



Universidad de León



Escuela Superior y Técnica
de Ingenieros de Minas

GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

TRABAJO FIN DE GRADO

CÉLULAS DE COMBUSTIBLE Y SU USO COMO
SISTEMAS DE PROPULSIÓN.

León, Julio de 2016

Autor: Judith González Arias
Tutor: Xiomar Arleth Gómez Barrios

El presente proyecto ha sido realizado por D./Dña. **Judith González Arias**, alumno/a de la **Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas** de la **Universidad de León** para la obtención del título de Grado en Ingeniería de la Energía.

La tutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por D./Dña. **Xiomar Arleth Gómez Barrios**, profesor/a del Grado en Ingeniería de la Energía.

Visto Bueno

Fdo.: D./Dña. **Judith González Arias**
El autor del Trabajo Fin de Grado

Fdo.: D./Dña. **Xiomar Arleth Gómez Barrios**
El Tutor del Trabajo Fin de Grado

RESUMEN

En el presente trabajo fin de grado se ha llevado a cabo un estudio y análisis de los diferentes tipos de celdas de combustible, desde su origen, su desarrollo a lo largo del tiempo, hasta los diferentes tipos que hay en la actualidad, así como las partes más representativas que las constituyen.

Tras evaluar las distintas opciones, se ha llegado a la conclusión que las celdas de combustible tipo PEM son las que se encuentran en un estado más avanzado de desarrollo e implantación. Con esto, se ha optado por centrar el trabajo en este tipo de sistemas, describiendo con más detalle los componentes de los que está formado, y su funcionamiento. Para ello se ha realizado el diseño orientado a la fabricación de un pequeño prototipo que muestre su trabajo.

Se han analizado los distintos pros y contras de esta tecnología para comprobar su viabilidad como alternativa a los sistemas de generación de energía, y más concretamente a los sistemas de propulsión en diferentes vehículos.

Teniendo en cuenta que el hidrógeno es el principal combustible de estos sistemas, se ha realizado un estudio del mismo, analizando las distintas formas para su obtención, llegando a la conclusión que a día de hoy debe ser obtenido a partir de combustibles fósiles, ya que métodos como la electrolisis del agua todavía no se encuentran bien desarrollados para este fin. Del mismo modo, se han clasificado los diferentes métodos de almacenamiento de este combustible.

ABSTRACT

In this final project, a review and analysis of the different kinds of fuel cells were conducted, starting with their origins, following with their technological development and finishing with the different applications of this type of technology that we can find today. Special emphasis was placed on the most important components that conform these devices.

After evaluating all the different cell configurations, a deeper insight was carried out on PEM type fuel cells, which were considered to be in the most advanced stage of technical development and implementation.

The main body of the project was focused on such systems, therefore a more detailed description of their components and operation was introduced in the manuscript. Within the scope of this work, it was decided to design a small PEM prototype.

The different advantages and disadvantages of this technology were analysed with the aim of studying its future feasibility as an alternative to other power generation systems, and in particular as propulsion systems for different types of vehicles.

Keeping in mind that hydrogen is the main fuel for these systems, a review about the different methods for producing this fuel was made analysing the different ways to obtain this compound. Obtaining hydrogen from fossil sources is currently the preferred option, since other technologies such as electrolysis of water neither present a sufficient status of development to produce this fuel at competitive price nor at the desired amounts. In addition, the different methods for hydrogen storage were revised.

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT.....	4
ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	V
1 Introducción.....	1
2 Funcionamiento general de las células de combustible.....	2
2.1 Descripción.....	3
2.2 Ventajas y desventajas de las células de combustible.....	5
2.3 Tipos de células de combustible	6
2.3.1 Celdas de combustible alcalinas (AFC).....	10
2.3.2 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	12
2.3.3 Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC).....	15
2.3.4 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).....	18
2.3.5 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).....	22
3 Celdas de combustible de membrana polimérica (PEM)	25
3.1 Esquema de funcionamiento de una pila PEM	26
3.2 Características	28
3.3 Componentes de las pilas PEM	29
3.3.1 Membrana de intercambio de protones.	30
3.3.2 Capa activa.....	31
3.3.3 Capas difusoras	32
3.3.4 Placas colectoras.....	32
3.3.5 Componentes auxiliares	33
3.4 Electroquímica de las pilas PEM.....	35
3.4.1 Eficiencia de la celda.....	36
3.5 Curvas características de una pila PEM.....	37
3.5.1 Curva de polarización.....	37
3.5.2 Curva de potencia	38
3.5.3 Factores que afectan a la curva de polarización	39
4 El hidrógeno como combustible	41

4.1	Propiedades del hidrógeno	41
4.2	Métodos de obtención del hidrógeno	43
4.2.1	Producción de hidrógeno a partir de alcoholes.....	44
4.2.2	Producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos	46
4.2.3	Electrolisis del agua.....	48
4.3	Almacenamiento de hidrógeno	48
5	Aplicaciones de las pilas de combustible.....	50
5.1	Aplicaciones a nivel mundial.....	51
5.2	Aplicaciones en el transporte terrestre	53
5.2.1	Automóviles	53
5.2.2	Motocicletas	55
5.2.3	Autobuses	55
5.3	Aplicaciones en el transporte aéreo	56
5.3.1	Aviones y avionetas	56
5.3.2	Drones.....	56
5.4	Aplicaciones en el sector marítimo.....	58
5.4.1	Submarinos	58
5.4.2	Barcos.....	59
5.5	Futuras tecnologías	61
6	Fabricación de una pila de combustible	62
6.1	MEA	62
6.2	Placas bipolares.....	63
6.3	Sellos	65
6.4	Electrodos.....	65
6.5	Tapas	66
6.6	Sistemas de fijación.....	68
7	Viabilidad económica y energética	71
8	Conclusiones	72
	Lista de referencias	74
	Anexo I Planos.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolución del consumo y producción de petróleo a nivel mundial [1]	1
Figura 1.2: Previsión de la evolución de las emisiones de CO ₂ [2]	1
Figura 2.1: Principio de funcionamiento de una celda de combustible	3
Figura 2.2: Principio de operación de una celda de combustible [6]	4
Figura 2.3: Comparación de emisiones. Fuente: www.cienciateca.com	6
Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible alcalina	10
Figura 2.5: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de ácido fosfórico ..	14
Figura 2.6: Esquema de funcionamiento de pila de combustible de carbonato fundido ...	16
Figura 2.7: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido.....	20
Figura 2.8: Reactivos, productos e iones para cada tipo de celda	24
Figura 3.1: Esquema de funcionamiento de pila PEM	26
Figura 3.2: Funcionamiento de una pila PEM. Fuente www.tecnicaindustrial.es	27
Figura 3.3: Partes de una pila PEM. Fuente: AJUSA	29
Figura 3.4: Estructura química del Nafión. [46]	31
Figura 3.5: Circulación de los protones a través de una membrana de Nafión. Fuente: Tecnociencia	31
Figura 3.6: Curva de polarización para una pila PEM [78]	37
Figura 3.7: Curva de potencia de una pila de combustible [79]	39
Figura 3.8: Variación de la curva de polarización [79]	39
Figura 4.1: Posibles rutas de producción del hidrógeno [80]	43
Figura 4.2: Oxidación parcial para la formación de hidrógeno a partir de gas natural [96]	47
Figura 4.3: Densidad energética de diferentes combustibles y comparación con baterías	49
Figura 5.1: Toyota a pila de combustible PEM [101]	51
Figura 5.2: Submarino Type 212 [66]	52
Figura 5.3: Vehículo de pila de hidrógeno, Ford Focus FCV [103]	53
Figura 5.4: Toma de repostaje del Hyundai ix35 FCVE	54
Figura 5.5: "Green GT H2" Vehículo de competición	55
Figura 5.6: Primera avioneta propulsada por pila de hidrógeno.....	56
Figura 5.7: Dron Hycopter propulsado por pila de hidrógeno. Fuente: Tecnoneo	57
Figura 5.8: Cartucho de combustible sólido recargable	57

Figura 5.9: Pila de hidrógeno HES.....	57
Figura 5.10: Células de combustible HC. Fuente: Vonen.....	58
Figura 5.11: Catamarán Hydroxy con pila PEM	59
Figura 5.12: Sistema de propulsión del barco Zemships	60
Figura 5.13: Barco híbrido español	60
Figura 6.1: Membrana MEA.....	63
Figura 6.2: Placa bipolar por el lado del ánodo	64
Figura 6.3: Placa bipolar por el lado del cátodo	64
Figura 6.4: Sello de teflón	65
Figura 6.5: Electrodo de cobre.....	66
Figura 6.6: Tapa delantera por la cara interior	67
Figura 6.7: Tapa delantera por la cara exterior	67
Figura 6.8: Tapa trasera por la parte exterior	67
Figura 6.9: Tornillo para la sujeción.....	68
Figura 6.10: Tuerca de mariposa	68
Figura 6.11: Arandela tipo Grower	69
Figura 6.12: Racor	69
Figura 6.13: Junta tórica	69
Figura 6.14: Pila de combustible.....	70
Figura 6.15: Vista frontal de la pila	70
Figura 6.16: Vista lateral de la pila.....	70
Figura 6.17: Vista superior de la pila	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Características principales de las pilas de combustible [11], [12], [13], [14], [15], [16].....	8
Tabla 2.2: Resumen de reacciones en ánodo y cátodo	24
Tabla 4.1: Propiedades del hidrógeno frente a otros combustibles. Fuente:AIREMA.....	41
Tabla 4.2: Comparativa de poderes caloríficos de distintos combustibles	42
Tabla 4.3: Densidad de energía para diferentes combustibles	43
Tabla 4.4: Tipos de almacenamiento de hidrógeno en sólido.....	50

1 Introducción

La situación energética actual está condicionada por una serie de factores como el cambio climático, la contaminación, el agotamiento de los combustibles fósiles o la situación geopolítica. Por estas razones se están desarrollando fuentes de energía alternativas, entre las cuales destaca el hidrógeno.

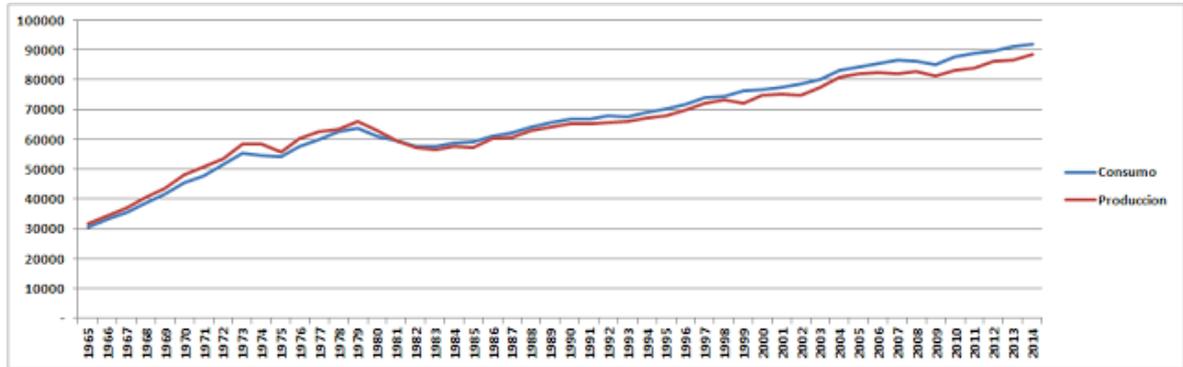


Figura 1.1: Evolución del consumo y producción de petróleo a nivel mundial [1]

Según la perspectiva mundial sobre política climática y tecnológica energética, se predice un crecimiento medio de la energía primaria del 1,8% anual en el periodo 2000-2030, a nivel mundial.

En la actualidad, el nivel de emisiones de CO₂ per cápita, en las naciones en desarrollo asciende al 20% del correspondiente a las grandes naciones industriales. Además, se incrementará cuando se industrialicen los países en desarrollo.

Para 2030, las emisiones de CO₂ de los países en desarrollo podrían representar más de la mitad de las emisiones mundiales de CO₂.

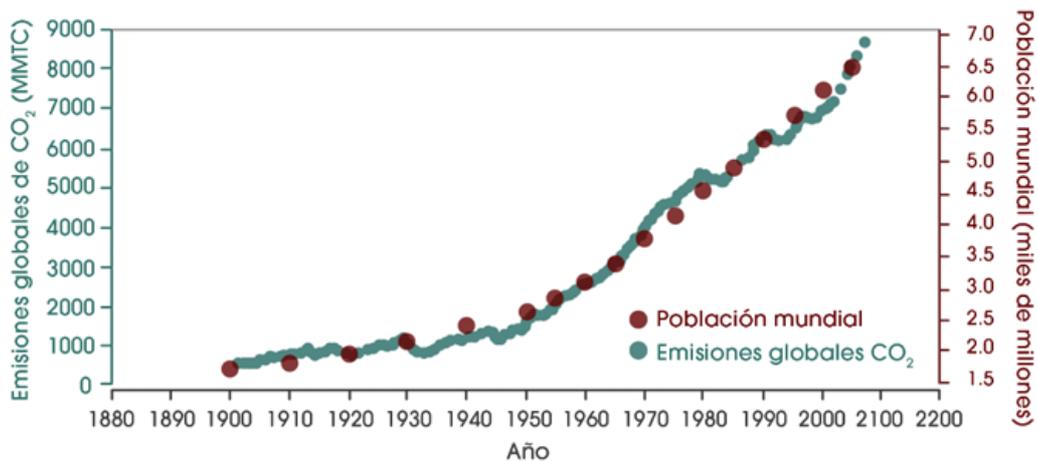


Figura 1.2: Previsión de la evolución de las emisiones de CO₂ [2]

Es por ello que, para contrarrestar esta tendencia, se deben desarrollar nuevos sistemas energéticos, liderados por los países industrializados.

Se hace necesaria una estrategia energética que tenga en cuenta la oferta, la demanda y el ciclo completo de vida de la energía (producción, transmisión, distribución y conversión energética del combustible).

El objetivo a corto plazo sería el aumento de la eficiencia energética y el incremento del abastecimiento a partir de fuentes renovables.

Con los avances en tecnología, los fabricantes de vehículos y sus componentes, transportistas, la industria de la energía e incluso particulares, se plantean seriamente la adopción de combustibles y fuentes de energía alternativa, así como tecnologías más limpias y eficientes. La solución vendría de la mano del hidrógeno y las pilas de combustible alimentadas por él.

