo cual está en la línea de otros estudios, como por ejemplo en la referencia [13]. Esto tiene una consecuencia muy importante, ya que de este modo es posible disminuir en gran medida el gasto de energía del compresor, introduciendo solamente la cantidad de aire equivalente a este exceso.

Desde el punto de vista ingenierístico, el hecho de conocer con exactitud los caudales óptimos de aire y combustible permite obtener sistemas eficientes que no desperdicien energía.

Sin embargo, si por algún motivo el sistema se ve obligado a trabajar con menores caudales (5-10-15mL/min) se observa en las gráficas 6.2-6.4 cómo un exceso de aire en el entorno de λ =25-40 consigue producir potencias máximas. Esto se explica desde el punto de vista de la necesidad de una cantidad superior de oxígeno para asegurar la completa reacción de la pequeña cantidad de metanol que se difunde y alcanza la membrana.

Otro elemento importante que se debe destacar es el mostrado en la figura 7.3, en la cual, para caudales de disolución bajos (5-10-15 mL/min), al aumentar la intensidad se produce una mayor caída del voltaje que para caudales mayores (30-50mL/min). A valores de intensidad mayores, la producción de burbujas de CO₂ es mayor y si el caudal es relativamente bajo, se crean los llamados *plugs*, burbujas grandes de dióxido de carbono que bloquean el canal por el que circula el líquido, disminuyendo la potencia de la celda.



Figura 7-3. Voltaje obtenido a diferentes intensidades para un exceso de aire λ =15.

Por último, con respecto al cálculo del rendimiento del sistema, es necesario explicar cómo es mucho menor que el rendimiento teórico de este tipo de sistemas, debido a que tiene en cuenta el valor de la potencia obtenida realmente (teniendo en cuenta todos los problemas y las pérdidas de energía de este tipo de tecnología) respecto a la que se podría obtener teóricamente, siendo m_{met} el caudal de metanol teóricamente consumido.

$$\eta = \frac{V \cdot I}{\dot{m}_{met} \cdot H_i}$$

Quedando muy lejos los valores reales de la tabla 6.2 (15-25%) del rendimiento reversible, del 96.9% [8]

$$\eta_{reversible} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 0.969$$

Sin embargo, el rendimiento teórico, obtenido a partir del reversible, establece cómo el rendimiento debería ser aproximadamente 0.8 veces el valor del voltaje real obtenido (alrededor del 20-30% de rendimiento). En los experimentos desarrollados el valor del rendimiento calculado siempre será algo menor del que teórico, calculado en el apartado 4.3, debido a las pérdidas por factores reales no considerados en la teoría.

En este apartado se incluyen las ecuaciones y datos implementados en Matlab, de los cuales se habla en el punto 4.2 de este proyecto. El trabajo con este software se divide en 3 archivos, siendo dos funciones y un *script*. Cabe recordar que el objetivo de estos ficheros es calcular los caudales de aire y disolución reales, en mL/min necesarios para cada condición operativa de las pruebas a las que se somete a la celda de combustible.

Primera función, cálculo de los caudales necesarios para un solo valor de la intensidad y del exceso de aire (λ).

```
function[Q disol,Q air]=calcolo elemento landa air(I,landa air)
%función auxiliar
%I=2500
%Datos
%coeficientes estequiometricos
s met=1;
s ox=1.5;
%coeficientes de exceso
landa met=4;
%landa ox=12;
%cargas intercambiadas
z=6;
%Pesos moleculares
PM met=32e-3;%kg/mol
PM ox=32e-3;
%densidades
rho met=980;
rho air=1.2;
%cte Faradav
F=96500;%C/mol
%area membrana
A=5e-4;%m^2
%Formulas
%metanol-agua
R met=s met*I*PM met/(z*F);
m met=R met/1000;
%Concentracion 1M = 3% peso metanol
m disol steq=m met*(1+97/3);
m disol real=m disol steq*landa met;
Q disol real=m disol real/rho met;
Q disol=Q disol real*1e6*60;
%display('Flujo volumétrico de disolucion en mL/min')
%display(Q disol)
%aire
R ox=s ox*I*PM ox/(z*F);
```