El objetivo es conseguir una calidad de vida elevada y sostenible. Para ello se busca un suministro de energía limpio, fiable, seguro y estable.

Las necesidades sociales que se han de satisfacer por los sistemas energéticos serán:

- Mitigar los efectos del cambio climático
- Reducir la producción de contaminantes tóxicos

Por consiguiente, es necesario introducir medidas que fomenten:

- El uso más eficiente de la energía
- El suministro de energía a partir de una proporción creciente de fuentes libres de carbono [3].

La electricidad y el hidrógeno son una de las formas más prometedoras de conseguir un futuro libre de emisiones, complementadas con las pilas de combustible, que aportan la conversión de energía más eficiente.

Es importante también tener en cuenta que, según la Agencia Europea de Medioambiente (EEA), el transporte es el segundo sector en contribución de emisiones de gases de efecto invernadero, y constituye un 17% del global de las emisiones de CO₂ [4]. La automoción es uno de los sectores que mayor interés suscitan en la búsqueda de alternativas tecnológicas más eficientes y respetuosas con el medio ambiente, debido a su gran carga contaminante. Es en este punto donde más llamativa resulta la tecnología de pilas de combustible, alimentadas por hidrógeno.

2 Funcionamiento general de las células de combustible

Las celdas de combustible fueron descubiertas por William Grove en 1839 y su verdadero desarrollo se dio gracias a la carrera espacial. En principio las celdas de combustible son dispositivos que producen electricidad y calor combinando oxígeno con un combustible, el cual puede ser hidrógeno, sin involucrar un proceso de combustión a alta temperatura. Las celdas de combustible prometen ser la tecnología para el uso en el transporte y las aplicaciones portátiles libre de emisiones de carbono [5].

Pero fue Nernst quien dedujo la ley termodinámica que rige el funcionamiento de las pilas de combustible y quien construyó el primer modelo real. Debido a la dificultad de obtener electrodos fiables con buenas prestaciones, además de baratos, la pila de combustible fue perdiendo interés. Por otro lado, se empezaron a desarrollar otros dispositivos capaces de generar potencia, más fiables y baratos de fabricar.

Dos programas de la NASA, el Géminis y Apollo, emplearon células de combustible alcalinas y de polímeros sólidos para el abastecimiento de electricidad a los componentes electrónicos de la nave.

Esto fue posible gracias a la tecnología de apilamiento de celdas, (MEA: Membrane Electrode Assembly), que utilizaba gran cantidad de catalizador en su construcción. Actualmente se están investigando procesos en los que sea posible reducir las cantidades de catalizador sin repercutir en la densidad de corriente.

En los años 70 durante la crisis de combustibles, algunos gobiernos se plantearon el uso de generadores electroquímicos para automoción y para generación de energía estacionaria. Se llevaron a cabo investigaciones y se desarrollaron algunas pilas de combustible.

Actualmente el uso de pilas de combustible se aplica tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, aunque cada vez toma más fuerza la posibilidad de emplearlas para producir energía en plantas generadoras y distribuirla a los usuarios (Sobre todo las tecnologías de carbonatos fundidos y de óxidos sólidos) [6].

2.1 Descripción

Una celda de combustible se puede definir como un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de la reacción entre hidrógeno y oxígeno en electricidad y calor, sin necesidad de una combustión previa, dando como único subproducto agua.

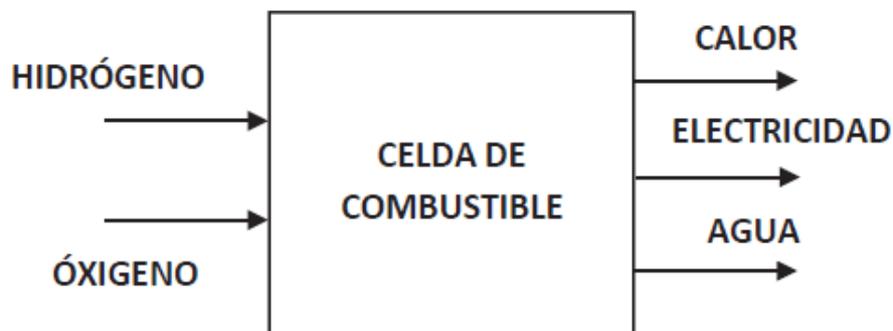


Figura 2.1: Principio de funcionamiento de una celda de combustible

Podemos afirmar que se trata de un dispositivo similar a una batería, con una diferencia principal. La celda de combustible está diseñada para poder reabastecerse continuamente de los reactivos consumidos, es decir, produce electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno, por tanto, no posee la limitada capacidad de almacenamiento de energía que si tienen las baterías.

Las pilas de combustible mantienen un suministro constante de electricidad siempre y cuando exista aporte de combustible. Para el caso de las baterías, la producción cesa cuando se agotan los reactivos químicos que contienen.

Otra diferencia a destacar es referente a los electrodos. En una batería estos reaccionan y cambian en función del estado de carga de la misma. En el caso de las células de combustible los electrodos son catalíticos y relativamente estables.

Considerando estos sistemas como generadores de electricidad, se podría pensar que los motores de combustión actuales también lo son, pero no es así, ya que el combustible debe pasar por varias transformaciones antes de convertirse en electricidad, no es de forma directa. El proceso que siguen los motores de combustión sería:

E. Química → E. Térmica → E. Mecánica → E. Eléctrica

Mientras que para las células de combustible la conversión es directa:

E. Química → E. Eléctrica

La energía contenida en el combustible se transforma directamente en electricidad, mediante un proceso isotermo que aprovecha la entalpía libre interna del combustible a temperatura de operación.

Así, no se ve afectada por las limitaciones del ciclo de Carnot y el segundo principio de la termodinámica.

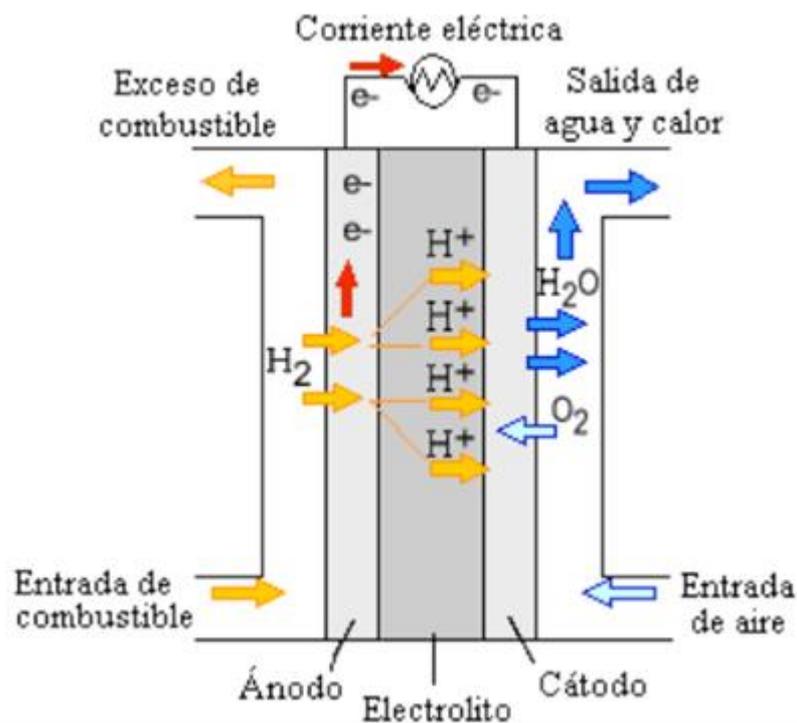


Figura 2.2: Principio de operación de una celda de combustible [6]

El concepto de funcionamiento de una pila de combustible es relativamente simple.

Partimos de una celda electroquímica como elemento básico, que está formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), puestos en contacto mediante un electrolito.

Es en el ánodo donde se produce la oxidación del combustible. Aquí se liberan electrones que no son capaces de atravesar el electrolito, por tanto, se ven obligados a atravesar un circuito externo. Los iones generados en la oxidación pasan a través del electrolito hasta llegar al cátodo. Es aquí donde se produce la reducción de la sustancia oxidante. Esta se

reduce, ganando los electrones obtenidos en el ánodo y se recombina con los correspondientes cationes, formando una especie neutra.

En función del combustible utilizado y del tipo de pila, esta sustancia variará.

2.2 Ventajas y desventajas de las células de combustible

Como hemos comentado, estos dispositivos, al igual que las baterías, producen energía eléctrica. Sus maneras de trabajo difieren: las baterías almacenan energía química, pero se necesita recargarlas cuando se agotan los reactantes (se invierte la reacción electroquímica); por el contrario, las células de combustible generan energía eléctrica de manera continua, siempre que se les proporcione un combustible y oxígeno. Durarán hasta que se degraden sus componentes. Es por esto que se hace indispensable mostrar las ventajas fundamentales del uso de este tipo de dispositivos:

- Eficiencia elevada: como se puede ver en la tabla 2.1, los rendimientos que se alcanzan son muy altos, y son mayores cuando el calor generado se aprovecha en labores de cogeneración.
- Combustibles variados: uno de los reactantes es el oxígeno, que tomamos directamente del aire. El otro debe ser hidrógeno. Para muchos tipos de pilas cualquier tipo de combustible que contenga hidrógeno se puede utilizar, ya que será apto para el reformado. Se pueden utilizar distintos tipos de combustibles como gas natural o carbón gasificado, además de otros refinados como diésel o gasolina, hasta combustibles orgánicos como etanol o metanol.
- Modularidad: el tamaño de la pila se puede aumentar añadiendo nuevas unidades que se acoplan eléctricamente. Con el aumento de tamaño se aumenta la potencia generada linealmente. Debido a esta flexibilidad, las inversiones iniciales no serán muy elevadas.
- Mantenimiento reducido: no poseen partes móviles que se sometan a desgaste, por lo que su vida útil está limitada por el envenenamiento de los catalizadores.
- Nivel de ruido bajo: debido también a la falta de partes móviles. El ruido será únicamente de los equipos auxiliares (bombas, inversor...). Por esto son apropiadas para su uso en ciudades.
- Instalación sencilla: no se necesitan complejas obras e infraestructuras para su funcionamiento. Esto reduce a su vez los costes de instalación.
- Versatilidad: se pueden utilizar en diferentes campos. Pueden ser empleadas desde generación de electricidad de manera masiva hasta su uso en pequeños equipos portátiles, o automoción.
- Nivel de contaminación mínimo: el único producto de la reacción que se da dentro de la pila es el agua, por lo tanto, no es contaminante. Se producen niveles inferiores a 3 ppm de NO_x , que vienen del quemador interno cuando se produce reformado del combustible.
- También se genera CO_2 cuando se procesa el combustible. Este gas influye en el proceso invernadero, pero los niveles que se generan son inferiores a los equipos convencionales, debido a su mayor eficiencia.

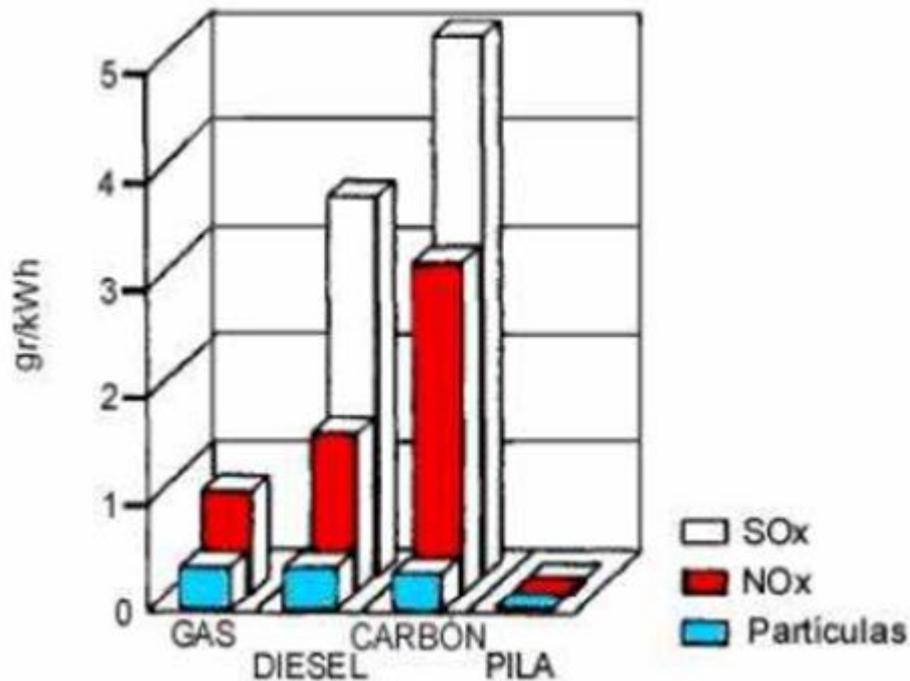


Figura 2.3: Comparación de emisiones. Fuente: www.cienciateca.com

2.3 Tipos de células de combustible

Existen diversos tipos de células de combustible que se clasifican en función de su temperatura de funcionamiento, que viene dada por el tipo de electrolito que empleen. Así los distintos tipos de celdas de combustible operan a diferentes temperaturas y requieren diversos grados de pureza del hidrógeno suministrado. Una forma de clasificación de celdas es según el tipo de electrolito. Estos son los tipos de celda de combustible existentes [7], [8], [9], [10].

- Celdas de membrana de intercambio de protones o membrana polimérica (PEMFC).
- Celdas de combustible alcalinas (AFC).
- Celdas de ácido fosfórico (PAFC).
- Celdas de carbonato fundido (MCFC).
- Celdas de óxido sólido (SOFC).
- Celdas de metanol directo (DMFC).

En la tabla 2.1 se indican las principales características de los distintos tipos de celdas.

Las pilas de combustible de baja temperatura funcionan normalmente por debajo de los 250°C. Entre sus ventajas se encuentran: su rápido arranque, la menor problemática sufrida por los materiales y la facilidad de manejo en aplicaciones en vehículos.

Como inconveniente, necesitan una fuente externa de hidrógeno, ya que como trabajan a baja temperatura no permiten reformado interior. Las celdas de combustible más destacadas, que funcionen a baja temperatura son:

- Pilas de combustible alcalinas (AFC)

- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Pilas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC)

Las pilas de combustible que funcionan a alta temperatura lo hacen a un máximo de 600°C. Gracias a esta elevada temperatura permiten el reformado interno de hidrocarburos ligeros, como metano, en hidrógeno y carbono en presencia de agua (lo que se conoce como reformado con vapor). La mayor ventaja que supone este reformado es el empleo de combustibles distintos al hidrógeno puro. Estas células de combustible presentan un aumento de la eficiencia de hasta un 15%, en comparación con las anteriores.

Otra ventaja es la posible utilización del calor residual generado en procesos de cogeneración. Además, no necesitan un catalizador de metal noble, como el platino para reaccionar.

Como inconveniente destacar que las altas temperaturas no permiten un arranque rápido y los materiales sufren graves problemas como la corrosión. Además, a medida que va aumentando la temperatura de la reacción, la cantidad de energía que se libera se va degradando.

Las pilas más destacadas de este tipo son:

- Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC)
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Se emplean en centrales eléctricas estacionarias, donde la eficiencia del reformado interno y la capacidad cogenerativa superan a la degradación del material y la falta de velocidad en la puesta en marcha.

Tabla 2.1: Características principales de las pilas de combustible [11], [12], [13], [14], [15], [16]

Tipo de pila de combustible	Tipo de electrolito	Rendimiento	Temperatura de operación	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
Pilas de Membrana Polimérica (PEMFC)	Polímero sólido.	60%	70 – 80°C	Baja corrosión del electrolito y bajo mantenimiento de la pila. Rápido arranque y baja temperatura de operación. Acepta hidrocarburos ligeros reformados.	Catalizadores costosos y sensibles a impurezas.	Suministro energético para vehículos, máquinas portátiles y generación estacionaria.
Pilas de combustible Alcalinas (AFC).	Solución acuosa de hidróxido de potasio.	60%	90 – 100°C	Reacción catódica rápida y alta eficiencia.	Alta sensibilidad a las impurezas. Necesita emplear hidrógeno puro.	Aplicaciones militares y espaciales.
Pilas de Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico líquido.	50 – 80%	175 – 200°C	Alta eficiencia en cogeneración de electricidad y calor. Acepta hidrógeno impuro.	Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen.	Aplicaciones de generación estacionaria. Aparatos portátiles.
Pilas de Carbonato Fundido (MCFC)	Solución líquida de litio, sodio y potasio.	60 – 90%	600 – 1000°C	Alta eficiencia debido a la alta temperatura. Catalizadores relativamente baratos.	Baja vida útil por la corrosión a alta temperatura. Acepta hidrocarburos reformados, pero no tolera el azufre.	Generación estacionaria.

Pilas de Óxido Sólido (SOFC)	Óxido de zirconio sólido con adiciones de itrio. Sólido.	60 – 90%	600 – 1000°C	Alta eficiencia debido a la alta temperatura. Catalizadores relativamente baratos.	Baja vida útil por la corrosión a alta temperatura. Acepta hidrocarburos reformados, pero no tolera el azufre.	Generación estacionaria.
Pilas de conversión directa de metanol (DMFC)	Nafión.	40%	120 – 190°C	Transporte, equipos portátiles, electricidad.	Combustible líquido, más cercano a la tecnología actual, más las ventajas de las PEM.	Aún en desarrollo.

Conociendo las principales características de los distintos tipos de celdas de combustible, podemos realizar una breve descripción de cada una. En este apartado no se tratarán las pilas de membrana polimérica PEM, ya que se hará un análisis más detallado de ellas más adelante.

2.3.1 Celdas de combustible alcalinas (AFC)

Las pilas de combustible alcalinas fueron la primera tecnología de células de combustible que se puso en marcha para la generación de electricidad a partir de hidrógeno. Se comenzó a utilizar en aplicaciones espaciales por la NASA, ya que este tipo de pilas tienen una elevada eficiencia de conversión de la energía, de hasta el 70%, por lo que se utilizaban para suministrar energía eléctrica y agua a las naves espaciales; no poseen partes móviles y son de alta fiabilidad.

Tienen la ventaja de que presentan la mayor eficiencia eléctrica de todas las células de combustible, pero requieren gases muy puros para su correcto funcionamiento, que se considera una gran restricción en la mayoría de aplicaciones.

La primera célula AFC fue desarrollada en la universidad de Cambridge, con 5kW de potencia. Utilizaba un ánodo de níquel, un cátodo de óxido de níquel y como electrolito KOH acuoso con una concentración del 30%. Su presión y temperatura de funcionamiento eran 5MPa y 200°C respectivamente. Para el programa Apollo, se desarrolló el modelo PC3A-2, que empleaba como electrolito una solución acuosa al 85% de KOH, y funcionaba a temperaturas entre 200 y 230°C.

Sin embargo, a pesar de su temprano éxito y su papel de liderazgo en la tecnología de pilas de combustible, las AFCs han caído en desuso por la comunidad de investigación y han sido eclipsadas por el rápido desarrollo de las pilas de membrana de intercambio de protones (PEM) para aplicaciones en vehículos.

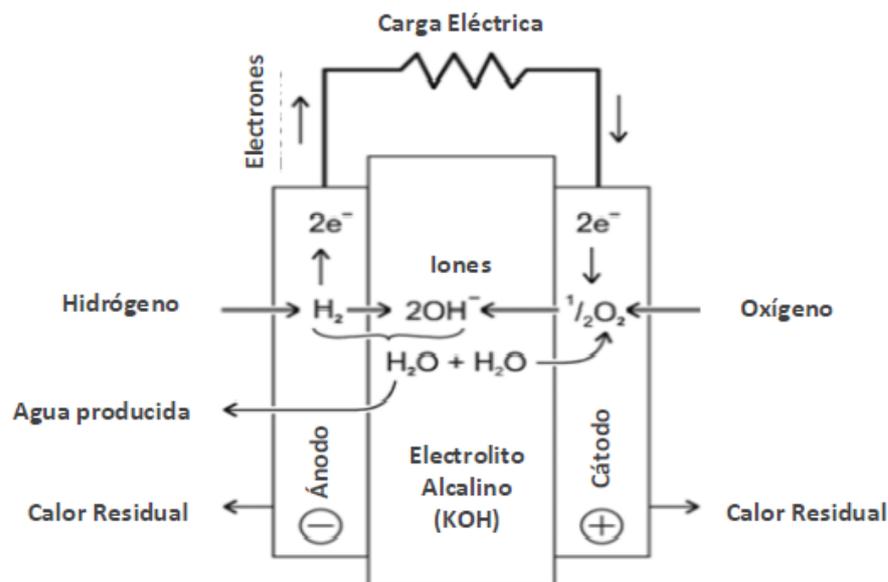


Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible alcalina

Como ya se ha comentado se utiliza es hidróxido de potasio (KOH), con una concentración típica de entre el 30% y el 45%, como electrolito. Su función es conducir los iones hidroxilo (OH^-) del cátodo al ánodo. Puede ser móvil o inmóvil, lo que da lugar a dos tipos de pilas alcalinas:

1. Con electrolito móvil. Utilizan un electrolito líquido circulando continuamente entre los electrodos. El agua que se produce y el calor residual calientan al electrolito diluyéndolo.
2. Con electrolito inmóvil. El electrolito es una pasta espesa que se retiene en una matriz porosa. El agua que se produce se evapora en la corriente del hidrógeno donde se condensa. A su vez, el calor residual es eliminado mediante un refrigerante circulante.

Este tipo de electrolito presenta una ventaja sobre las células de combustible de ácido fosfórico, que se verán en el siguiente apartado, que es la mayor velocidad en la cinética de las reacciones de reducción del oxígeno. Esto hace que este tipo de células sean muy atractivas para aplicaciones específicas.

Los modelos utilizados en el espacio utilizaban el electrolito inmóvil, que presentaba grandes inconvenientes para tales aplicaciones. Debido a esto se concluyó que utilizando KOH en circulación se consiguen tiempos de operación mucho más largos [17], [18].

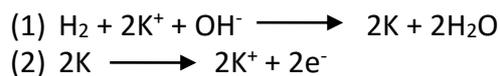
Un electrolito que circula proporciona una buena barrera contra las fugas de gas, además de poder ser utilizado como líquido de refrigeración en la celda.

La presión a la que trabajan estas pilas está en torno a 1 bar. La temperatura de funcionamiento se encuentra entre 65 y 220°C. Se sabe que cada celda puede llegar a producir 1,1 o 1,2 V en corriente continua.

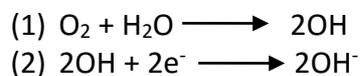
La energía se produce mediante una reacción de reducción-oxidación entre hidrógeno y oxígeno.

Las reacciones que tienen lugar son:

En el ánodo:



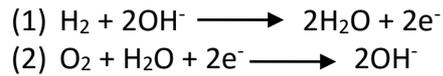
En el cátodo:



La oxidación del hidrógeno se produce en el ánodo. Aquí se produce agua y se sueltan dos electrones.

Por otro lado, los iones OH^- atraviesan el electrolito desde el cátodo al ánodo. Los electrones son obligados a pasar por un circuito externo del ánodo al cátodo.

Si combinamos las reacciones que se producen en el ánodo y las que se producen en el cátodo, obtenemos las reacciones generales de la celda.



Como se observa en las reacciones, la celda produce agua y calor como subproductos, que deben ser eliminados. Normalmente esto se consigue mediante la recirculación del electrolito, usándolo como líquido refrigerante, mientras el agua se elimina por evaporación.

Una limitación importante de funcionamiento es el requisito de que exista una baja concentración de dióxido de carbono en la corriente de alimentación del oxidante. En presencia de CO_2 , se forman carbonatos que precipitan según la fórmula:



La formación de carbonatos es destructiva para el electrolito y el rendimiento de la célula disminuye rápidamente. Una forma de solucionar este problema, como se ha dicho anteriormente, es la recirculación del electrolito, en lugar de utilizar una matriz estabilizada. Así el electrolito puede ser bombeado fuera del sistema entre ciclos, evitando la acumulación de carbonatos.

El CO_2 se puede retirar de manera rentable de las corrientes de hidrógeno y aire de alimentación mediante un sistema de esponja de hierro, similar a la reacción de reformado con vapor. Es el proceso utilizado en plantas de producción de NH_3 para el mismo propósito y puede ser utilizado en las aplicaciones de las AFC [17], [18], [19].

En cuanto a los electrodos utilizados en este tipo de células son catalizadores a base de Ni, a veces activado con Pt. Los electrodos de difusión de gas Pt/C se utilizan ahora tanto para el ánodo como para el cátodo, aunque se están llevando a cabo otras posibilidades como, por ejemplo, aleaciones Pt-Co, que han demostrado tener una actividad superior al Pt para la reducción del oxígeno debido a un mayor intercambio de densidad de corriente [20].

2.3.2 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Es el tipo más desarrollado a nivel comercial. Pueden generar electricidad con una eficiencia cercana al 85% si el vapor producido se utiliza en cogeneración. Normalmente la eficiencia está en torno al 40%.

Se suelen utilizar en vehículos grandes o en diversas aplicaciones en hospitales, hoteles, etc.

Tienen este nombre porque el electrolito que utilizan es el ácido fosfórico. Está en estado líquido en una matriz compuesta por carburo de silicio.

En el desarrollo de las PAFC, y dos décadas más tarde en el desarrollo de las PEMFC se pueden distinguir muchos pasos similares. Por ejemplo, el cambio del platino puro en los catalizadores, por un soporte de carbono con platino dispersado. De este modo se reduce el contenido de platino en el catalizador, de 4-0,4 mg/cm² a 0,25 mg/cm².

Las placas bipolares de grafito con canales específicos para el suministro y distribución de los reactivos sobre toda la superficie del electrodo, que ahora son ampliamente utilizadas en las pilas PEM, se utilizaron por primera vez en la PAFC.

La solución de ácido fosfórico concentrado en una PAFC se absorbe en una matriz porosa por unos poros finos con espesor de alrededor de 50 micras.

Esta matriz de electrolito se comporta como un electrolito sólido (similar a las membranas de las PEM), evitando que hidrógeno y oxígeno pasen al electrodo equivocado y se mezclen.

Al principio se utilizó un material termoplástico para la matriz, pero pronto se descubrió que el ácido fosfórico a altas temperaturas no es suficientemente estable químicamente y produce impurezas con contenido en flúor que absorbe la superficie del catalizador, reduciendo así su actividad y el rendimiento de la célula.

Entre los nuevos materiales sugeridos para la matriz de electrolito, se mencionan una mezcla de SiC y PTFE [21]. Se mezclan los componentes en suspensión en un molino de bolas durante un largo tiempo, y luego se extienden sobre las superficies de cátodo y ánodo. Esto asegura un buen contacto entre los electrodos y el electrolito inmovilizado en la matriz.

Las primeras PAFC de hidrógeno-oxígeno, de la década de 1960, empleaban ácido fosfórico al 5% y operaban a temperaturas inferiores a 100°C. Con los resultados obtenidos se llegó a un rendimiento pobre, por esto, posteriormente la concentración de ácido fosfórico fue gradualmente aumentada, primero a 95% y luego hasta el 100%. Del mismo modo se aumentó la temperatura hasta los 200°C.

Durante la década entre 1975 y 1985, la investigación en este campo fue extensa, y grandes organizaciones industriales unieron gradualmente sus esfuerzos.

Hacia el final de la década de 1990, el interés en las PAFC y las plantas de potencia basadas en esta tecnología disminuyó gradualmente, a pesar del éxito logrado por la construcción de un gran número de plantas de potencia del orden de MW en diferentes lugares. Esto fue debido a dos criterios principalmente. Por un lado, el punto de vista económico: estas plantas tenían un alto coste. Por otro lado, el punto de vista tecnológico: no había suficiente fiabilidad para el funcionamiento a largo plazo.

Las plantas de PAFC de media y gran potencia están diseñadas para trabajar 50000 horas, que son aproximadamente 5 años. Durante este periodo se deben llevar a cabo una serie de comprobaciones obligatorias.

Muchas de las plantas instaladas trabajaron durante ese periodo y siguieron trabajando después. Sin embargo, en las unidades individuales se observaban disminuciones en el rendimiento y mal funcionamiento. Según [22] el 95% de las interrupciones súbitas, particularmente en plantas grandes, se debe a defectos en los componentes individuales, como equipos de control y seguimiento electrónicos, sensores, etc. Es decir, por elementos que no están directamente relacionados con la pila de combustible. Sin embargo, tiempos elevados de operación causarán una disminución gradual en el rendimiento, que acabará afectando a las células de combustible.

Para este tipo de celdas la temperatura de trabajo está entre 150 y 205°C; la presión suele ser de 1 bar; y cada celda tiene la capacidad de producir hasta 1,1 V en corriente continua aproximadamente.

En la figura 2.5 se puede observar el esquema de funcionamiento de este tipo de celda.

Los iones se conducen desde el ánodo al cátodo atravesando el electrolito.

Los electrones son obligados a circular por un circuito externo.

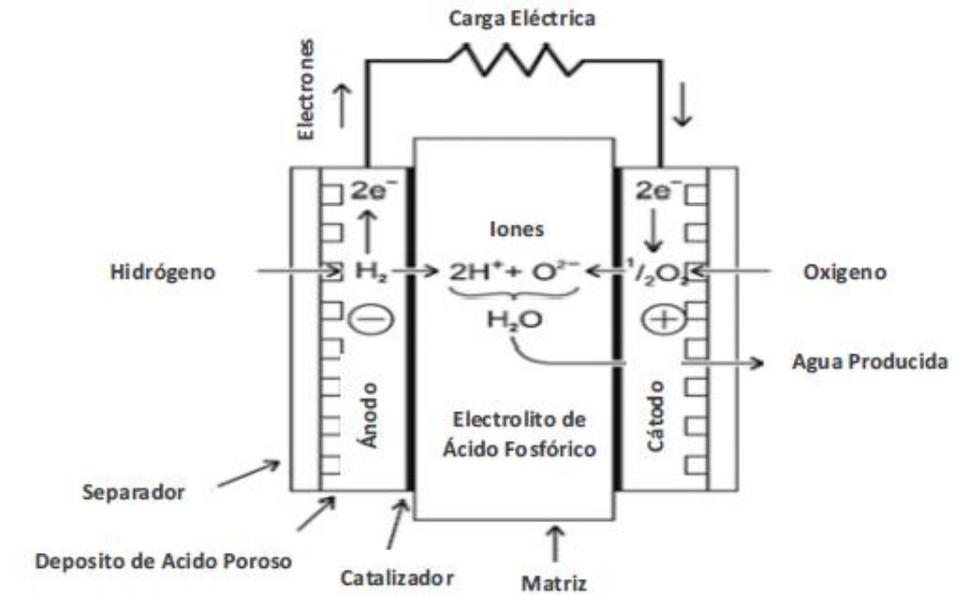
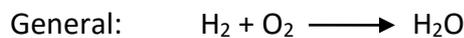
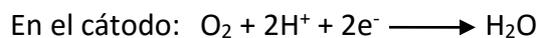
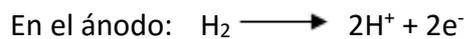


Figura 2.5: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de ácido fosfórico

Las reacciones que tienen lugar son:



El agua producida se va acumulando en el cátodo y hay que eliminarla de manera continua para que se facilite la reacción posterior.

Las ventajas que presentan este tipo de pilas son:

- Pueden tolerar hasta un 30% de CO_2 , por lo que el oxidante puede ser aire que no esté lavado, y el combustible un reformado de hidrocarburo.
- Aunque la temperatura de funcionamiento es baja, es superior a la de otras celdas de combustible de baja temperatura, por lo que el calor residual que se genera, se puede utilizar para aplicaciones de cogeneración.
- El electrolito es muy estable, presentando baja volatilidad incluso hasta temperaturas de 200°C .

Entre las desventajas podemos destacar:

- Existen problemas de deterioro en los materiales debido al electrolito líquido que es corrosivo.
- La tolerancia de CO es del 2% como máximo. Para compuestos de azufre el límite está en 50 ppm.

- El agua producida hay que eliminarla en el cátodo, con el oxidante. Para ello se necesita que el sistema funcione a temperaturas cerca de 190°C, si son superiores, el ácido fosfórico se descompone; si las temperaturas son menores, el agua se disuelve en el electrolito y no es posible eliminarla.
- Los tiempos de puesta en marcha son lentos, ya que hay que calentarlas antes de que entren en operación.
- Son grandes y pesadas.

La eficiencia de las plantas de generación está entre el 36 y el 42%.

2.3.3 Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC)

El desarrollo de las células de combustible de carbonato fundido comenzó aproximadamente a mitad del siglo XX. Una ventaja de las MCFC es la posibilidad de permitir una reforma interna del combustible debido a las elevadas temperaturas a las que trabaja (600-700°C), y utilizar el calor residual en centrales de ciclo combinado.

Las altas temperaturas mejoran la cinética en la reducción del oxígeno, eliminando de manera espectacular la necesidad de altas cargas de metales nobles en los catalizadores.

El carbonato fundido, (generalmente carbonatos de LiK o LiNa) se estabiliza en una matriz de LiAlO_2 que puede ser reforzada con fibras de Al_2O_3 para mejorar los esfuerzos mecánicos.

Estos sistemas pueden alcanzar eficiencias eléctricas de hasta el 50-70%, cuando se combina la célula de combustible con otros sistemas generadores de energía [23].

Los cátodos están hechos generalmente de NiO, a partir de una oxidación anódica de un sinterizado de níquel o de una oxidación in situ del níquel metal durante el tiempo de arranque [24], [25]. Los cátodos de NiO son suficientemente activos para la reducción del oxígeno a altas temperaturas, por lo que no es necesario utilizar platino. Un problema con el cátodo de NiO, es el crecimiento de partículas de NiO con el tiempo, a medida que entran en la masa de carbonato fundido, reduciendo así el área de superficie activa, pudiendo causar un cortocircuito en la célula. Una solución a este problema es la adición de pequeñas cantidades de magnesio metal al cátodo y al electrolito para estabilizar. Además es posible utilizar diferentes electrolitos disminuyendo la disolución de NiO.

Otras alternativas para los cátodos están en los materiales de óxido de litio dopados, como LiFeO_2 , Li_2MnO_3 y LiCoO_2 , también en combinación con materiales para formar electrodos de NiO de doble capa. Con uno de doble capa de NiO/ LiCoO_2 se mejora la estabilidad enormemente. La reacción de reducción del oxígeno se mejora en estos cátodos de doble capa al mismo tiempo que se reduce la resistencia [26], [27].

En cuanto a los materiales utilizados para el ánodo se suelen emplear Ni-Al o Ni-Cr. Se utilizan estos porque los ánodos de níquel metal no son lo suficientemente estables bajo las condiciones de operación. Los materiales cerámicos evitan la sinterización, el crecimiento de poros y la contracción del níquel metal, de modo que no se pierde superficie. Se deben encontrar procesos de bajo coste, ya que estos materiales son muy caros de fabricar.

La selección de materiales es mucho más importante en celdas de alta temperatura, debido a la degradación, el sellado y las propiedades térmicas de expansión. Las aleaciones de Ni, Co y Fe o de Cr/Al han demostrado ser más estables que el acero inoxidable.

La reducción de costes sigue siendo un factor importante en la fabricación de los componentes de las células de combustible.

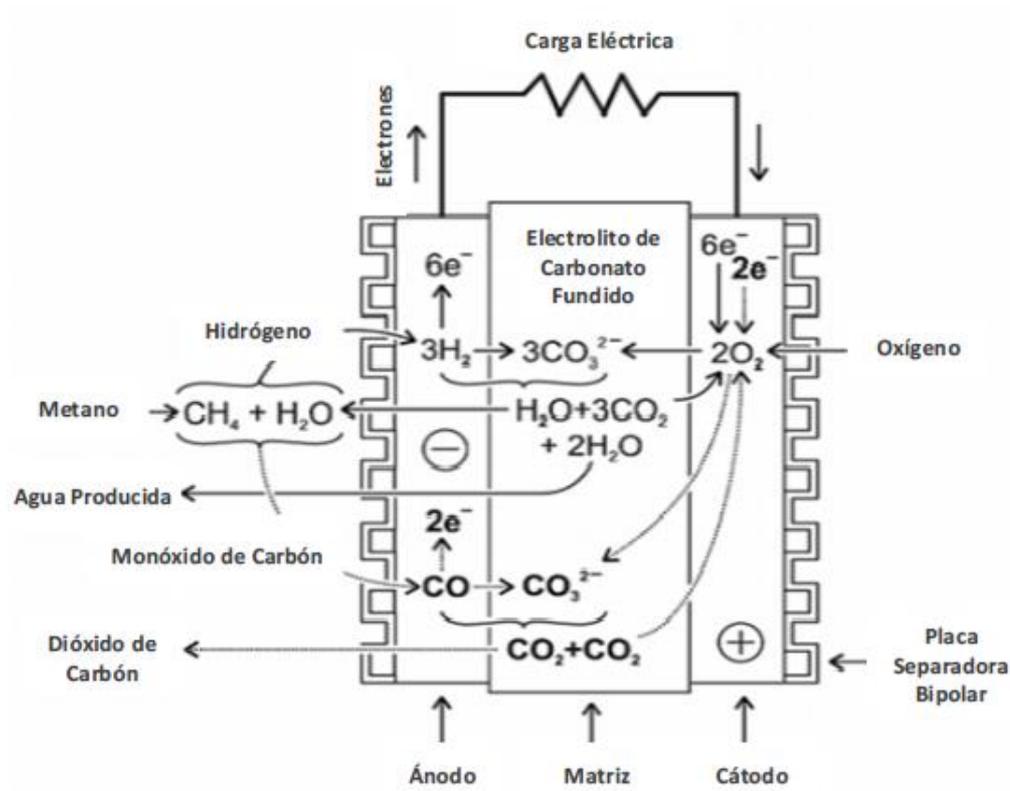


Figura 2.6: Esquema de funcionamiento de pila de combustible de carbonato fundido

Este tipo de celdas usan como electrolito una sal de carbonato fundido. Esta permite que los iones de carbonato (CO_3^{2-}) pasen del cátodo al ánodo. Como se puede observar esta pila realiza el recorrido contrario a muchos otros tipos, que pasan los iones de hidrógeno del ánodo al cátodo.

La temperatura de funcionamiento está en torno a los 650°C ; la presión entre 1 y 10 bar; y cada celda es capaz de producir de 0,7 a 1 V en corriente continua.

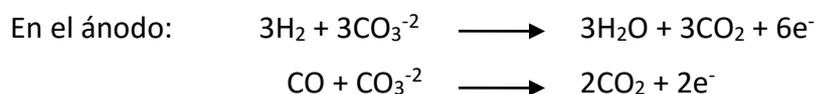
La estructura del electrolito es una pasta espesa debido a la temperatura a la que se encuentra.

Este tipo de pilas se caracterizan por poder funcionar con hidrógeno puro o hidrocarburos ligeros. Por ejemplo, el metano. Cuando este se introduce en el ánodo y hay presencia de agua, este absorbe el calor y se somete a un reformado con vapor, como se puede ver en la siguiente fórmula:



Los resultados para otros hidrocarburos ligeros son los mismos, aunque pueden variar el número de moléculas de hidrógeno y monóxido de carbono.

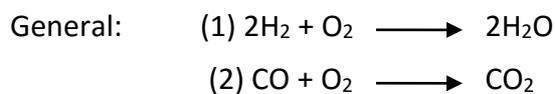
Las reacciones que tienen lugar en este tipo de pilas son:



Como se puede observar la primera reacción es con hidrógeno, y se producirá independientemente del combustible. Por el contrario, la segunda reacción es con monóxido de carbono, y solo se producirá si se utiliza como combustible un hidrocarburo.



Esta reacción del oxígeno también se producirá independientemente del combustible. Como ya se ha comentado anteriormente, el ion CO_3^{-2} pasa del cátodo al ánodo, mientras los electrones son obligados a circular por un circuito externo del ánodo al cátodo.



La reacción (1) es la del hidrógeno, que se producirá independientemente del combustible. La (2) es la del monóxido, que se dará solo si el combustible es un hidrocarburo.

Así, la pila producirá como subproducto agua, independientemente del combustible, y dióxido de carbono si el combustible es un hidrocarburo. Como en todas las pilas ambos productos deben eliminarse para facilitar la posterior reacción.

Entre las ventajas que presentan este tipo de celdas de combustible nos encontramos:

- Se pueden reformar internamente los hidrocarburos ligeros que se utilizarán como combustible.
- La energía térmica residual que se genera en el proceso es muy elevada. Por lo que se puede utilizar para mover una turbina de gas, para generar vapor a alta presión que pueda ser empleado en una turbina de vapor, o simplemente en cogeneración.
- La cinética de la reacción es rápida.
- No hay problema en que en el combustible estén presentes CO_2 o CO , que causaban problemas en otros tipos.
- La eficiencia es elevada.
- Son más baratas porque no necesitan catalizadores de metal noble.

Entre las desventajas encontramos:

- Se necesita un periodo largo de calentamiento.
- Aunque no tienen problemas con el CO y el CO_2 , presentan baja tolerancia a compuestos de azufre, principalmente H_2S y COS . En el ánodo no se toleran más de 5,1 ppm, ya que si no se reduce la eficiencia significativamente.
- Se producen problemas al tener electrolito líquido.
- Se necesitan materiales con estabilidad dimensional que sean capaces de resistir elevadas temperaturas, así como la corrosión, además de que sean fáciles de

fabricar. Usualmente se utilizan aceros inoxidable que se basan en níquel, cobalto, hierro o aluminio, que cumplen con los requisitos anteriores.

- Pueden presentar problemas de corrosión que disminuyen el rendimiento, así como la vida útil de la celda, pudiendo llegar a fallar. Usando como catalizador platino, se pueden reducir algunos de estos problemas, aunque también eliminamos la ventaja del ahorro económico, ya que este material es bastante caro.

2.3.4 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las celdas de combustible de óxido sólido emplean un material de óxido sólido como electrolito, y son, por lo tanto, más estables que las de carbonato fundido, ya que no se dan problemas de fugas debidos a un electrolito líquido.

Es un sistema de dos fases gas-sólido, por lo que no hay problemas del manejo de agua, o cinéticas lentas en la reducción del oxígeno. Por otro lado, es difícil encontrar materiales con las propiedades térmicas y de estabilidad adecuadas para la operación a altas temperaturas.

En este tipo, al igual que en las MCFC la reforma interna es posible sobre el catalizador del ánodo, además de reacciones de oxidación parcial, y oxidación directa del combustible [28], [29], [30], [31].

Debido a la alta temperatura de los gases de escape, estos sistemas se pueden combinar con otros de generación de energía, como turbinas de gas. Con un ciclo combinado se pueden obtener eficiencias de hasta el 70%.

A lo largo de los años se han desarrollado diferentes diseños de SOFC. Probablemente el diseño más conocido es el tubular, desarrollado por Westinghouse. Estos diseños tienen una estructura de cierre automático que mejora la estabilidad térmica y eliminan la necesidad de sellantes termorresistentes.

Este diseño se puede dividir en dos sistemas, uno en el que el flujo de gas va a lo largo del eje del tubo, y otro donde el flujo es perpendicular al eje.

Desde el principio se descubrió que los electrodos de LaSrMnO_3 (LSM) poseían una alta actividad en la reducción del oxígeno a altas temperaturas, y eran estables en las condiciones de operación de las SOFC. Con el tiempo se han mejorado estos cátodos. Se ha visto que con una estabilización con itrio se mejora el rendimiento [32].

Los ánodos se basan de nuevo en el níquel, pero con zirconio dopado con itrio (YSZ). Mezclando polvo de NiO y polvo de YSZ con una resina aglutinante se produce una capa funcional del ánodo donde el electrolito YSZ puede ser depositado y sinterizado.

Para la operación a altas temperaturas la mayoría de los materiales cerámicos son lo suficientemente conductores para dar un buen rendimiento global de la célula. Los electrolitos de ZrO_2 son estables y proporcionan una conductividad razonable. Metales y materiales cerámicos especiales están siendo investigados para reducir las temperaturas de funcionamiento. A esas temperaturas, sin embargo, se requieren mejores cátodos y electrolitos más conductores.

El material de interconexión (ICM) es otro tema importante en el desarrollo de las SOFC. Forma la conexión entre el ánodo de una célula y el cátodo de la siguiente en la disposición de la pila. El ICM debe ser conductor electrónicamente, pero también debe

sellar las cámaras de los gases combustibles en el ánodo y en el cátodo. Actualmente se utilizan aleaciones con base de níquel. Estas tienen tendencia a evaporarse, por lo que se investigan aleaciones de plata para temperaturas inferiores a 900°C. Las opciones más baratas están en los óxidos metálicos altamente conductores [33].

Las placas bipolares fabricadas a partir de materiales cerámicos basados en LaCrO_3 tienen un coeficiente de expansión térmica similar al ZrO_2 , pero solo pueden proporcionar una conductividad suficientemente alta si se forma una capa de Cr_2O_3 en la superficie del material [34]

En los últimos años, las SOFC han recibido gran atención, lo que promueve su desarrollo de manera significativa. El atractivo de esta tecnología es su eficiente generación de electricidad a partir de una amplia variedad de combustibles.

Este tipo de celda de combustible podría ser usada en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial [7]. Esta tecnología se ha desarrollado para un amplio espectro de aplicaciones de generación de energía. Se han desarrollado SOFC para gamas de dispositivos portátiles (por ejemplo, para cargadores de baterías hasta 500W), para sistemas de baja potencia (unidades de potencia auxiliares en vehículos, hasta 5kW), o para centrales de generación distribuida (sistemas de 100-500kW). También se pueden integrar con una turbina a gas para formar grandes sistemas híbridos a presión (desde varios cientos de kW hasta muchos MW). Las células de combustible SOFC son las únicas que tienen el potencial para una gama tan amplia de aplicaciones.

Las SOFC usan como electrolito un componente cerámico duro y no poroso cuya función es conducir los iones de óxido (O^{2-}) desde el cátodo hasta el ánodo.

Este tipo de pilas operan a temperaturas muy altas, hasta unos 1000°C lo que las hace apropiadas para su uso en sistemas estáticos tales como centrales de generación de energía, las SOFC podrían ser usadas en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica. Algunas organizaciones que desarrollan este tipo de celdas de combustible también prevén el uso de estas en motores de vehículos [7], [16].

El proceso de fabricación es de deposición secuencial de varias capas de material. Las más comunes tienen diseños tubulares y planos.

Las diferencias en los diseños se encuentran en la magnitud de las pérdidas disipadas dentro de la propia pila, en la forma de conexión de las celdas para construir el stack, o en el sellado de los canales entre combustible y oxidante.

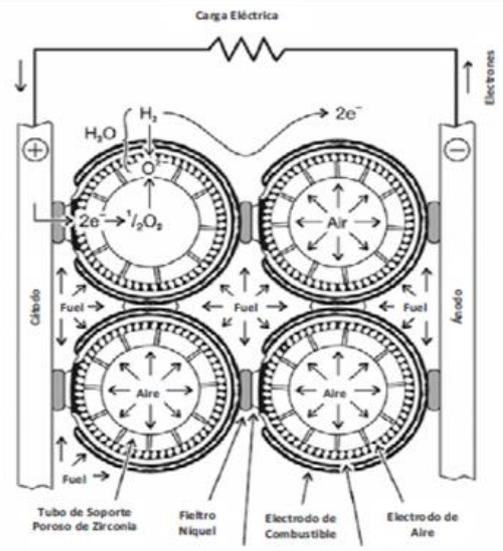
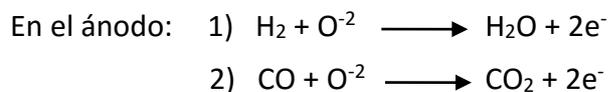


Figura 2.7: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido

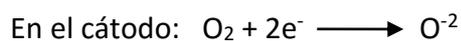
Para el electrodo se utilizan normalmente níquel o cobalto.

Este tipo de pilas se asemejan a las de carbonato fundido en que pueden utilizar como combustible hidrógeno puro o hidrocarburos ligeros. Por lo tanto, el flujo de entrada puede estar compuesto por hidrógeno con o sin monóxido de carbono.

Las reacciones que se dan en este tipo de pilas son:

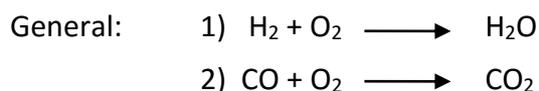


La reacción 1) es la reacción del hidrógeno que se producirá independientemente del combustible utilizado. La reacción 2) es la del monóxido de carbono, que solo se producirá si el combustible utilizado es un hidrocarburo.



Esta reacción es como la del hidrógeno, que se producirá siempre independientemente del combustible utilizado. Los iones de oxígeno O^{2-} pasan del cátodo al ánodo atravesando el electrolito. Los electrones son obligados a circular por un circuito externo del ánodo al cátodo.

Los productos de la reacción se acumularán en el ánodo.



La reacción 1) es la del hidrógeno, que se producirá independientemente del combustible empleado. La reacción 2) es la del monóxido de carbono, que solo se producirá cuando el combustible sea un hidrocarburo.

El agua producida debe ser eliminada para facilitar la reacción posterior. También se debe eliminar el dióxido de carbono que se generaría si se utilizan hidrocarburos como combustible.

Además de las altas temperaturas, la presión a la que trabajan es aproximadamente 1 bar; y cada celda es capaz de producir entre 0,8 y 1,1 V en corriente continua.

Entre las ventajas de la utilización de este tipo de pilas se encuentran:

- Se puede realizar reformado de hidrocarburos internamente.
- Las pilas pueden usarse para oxidar cualquier combustible gaseoso porque los iones de óxido (en vez de iones de hidrógeno), se mueven a través del electrolito.
- En comparación con las pilas de carbonato fundido, este tipo de pilas son más tolerantes a los compuestos de azufre, aunque los máximos niveles están en torno a 50 ppm. Esta mayor resistencia permite el uso de combustibles más pesados, aunque cuanto mayor sea la proporción de azufre menor será el rendimiento.
- Se pueden emplear combustibles secos o húmedos, ya que la pila funcionará igualmente con unos u otros.
- El calor residual generado, que es abundante, se puede usar en aplicaciones de cogeneración.
- La eficiencia es alta. Con gases a temperatura ambiente se consiguen eficiencias del 45%, aunque si empleáramos gases presurizados, se podrían obtener eficiencias cercanas al 60%.
- Las densidades de corriente son mayores que en las pilas de carbonato fundido.
- Al utilizar electrolito sólido, se evitan los problemas del manejo de líquidos.
- Existen varias formas de fabricación, así como distintas configuraciones.
- No son necesarios catalizadores de metal noble, por lo que el precio es más reducido.

Entre las desventajas nos encontramos:

- La temperatura de operación es elevada, por lo que los tiempos de arranque son grandes.
- Las prestaciones de las celdas son muy sensibles a los cambios en la temperatura.
- También debido a las altas temperaturas, se necesitan utilizar aislantes térmicos que mantengan el calor, a la vez que sirvan de protección para el personal.
- Los materiales que se utilicen deben soportar elevadas temperaturas y mantenerse en estado sólido durante largos periodos, así como tener la conductividad que se requiere, y una elevada resistencia. Deben ser densos también.

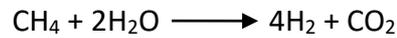
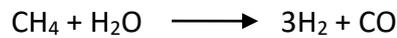
Como se ha dicho anteriormente, la alta temperatura de operación de las SOFC permite la operación directa con hidrocarburos, ya sea con oxidación electroquímica o mediante reformado interno en la célula.

Usando metano como ejemplo, se puede describir la reacción de oxidación electroquímica directa de los hidrocarburos en el ánodo:

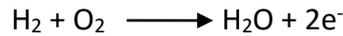


La cuestión clave en la oxidación directa de los hidrocarburos en el ánodo de Ni/YSZ es la deposición del carbono.

Para la reforma interna, podemos ver las reacciones que tienen lugar. Esta implica la conversión de los hidrocarburos a hidrógeno (y monóxido de carbono), seguido de las reacciones electroquímicas.



Seguidos de:



2.3.5 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)

Las celdas de metanol directo son similares a las celdas de polímero sólido y en ellas se utiliza una membrana de polímero como electrolito. Sin embargo, en las de tipo DMFC el ánodo saca el hidrógeno directamente del metanol sin necesidad de un reformador de combustible. Tienen eficiencias del 40% y operan a temperaturas entre 120 – 190°C [16].

En comparación con las PEMFC las células de metanol directo son más adecuadas para aplicaciones en dispositivos portátiles. Esto es debido a la facilidad de manejo y a la alta densidad de energía teórica del metanol (6,1 kWh/kg). Las DMFC se pueden clasificar como activas, semi-pasivas o pasivas según el modo de suministro de combustible y oxidante.

Las DMFC activas se alimentan con soluciones de metanol y oxidante utilizando bombas, ventiladores, calentadores, sensores y dispositivos de humedad. En un sistema activo, las tasas de suministro de combustible y oxidante se pueden controlar con precisión, produciendo mayor rendimiento.

Las DMFC pasivas no utilizan ningún elemento auxiliar para el suministro de metanol, agua y oxígeno. Estos se transportan pasivamente desde el depósito de metanol y el aire ambiente, al conjunto de membrana y electrodo (MEA) mediante fuerzas capilares, la gravedad y los gradientes de concentración. Las DMFC pasivas son más compactas, sencillas y fiables, y por tanto, son más adecuadas para aplicaciones portátiles que requieran potencias inferiores a 10W.

Las DMFC semi-pasivas tienen un ánodo pasivo y un cátodo activo o viceversa.

Aunque las células de combustible de metanol directo tienen ventajas sobre las baterías recargables, los sistemas de alimentación de los dispositivos portátiles, siguen siendo baterías de litio o de níquel recargables.

La comercialización de este tipo de sistemas ha sido pospuesta continuamente desde la década del 2000 debido a su alto coste, bajo tiempo de vida y los obstáculos técnicos. El crossover del metanol, un fenómeno en el cual el metanol se difunde desde el ánodo al cátodo a través de la membrana, es uno de los principales problemas. Este fenómeno es causado por la inherente propiedad de transporte del agua en la membrana de Nafión (la membrana de intercambio de protones más ampliamente utilizada) y la miscibilidad entre el metanol y el agua. Provoca la reducción del voltaje de la célula y disminuye la eficiencia del combustible, ya que no genera electricidad. Generalmente se utilizan soluciones diluidas de metanol como combustible, con el fin de reducir el crossover.

Los experimentos muestran que la concentración óptima de metanol para los sistemas activos es de entre el 3 y el 6% en peso. Siendo del 10% en peso para los pasivos.

Como se ha comentado, utilizando soluciones de metanol diluido se reduce el efecto crossover, pero también se reduce significativamente la densidad energética.

Esta tecnología se encuentra todavía en vías de desarrollo, pero es adecuada para aplicaciones de micro-potencias.

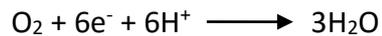
Como se ha dicho anteriormente, el combustible que utilizan es el metanol, en vez de hidrógeno.

La energía que se libera en la reacción es menor que si se utilizara hidrógeno puro, pero la ventaja está en el sistema de almacenamiento del combustible, que en este caso es mucho más simple.

Este tipo de pilas se alimentan con una mezcla de metanol y agua líquida en el ánodo, y con aire en el cátodo. El metanol se descompone a 130°C gracias a un catalizador según la reacción:



Es necesario ionizar el oxígeno contenido en el aire, que reacciona con el hidrógeno formando agua:



Si se combinan las reacciones de ánodo y cátodo, obtenemos la reacción general de la celda. Esta tiene como productos agua (pura) y dióxido de carbono:



En la tabla 2.2 se puede ver un resumen de las diferentes reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, para los distintos tipos de pilas de combustible:

Tabla 2.2: Resumen de reacciones en ánodo y cátodo

Tipo de pila de combustible	Reacción en el ánodo	Reacción en el cátodo
PEM	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \longrightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$

A modo de resumen, en la figura 2.8 se puede observar un esquema de los reactivos necesarios, productos obtenidos e iones transportados en cada tipo de celda:

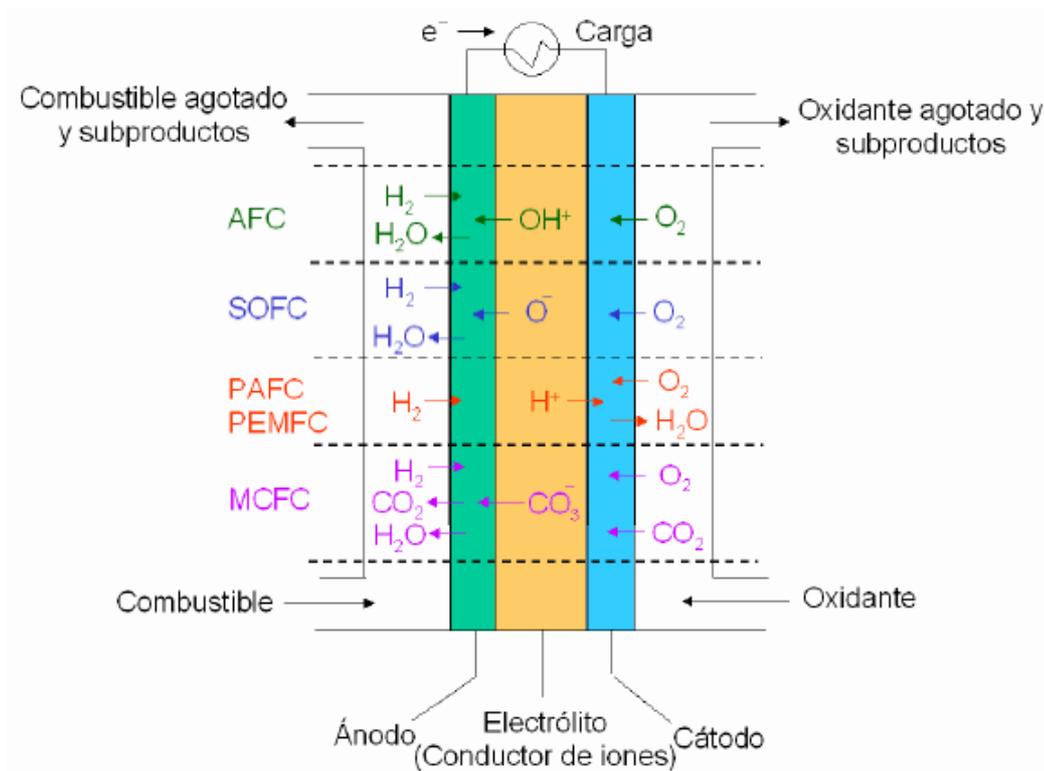


Figura 2.8: Reactivos, productos e iones para cada tipo de celda

3 Celdas de combustible de membrana polimérica (PEM)

El rápido crecimiento del mercado y la creciente complejidad de los pequeños dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos inteligentes, ordenadores portátiles, reproductores de MP3 y GPS son dos factores que han puesto una enorme presión sobre los sistemas de suministro de energía.

Estas demandas crecientes de los sistemas de suministro de energía ya no pueden ser completamente satisfechas por los sistemas de batería de litio o de base de níquel recargables, debido a su densidad de energía limitada. Además, una batería recargable requiere una fuente de alimentación eléctrica externa para la recarga. Esta es una limitación grave para la movilidad de estos dispositivos, especialmente para aplicaciones en áreas remotas sin fuentes eléctricas fácilmente disponibles.

Se han realizado importantes esfuerzos para buscar fuentes de energía alternativas. Las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), dispositivos electroquímicos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica, son alternativas prometedoras.

Las células de membrana polimérica o de intercambio de protones son uno de los tipos más prometedores, encontrándose ya en fase de comercialización. No obstante, se requiere un mayor desarrollo e investigación con el fin de reducir sus costes, mejorar su durabilidad, y además optimizar y mejorar su rendimiento. La mayor parte de las investigaciones en curso se centran en las células individuales. A nivel de stack, se necesita una mayor investigación y un mejor desarrollo.

Son células de combustible a baja temperatura, operando generalmente entre 85 y 105°C y fueron las primeras en utilizarse en el espacio. El programa Géminis empleó una pila de combustible de 1kW como fuente de energía auxiliar. También se utilizó para proporcionar agua potable a los astronautas. La membrana usada era un polímero sulfonado de poliestireno (PSS), que se ha demostrado que no es lo suficientemente estable. Esta fue una de las razones principales por las cuales la NASA se decidió a optar por los sistemas AFC para sus nuevas misiones [35].

Utilizan como electrolito un polímero sólido y los electrodos son porosos de carbono que contienen platino como catalizador. El electrolito está constituido por una membrana polimérica que separa el ánodo (electrodo combustible) del cátodo (electrodo oxidante).

La función del electrolito es conducir los electrones de hidrógeno (H^+) desde el ánodo hasta el cátodo. Está formado, como se ha dicho previamente, por una membrana polimérica llamada MEA (Membrane Electrode Assembly) de espesor inferior a 1mm.

Dicha membrana permite que pasen a su través los iones de hidrógeno, siendo impermeable al resto de sustancias. Se comporta además como un aislante electrónico.

Entre las características a destacar de este tipo de pilas se encuentran la baja temperatura a la que trabaja, el mínimo mantenimiento necesario para su buen funcionamiento o la tolerancia a diferentes combustibles.

También se tiene en cuenta que, para la misma potencia, este tipo de pilas tienen un menor volumen, peso y coste que el resto. Esto quiere decir que las celdas de las pilas PEM, pueden entregar más corriente, o sea, más potencia, que otros tipos, para una misma tensión

En la figura 3.1 se observa un esquema simplificado de cómo funciona una pila PEM.

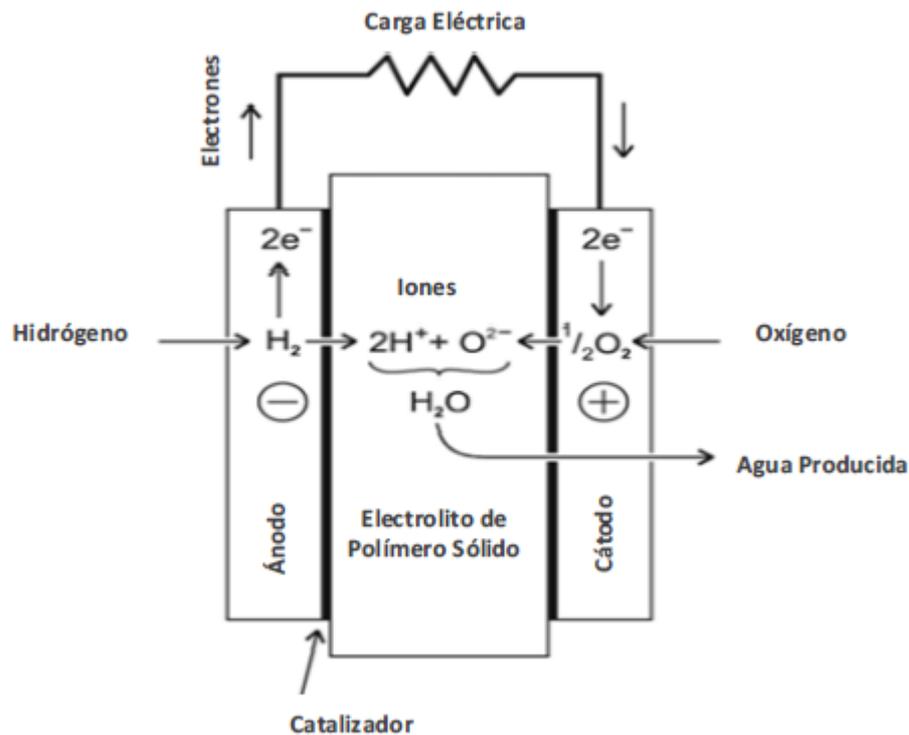


Figura 3.1: Esquema de funcionamiento de pila PEM

En los siguientes apartados se describirá más detalladamente su funcionamiento, así como los diferentes componentes que forman este tipo de pilas.

3.1 Esquema de funcionamiento de una pila PEM

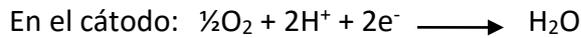
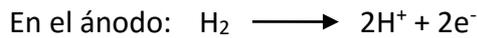
Los elementos necesarios para la reacción electroquímica que tiene lugar en una celda individual son hidrógeno y oxígeno, que se introducen en la celda desde el exterior a través de las placas bipolares. El hidrógeno, se distribuye por una red de canales y determinadas capas porosas, se homogeneiza hasta llegar al ánodo. Análogamente, el oxígeno se distribuye hasta el cátodo de la pila desde la placa bipolar catódica [36].

El oxígeno y el hidrógeno tienen gran afinidad química. Una vez introducidos por los extremos de la pila, están físicamente separados por el electrolito, que consiste en una fina membrana diseñada para ser permeable únicamente al paso de iones positivos. A cada lado del electrolito se sitúan los electrodos, capas catalizadoras donde el hidrógeno sufre una oxidación a sus protones (H^+) y electrones, mientras que el oxígeno, análogamente se descompone en sus iones [36].

Ocurre por tanto que los protones H^+ , debido a su afinidad eléctrica con los iones O^{2-} del otro extremo del electrolito, atraviesan la membrana semipermeable, mientras que los electrones son forzados a circular por el circuito externo, cerrando el circuito eléctrico y creando la corriente útil [36].

Cuando los protones H^+ llegan al cátodo, se combinan con los aniones O^{2-} , y forman moléculas de agua que deben ser evacuadas.

Se han producido dos reacciones químicas:



Observando estas reacciones podemos concluir que las pilas de tipo PEM funcionan así:

Se debe suministrar hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo.

El hidrógeno que llega al ánodo en forma de gas se disocia en protones y electrones. Esto se lleva a cabo gracias a la intervención de un catalizador que aumente la velocidad de las reacciones electroquímicas.

Por las características del electrolito, tan solo los protones pueden llegar al cátodo. Los electrones deben recorrer un circuito eléctrico externo.

Una vez han llegado al cátodo (electrones y protones), reaccionan con el oxígeno que se ha tomado del aire atmosférico, generando electricidad, calor y agua.

El calor producido debe evacuarse si queremos que la temperatura de funcionamiento se mantenga constante.

Para regular la temperatura de la reacción de la pila se utiliza refrigerante. Las placas de refrigeración se disponen entre cada celda de modo que los canales de estas placas suministran el refrigerante a la pila, que absorberá el calor según sus necesidades. Para que oxidante, combustible y refrigerante no se mezclen dentro de las celdas, hay que tener los sellos entre las placas de grafito en buen estado.

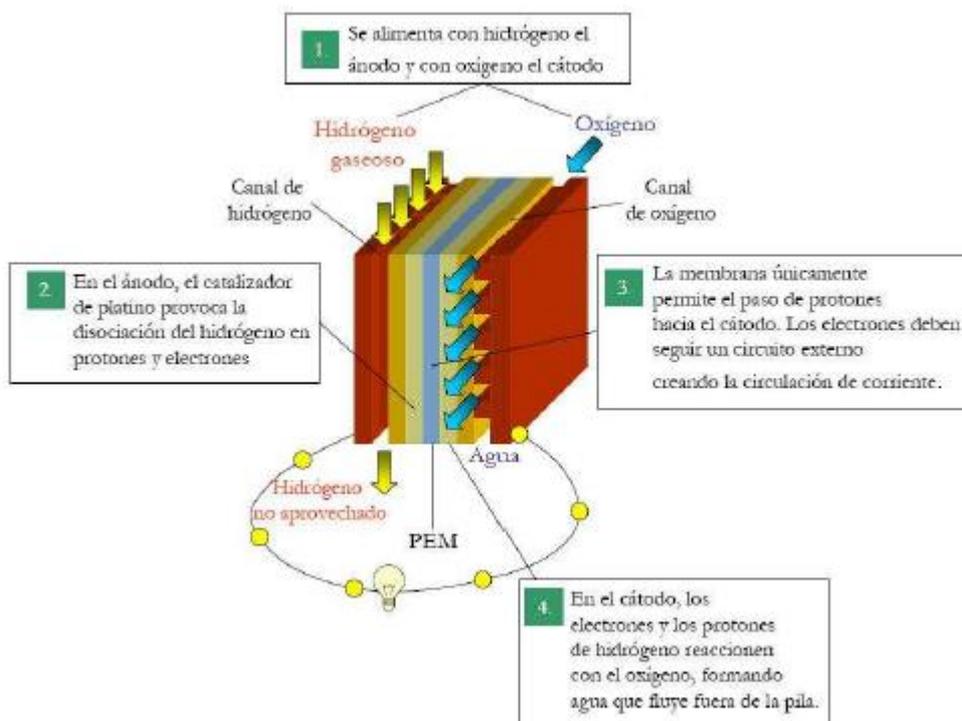


Figura 3.2: Funcionamiento de una pila PEM. Fuente www.tecnicaindustrial.es

La figura 3.2 muestra de manera más intuitiva el funcionamiento de la pila de combustible tipo PEM.

3.2 Características

Este tipo de pilas de combustible están formadas por un conjunto de celdas individuales que se agrupan en serie. En función del número y tamaño de las mismas, tendremos pilas de combustible de diferente capacidad y tamaño.

Individualmente cada celda es capaz de aportar una tensión máxima de salida de 1,2 V en corriente continua. La eficiencia de estas celdas está en torno al 40 – 50 % (proporción entre el voltaje teórico y el que produce la celda). Si tenemos en cuenta el stack completo, la eficiencia baja, no se supera el 40%. Esto es debido al resto de equipos que intervienen en la operación, como son los equipos de refrigeración, de humidificación, el sistema de acondicionamiento de la corriente eléctrica, el de suministro de aire, etc. Todos estos sistemas reducen la eficiencia global del sistema porque introducen una serie de pérdidas.

Aún con todo esto, la eficiencia de las pilas de combustible PEM es superior a la de un motor de combustión interna, que suele ser del 25% aproximadamente.

Con esto podemos enumerar una serie de características de este tipo de pilas:

- El electrolito de estas pilas es un polímero, excelente conductor de protones. Su estado sólido le confiere las características fundamentales de baja corrosión, lo que implica un bajo mantenimiento y una larga vida útil, cercana a las 50.000 horas, además de eliminar los problemas de seguridad asociados a los electrolitos líquidos. El electrolito sólido, junto con la baja temperatura evitan otros problemas de fugas, migración o recristalización [37].
- La temperatura típica de funcionamiento de una pila ronda los 70°C, un valor relativamente bajo, por lo que estas pilas pueden ser arrancadas rápidamente. Aproximadamente la mitad de la máxima energía disponible puede obtenerse inmediatamente, mientras que se podrá alcanzar la máxima de diseño unos tres minutos después, en condiciones normales. Además, debido a la baja temperatura de operación, el agrupamiento no requiere aislamientos térmicos importantes para proteger otros equipos o personas. Como contrapartida para las PEMFC, el calor que se evacua en el circuito de refrigeración es de baja calidad para obtener electricidad adicional, y sólo se puede aprovechar para calentar agua sanitaria o aplicaciones similares. Por tanto, su eficiencia energética, considerada globalmente, es menor que la de pilas como las MCFC o SOFC, ya que el calor residual que éstas producen se puede utilizar eficientemente tanto en el proceso de reformado como para producir una energía eléctrica adicional mediante cogeneración [37], [36].
- El peso, volumen y coste es inferior que, para los otros tipos de pilas, si nos referimos a una misma potencia. Esto quiere decir que, para una misma tensión, este tipo de celdas pueden suministrar más corriente, y por tanto mayor potencia.
- Relacionado con el punto anterior, este tipo de pilas suministran altas densidades de corriente, superiores a los otros tipos de pilas. Solo existe una excepción, que son algunas pilas alcalinas que se han desarrollado para aplicaciones espaciales.
- Actualmente se consiguen densidades de corriente próximas a los 900 mA/cm² a una tensión de 0,7 V por celda si se introducen el oxígeno y el hidrógeno a una

presión de 4 atm. Si se introdujeran a presión ambiente, las densidades obtenidas estarían en torno a los 530 mA/cm².

3.3 Componentes de las pilas PEM

Como se puede ver en la figura 3.3 esta es la configuración de la celda de combustible tipo PEM.

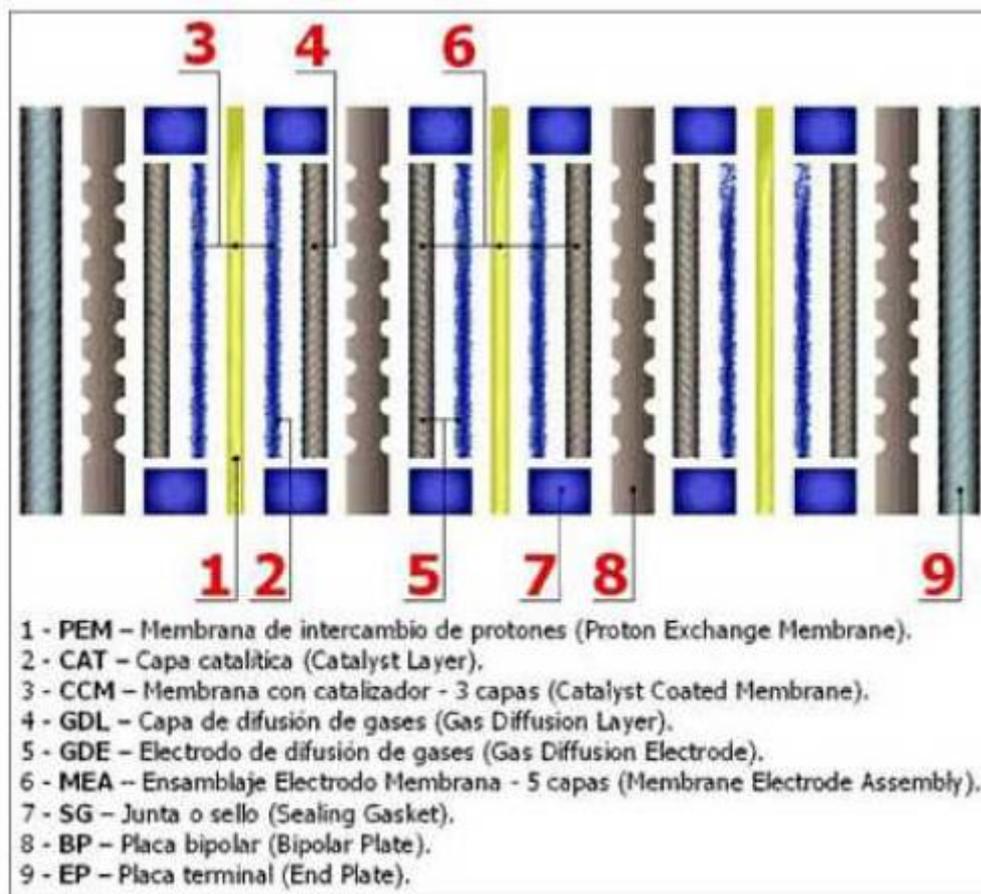


Figura 3.3: Partes de una pila PEM. Fuente: AJUSA

Está compuesta por seis partes fundamentales:

1. La membrana de intercambio de protones o membrana polimérica (PEM).
2. La capa activa o capa catalítica (CAT).
3. La capa difusora o capa de difusión de gases (GDL)
4. La placa bipolar (BP).
5. Los sellos (SG).
6. Las tapas (EP).

Además de estos elementos también son necesarios otros componentes auxiliares como el sistema de refrigeración, el sistema de humectación, el control de tensión, u otros que faciliten su estudio, como bancos de ensayo [37].

A continuación, se describe con mayor detalle cada componente:

3.3.1 Membrana de intercambio de protones.

La membrana de polímero o MEA actúa como electrolito sólido intercalado entre dos electrodos de carbono poroso. Entre estos y la membrana se integra el catalizador de platino.

Su función es permitir que pasen los iones positivos del hidrógeno, mientras que no permite el paso de los electrones, obligándolos a circular por un circuito eléctrico exterior.

Suelen ser de un material derivado del teflón, que se llama comercialmente Nafión. La membrana será de entre 75 y 150 micras.

La membrana consiste en un electrolito sólido polimérico, que se coloca entre las capas catalíticas del ánodo y del cátodo. A través de ella, los protones migran del ánodo al cátodo junto con agua. La estructura física del electrolito polimérico está generalmente constituida por un poli tetrafluoretileno (PTFE) sulfonado. La estructura de este material contiene cadenas largas de PTFE, en cuyos extremos se anclan grupos SO^{-3} [38]. Estas terminaciones tienen una fuerte tendencia a capturar protones.

La propiedad fundamental de este electrolito polimérico es que, cuando se encuentra bien hidratado, permite el movimiento libre de los protones en el seno de su estructura, siendo impermeable al H_2 y al O_2 . Así, se puede observar una fuerte dependencia entre la carga de agua de la membrana y su conductividad [39].

La temperatura de operación de las pilas PEM de baja temperatura debe ser inferior a aproximadamente 90°C . Esta limitación es debida a que a temperaturas superiores a esta se produce el paso del agua de fase líquida a fase gaseosa. Se han realizado estudios para mantener la hidratación de la membrana incluyendo dentro del electrolito cerámicas, de tipo silíceas, con cualidades fuertemente hidrofílicas [40].

El problema de la deshidratación de la membrana a altas temperaturas es parcialmente solucionado empleando composites o resinas compuestas, que pueden operar por encima de los 150°C debido a que su conductividad no tiene una dependencia tan acusada con la hidratación [41].

Las celdas de combustible PEM habitualmente emplean como membrana el polímero comercial Nafión desarrollado por DuPontTM, u otros con similares propiedades estructurales o químicas, tales como Gore Primea (MEA) [42] o las membranas fabricadas por la compañía Dow Chemical.

La conductividad protónica del Nafión es muy elevada: del orden de $0,083 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [43]. La conductividad de estos electrolitos sólidos depende directamente del espesor, con lo cual debe buscarse un equilibrio entre conductividad y sus propiedades mecánicas. Los espesores de las membranas de Nafión suelen oscilar entre las $25,4 \mu\text{m}$ del modelo N-111-IP y las $254 \mu\text{m}$ del modelo NE - 1110 [44].

Se han desarrollado otros distintos tipos de polímeros conductores, como el polímero PEEK sulfonado (S-PEEK) [45], que muestra una alta conductividad y durabilidad.

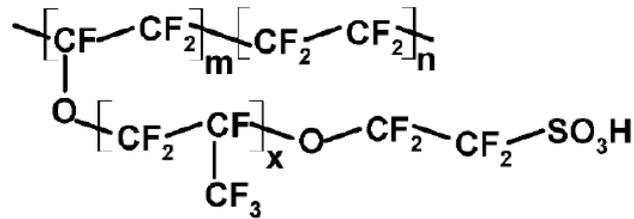


Figura 3.4: Estructura química del Nafión. [46]

La membrana de electrolito polimérico es un polímero orgánico sólido que está compuesto por ácido poli-perfluorosulfónico, y que para el caso del Nafión, está compuesto por tres zonas distintas:

- Una cadena de Teflón que se repite cientos de veces, que actúa de cadena principal de fluorocarbonos.
- Cadenas laterales que conectan la cadena.
- Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos.

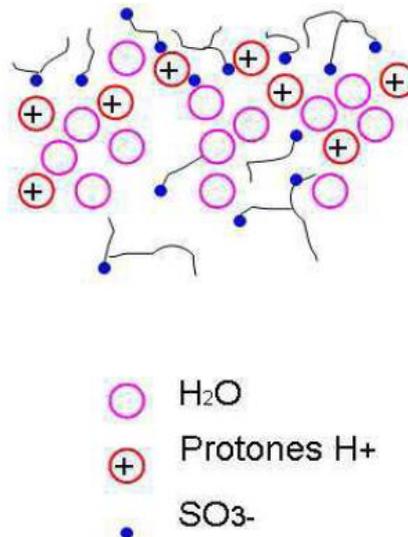


Figura 3.5: Circulación de los protones a través de una membrana de Nafión.

Fuente: Tecnociencia

3.3.2 Capa activa

Las capas activas suelen estar constituidas por una fina capa de catalizador y un soporte físico, que suele ser carbón. Habitualmente se emplea como catalizador en la capa activa el platino, con un porcentaje de rutenio para inhibir el efecto de envenenamiento por monóxido de carbono. También se usan junto con estos Co y Mo, sobre todo en el cátodo, ya que además favorecen la catálisis de la reacción [47]. Cuando se emplea H₂ en

presencia de CO, la relación óptima en el ánodo que permite obtener los menores sobre potenciales es de Pt:Ru en proporción 1:1, constituyendo el 20% en peso y el resto formado por carbón [47].

Normalmente, la capa catalítica se deposita sobre la superficie de la capa difusora [48], [49], tanto del ánodo como del cátodo, o bien sobre la propia membrana [50], [51]. Se ha conseguido reducir la carga de Pt hasta $0.05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el ánodo y a $0.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el cátodo, sin sobre potenciales significativos, empleando H_2/Aire . En el caso de emplear H_2 obtenido a través de reformado, con presencia a CO del orden de 100 ppm [52], se ha conseguido disminuir la carga de catalizador hasta $0.05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el ánodo de Pt/Ru, empleando el procedimiento de producción de la tinta descrito en [53].

El envenenamiento por CO puede afectar también al cátodo por efecto del crossover a través de la membrana. Este efecto puede ser disminuido si se mantiene la membrana completamente hidratada [54].

3.3.3 Capas difusoras

Son también conocidas como GDL (Gas Diffusion Layer). Se trata de una capa porosa, de carbón, tela o papel normalmente, que resisten la corrosión y tienen buenas propiedades conductoras, y cumple con las siguientes funciones. Debe asegurar que los gases reactantes se difundan homogéneamente a la capa de catalizador. Por otro lado, este material tiene que ser un buen conductor eléctrico, para poder transportar los electrones hacia la capa de catalizador y desde esta, minimizando las pérdidas óhmicas.

El espesor de la capa difusora debe ser lo más pequeño posible [55], para minimizar la resistencia óhmica y la limitación por transporte de masa.

El empleo de un tamaño de poro medio apropiado y de una morfología adecuada es fundamental [56], ya que materiales con poros superiores a $60 \mu\text{m}$ [57] permiten la acumulación de gotas de agua que dificultan el transporte de masa. El empleo de tratamiento hidrofóbico con PTFE es fundamental [55], [56], [58] para mejorar la evacuación del agua, permitiendo un mejor transporte de masa. Sin embargo, dado que el PTFE aumenta la resistencia óhmica, su empleo no puede ser excesivo, alcanzándose valores óptimos entorno al 20% del volumen de PTFE [56]. Habitualmente las empresas fabricantes de materiales para pilas proporcionan el conjunto de membrana, electrodos y capas catalíticas ya ensamblados (MEA, Membrane Electrode Assembly).

3.3.4 Placas colectoras

Las funciones fundamentales de las placas colectoras son mantener la estructura mecánica del stack, separar los gases de las monoceldas y distribuir adecuadamente los gases en el interior de cada celda. Actualmente es uno de los componentes más costosos, ya que habitualmente se realiza en grafito o metales mecanizados [59]. Sus características fundamentales son las siguientes [60]:

- Su elevada conductividad eléctrica, ya que se ha de minimizar el sobrepotencial óhmico de la pila. Por esta razón, se emplean materiales metálicos con la superficie pasivada para protegerla de la corrosión [61], composites conductores [62], [63], [64], o grafitos de alta densidad [65], [66], [60].
- Su elevada conductividad térmica, ya que debe evacuarse la gran cantidad de calor que se produce en cada celda cuando se genera alta densidad de corriente [66], [60].

- Su impermeabilidad a los gases, ya que las placas bipolares no deben permitir la difusión de los gases en su seno. Esta tarea es especialmente complicada al emplear H_2 , debido a su pequeño tamaño molecular. Por esta razón, es necesario realizar procesos de electrodeposición o baños químicos en materiales porosos como el grafito [66], [60].
- Su diseño debe permitir la adecuada distribución de los gases. Se han diseñado gran cantidad de tipologías para la distribución de los gases, cada una de las cuales ofrece diferentes propiedades. A continuación, se describen algunas de estas tipologías [53], [67], [68].

3.3.4.1 Tipologías de canales

Las más empleadas comúnmente son:

- Canales en serpentín. El canal o los canales recorren de un extremo a otro de la celda formando un serpentín. De esta manera, se busca maximizar longitud de los canales garantizando un flujo elevado de gas en toda la GDL, facilitando con ello la extracción de agua. Sin embargo, los sistemas de serpentín simple, formados con un solo canal, presentan problemas de caída de presión a lo largo del canal. Este problema puede evitarse empleando varios canales (serpentín múltiple) en paralelo [69]. Se han realizado estudios de las dimensiones adecuadas de los canales de serpentín, obteniéndose valores óptimos cercanos a los 1.5 mm de ancho, 1.5 mm de profundidad y el menor valor posible de anchura de la costilla [70].
- Canales paralelos. Los canales, dispuestos en paralelo, distribuyen los gases de un extremo a otro de la celda. La característica fundamental de estos sistemas es que mantienen homogénea la presión de la celda. Sin embargo, tienen dificultades en mantener homogéneo el flujo, llegándose en algunos diseños a tener un flujo casi inexistente en algunos puntos, lo cual puede ser muy negativo para la evacuación del agua producida [71]. Se han obtenido estructuras de canales paralelos empleando materiales de gran ligereza, tales como láminas metálicas moldeadas [72].
- Canales interdigitados. Esta tipología consiste en un conjunto de canales no conectados directamente entre sí, de tal modo que el gas es obligado a transitar por la GDL [73], [74], [75]. La ventaja fundamental de este diseño es que la limitación de corriente por defecto de masa en la capa catalítica es reducida. Sin embargo, se presenta un elevado gradiente de presión debido a la fuerte resistencia a la difusión que encuentran el gas y el agua. Por este motivo, esta tipología suele emplearse en los ánodos.

3.3.5 Componentes auxiliares

Para el correcto funcionamiento de las pilas PEM se requieren una serie de componentes auxiliares que se describen a continuación:

3.3.5.1 Sellos

Los sellos se emplean para asegurar la estanqueidad de las celdas. Habitualmente se colocan entre la membrana y la placa colectora, si bien esto depende del diseño de la celda y del stack. En algunos casos, se integran junto con la MEA (Membrane Electrode Gasket Assembly, MEGA) [76].

Los materiales habituales suelen ser polímeros elásticos o siliconas, que son capaces de aguantar elevadas temperaturas, además de ser inertes químicamente.

3.3.5.2 Sistemas de refrigeración

Estos sistemas tienen como función extraer el calor que se produce en las reacciones electroquímicas de las celdas. Este calor provoca que se eleve la temperatura y puede causar que las membranas se deshidraten.

Esta función es indispensable cuanto mayor sea la superficie activa de cada celda y cuanto mayor sea el número de celdas. Esto es debido a que la superficie que está expuesta a la convección del calor es menor.

También son utilizados durante el arranque, en este caso para subir la temperatura, y así mejorar el rendimiento. Normalmente hay una celda de refrigeración cada cierto número de celdas en un stack.

La refrigeración suele estar formada por un material que conduzca bien la electricidad. Debe tener un sistema de canales que permitan la circulación de líquidos o gases que capturen el calor producido y lo saquen fuera.

Un diseño habitual consiste en el uso de ventilación forzada que se pone en funcionamiento cuando se sobrepasa un determinado valor de temperatura.

Para stacks de mayor potencia se utilizan también circuitos con líquidos de baja conductividad eléctrica y alta capacidad calorífica. Entre estos se encuentran los aceites refrigerantes o la glicerina.

3.3.5.3 Control de la tensión

Existen una serie de razones que nos hacen tener que adaptar la tensión de salida de las pilas PEM. Entre ellas se encuentran:

- No se puede modificar la tensión del stack en función de la aplicación que se busque, ya que esta depende del número de celdas que se tenga.
- Si vamos a utilizar una pila PEM en aparatos de corriente alterna, debemos adaptar la corriente, ya que esta es continua.
- Las condiciones de funcionamiento de una pila PEM como son la temperatura o la presión de los gases, harán variar la tensión de salida. Se debe controlar con rectificadores o dispositivos como supercondensadores.

3.3.5.4 Humectadores

Los humectadores son dispositivos que permiten administrar de manera controlada la cantidad de agua en fase gaseosa necesaria para el funcionamiento de la pila. Posibilitan el correcto funcionamiento del stack cuando el agua producida en el cátodo por la reacción electroquímica, o las condiciones de operación, no son adecuadas para mantener correctamente hidratada la membrana [77], [78].

Estos dispositivos consisten normalmente en un tanque de agua destilada a temperatura controlada. A través de ella se hacen pasar los gases de alimentación. Existen otros sistemas más complejos que inyectan vapor de agua a una determinada temperatura.

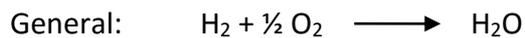
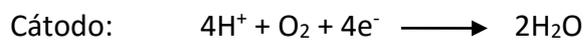
3.3.5.5 Compresores

Se utilizan cuando el cátodo es alimentado con aire. Gracias a estos dispositivos ahorramos en peso y volumen porque no se necesita almacenar oxígeno, ya que el aire se saca del entorno. De este modo también conseguimos aumentar la autonomía del sistema.

El punto negativo es el consumo de energía, el elevado peso y que reducen el rendimiento debido a la menor presión parcial del oxígeno en el aire.

3.4 Electroquímica de las pilas PEM

Partimos de las reacciones que se producen en ánodo y cátodo por separado, para llegar a la reacción completa:



El cambio en la energía libre de Gibbs viene dado además por la siguiente función:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Donde ΔH es el incremento de entalpía y ΔS es el intercambio de entropía. La energía térmica total disponible es ΔG .

Si expresamos la energía molar libre de Gibbs, g_f , en función de la entalpía molar de formación, h_f , y de la entropía molar, s , se obtiene:

$$g_f = h_f - Ts \quad (2)$$

Si se considera constante la temperatura, la variación de la energía molar libre de Gibbs se calcula mediante la ecuación:

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T\Delta s \quad (3)$$

Δh_f se puede calcular a partir de la expresión:

$$\Delta h_f = (h_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (h_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{\text{O}_2} \quad (4)$$

De la misma manera se puede calcular la variación de la entropía molar ΔS . Esta será la diferencia entre la entropía molar s de productos y reactivos:

$$\Delta S = (s)_{\text{H}_2\text{O}} - (s)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(s)_{\text{O}_2} \quad (5)$$

A una temperatura de 100°C se obtiene una energía molar libre de Gibbs igual a $-225,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este signo negativo nos indica que la reacción genera energía. No toda esta energía se convierte en energía eléctrica. La eficiencia máxima se define como el cociente entre el incremento de entalpía molar y el incremento de la energía libre de Gibbs asociada:

$$\eta_{\text{máx}} = \Delta g_f / \Delta h_f \quad (6)$$

El límite teórico de la eficiencia dependerá de la temperatura a la que opere la celda, y por tanto, no está sujeto a la reducción de eficiencia por las irreversibilidades del ciclo de Carnot en las máquinas térmicas. Para las pilas de combustible el límite teórico de eficiencia se reduce con la temperatura. Si las temperaturas son muy elevadas, este límite puede ser inferior al de las máquinas térmicas.

3.4.1 Eficiencia de la celda

La eficiencia térmica de un dispositivo de conversión de combustible se define como la cantidad de energía útil producida en relación con el incremento de entalpía, ΔH , entre las corrientes de producto y de alimentación.

$$\eta = \text{energía útil} / \Delta H \quad (7)$$

Normalmente, la energía química (combustible) primero se convierte en calor, que se transforma en energía mecánica, la cual puede ser convertida luego en energía eléctrica. Para la conversión de energía térmica a mecánica se suele utilizar un motor térmico. Carnot mostró que la eficiencia máxima de un motor está limitada por la relación de temperaturas absolutas a las cuales el calor es rechazado y absorbido, respectivamente.

Las pilas de combustible convierten directamente la energía química en energía eléctrica. En el caso ideal de un conversor electroquímico, como es una pila de combustible, el incremento en la energía libre de Gibbs, ΔG , de la reacción está disponible como energía eléctrica útil a la temperatura de la conversión. La eficiencia ideal de una pila de combustible, que funciona de manera reversible, es entonces:

$$\eta_{\text{ideal}} = \Delta G / \Delta H \quad (8)$$

Sabemos que en condiciones normales de 25°C (298 K) y 1 atm, la energía térmica (ΔH) en la reacción hidrógeno/oxígeno es 285,8 kJ/mol, y la energía libre disponible para el trabajo útil es 237,1 kJ/mol. Por lo tanto, el rendimiento térmico ideal de una pila de combustible que opera de manera reversible con hidrógeno puro y oxígeno en condiciones normales es:

$$\eta_{\text{ideal}} = 237,1 / 285,8 = 0,83$$

Para otras reacciones electroquímicas, se aplican distintos rendimientos ideales. Curiosamente, para la oxidación electroquímica directa de carbono, ΔG es mayor que ΔH , y por consiguiente el rendimiento ideal es ligeramente superior al 100% cuando se utiliza esta definición de rendimiento ideal.

Por conveniencia, el rendimiento para las pilas de combustible actuales, se suele expresar en términos de la relación del voltaje de la celda con el voltaje de la celda ideal. El voltaje de la celda será menor que el de la celda ideal debido a las pérdidas asociadas a la polarización de la celda y las pérdidas óhmicas.

El rendimiento térmico de una pila de hidrógeno/oxígeno se puede expresar en términos de la tensión real de la celda.

La máxima potencia eléctrica (W_{el}) obtenible en la operación de una célula de combustible a temperatura y presión constantes, viene dada por el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) en la reacción electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE$$

Donde n es el número de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday (96.487culombios/g-mol electrón), y E es el potencial ideal de la célula.

Para la ecuación general de la celda, sabemos que hay dos electrones involucrados, por lo que, el valor de tensión de la celda en equilibrio será de 1.25 V (a presión estándar de los gases y a 25°C)

3.5 Curvas características de una pila PEM

3.5.1 Curva de polarización

Como se ha mencionado anteriormente, el voltaje óptimo de la celda de combustible es 1,2 V cuando se mide en circuito abierto y sin carga. Debido a esto, cuando se aumenta el consumo de corriente se da una caída de tensión. Esto es lo que se conoce como fenómeno de polarización, y está representado por una curva llamada curva de polarización.

Esta curva caracteriza el voltaje de la celda en función de la corriente. También muestra la eficiencia electroquímica para cualquier corriente de operación, porque la eficiencia es la relación existente entre el voltaje real de la celda y el voltaje teórico máximo.

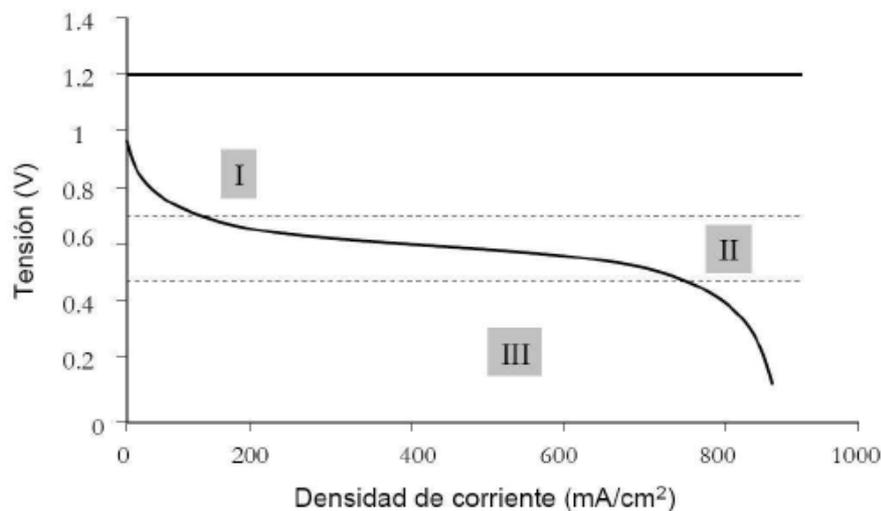


Figura 3.6: Curva de polarización para una pila PEM [78]

Las curvas de polarización de las pilas de combustible son muy parecidas a las de las baterías, con muy buen rendimiento a carga parcial, ya que cuando la carga disminuye, aumenta la tensión.

Por el contrario, los motores de combustión interna funcionan más eficientemente a plena carga, ya que manifiestan una disminución veloz de la eficiencia a carga parcial.

Los factores químicos y físicos que están asociados a diferentes elementos de la pila son los causantes de la polarización. Lo que van a hacer es limitar los procesos de la reacción cuando fluye la corriente.

En la figura 3.5, vemos como se distinguen tres zonas en la curva de polarización.

Zona 1: “Activación de la polarización”. La tensión a circuito abierto es menor que la ideal, produciéndose además una caída brusca de la tensión cuando se comienza a suministrar corriente. El descenso es menos pronunciado cuanto mayor sea la temperatura de funcionamiento de la pila.

Esta zona se relaciona con la barrera de energía que se debe superar para iniciar la reacción química entre reactivos. Cuando la corriente es baja, la transferencia de electrones es lenta y una parte de la tensión se pierde para compensar la falta de actividad electro-catalítica.

Zona 2: “Polarización óhmica o resistencia de polarización”. En esta región la caída de tensión se puede considerar lineal, lo que nos indica que las pérdidas que predominan son resistivas u óhmicas.

Las pérdidas resistivas se producen en el electrolito, en los electrodos y en las conexiones de los terminales de la celda. Serán iónicas y electrónicas. Tanto el stack como el electrolito siguen la ley de Ohm ($V = IR$), por lo que el voltaje que se pierde para forzar la conducción, va a variar linealmente a lo largo de esta región.

Zona 3: “Polarización de concentración”. En esta zona se produce un nuevo descenso brusco de la tensión, que se debe principalmente a las pérdidas por el transporte de masas.

Este tipo de polarización se produce cuando las reacciones del electrodo se obstaculizan por los efectos de la transferencia de masa. Los reactivos se van a consumir en mayor proporción de la que se suministra, por lo que el producto se acumula en mayor proporción de lo que se puede retirar. Esto provoca que el voltaje baje a cero, porque estos efectos inhibirán la reacción.

3.5.2 Curva de potencia

Esta curva relaciona la potencia eléctrica de la pila con el voltaje. A través de la curva de polarización anterior se pueden obtener los valores de la potencia eléctrica.

Como observamos en la figura 3.6 obtendremos la máxima potencia entre los 0,5 y 0,6 V, valores correspondientes de elevada corriente. En el punto máximo, la resistencia eléctrica del circuito externo se iguala a la resistencia interna de la celda.

Existe un equilibrio entre la potencia alta y la alta eficiencia. Es importante destacar que en el rango de tensiones donde la curva de potencia cae bruscamente, no se debe operar.