53

m ox=R ox/1000;

```
%Concentracion oxigeno 23%peso
m_air_steq=m_ox*(1+77/23);
%incluidos ambos excesos para asegurar cantidad de oxigeno necesaria
m_air_real=m_air_steq*landa_air;
Q_air_real=m_air_real/rho_air;
Q_air=Q_air_real*1e6*60;
%display('Flujo volumétrico de aire en mL/min')
%display(Q_air)
```

Segunda función, encargada de repetir la primera función para cada elemento de un vector de intensidades y excesos de aire.

```
function [V_Q_met,V_Q_air]=calcolo_vector_landa_air(V_I,V_landa_air)
l_V_I=length(V_I);
l_V_landa_air=length(V_landa_air);
for i=1:1_V_landa_air
for j=1:1_V_I
[V_Q_met(i,j),V_Q_air(i,j)]=calcolo_elemento_landa_air(V_I(j),V_landa_air(i));
end
end
end
```

Script que agrupa ambas funciones e introduce los valores de intensidad y exceso de aire necesarios.

```
%DATA IMPUT AT mA. Using a membrane of 5cm^2
I_input=linspace(0,180,4);
%I_input=1250
%The imput intensity is divised by the dimension of the
membrane(0.0005m^2) and
%passed to A/m^2 to do all the operations
I=I_input;
%landa_met=[4];
landa_air=[5,15,25,40];
```

[Q_disol,Q_air]=calcolo_vector_landa_air(I,landa_air);

[1]. A. S. ARICÒ, Improved Durability and cost-effective Components for New Generation Solid Polymer Electrolyte Direct Methanol Fuel Cells.

[2]. J. LARMINIE, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Second edition (2003)

[3]. J. H. HIRSCHENHOFER, D.B. STAUFFER, R. R. .ENGLEMAN, M.G. KLETT, Fuel Cell Handbook

[4]. <u>http://powergystix.com/fuel-cell/</u>

[5]. G. A. OLAH, A. GOEPPERT, G. K. SURYA PRAKASH, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy.

[6]. EG&G Technical Services, Inc., *FuelCell Handbook*, seventh edition. (2004)

[7]. F.ORECCHINI, F. ZUCCARI, Dispense del corso di Sistemi Energetici I, Università La Sapienza, Roma

[8]. C. PAOLETTI, Elettrocatalizzatori nanostrutturati per celle a combustibile a elettrolita polimerico

[9]. Shanna D. Knights, Kevin M. Colbow, J. St-Pierre, David P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC

[10]. X. CHENG, C. PENG, M. YOU, L. LIU, Y. ZHANG, Q. FAN, Characterization of catalysts and membrane in DMFC lifetime testing

[11]. S.Q. Song I, W.J. Zhou, W.Z. LP, G. Sun , Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras. Direct Methanol Fuel Cells : Methanol Crossover and its Influence on Single DMFC Performance

[12]. J.G. Liu, T.S. Zhao, Z.X. Liang, R. Chen. Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells

[13]. J.S. COWARD. An experimental and modeling based investigation into the high stoichiometric flow rates required in direct methanol fuel cells

[14]. Z. YUAN, W. FU, Y. ZHAO, Z. LI, Y. ZHANG, X. LIU. Investigation of mDMFC (micro direct methanol fuel cell) with self-adaptive flow rate

[15]. S. PARK, S.KIM, S. LIM, D. JUNG, D. PECK, W. HONG. Experimental investigation of current distribution in a direct methanol fuel cell with serpentine flow-fields under various operating conditions.

[16]. www.toshiba.co.jpaboutpress2005_09pr1601.htm

[17]. MALKOW, ARICÒ, BAGLIO, BONDE, DUPONT, DELLACÀ, SGROI, DURAMET Deliverable Report D.2.4 Protocols for stack characterization Improved Durability and Cost effective Components for new generation solid polymer electrolyte direct methanol fuel cells.

[18]. S.D. KNIGHTS. Aging mechanism and lifetime of PEFC and DMFC, Journal of Power Sources, vol 127, 2004.

[19]. A. S. ARICÒ, V. BAGLIO, V. ANTONUCCI, H. LIU, J. ZHANG. Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells. Chapter 1. 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA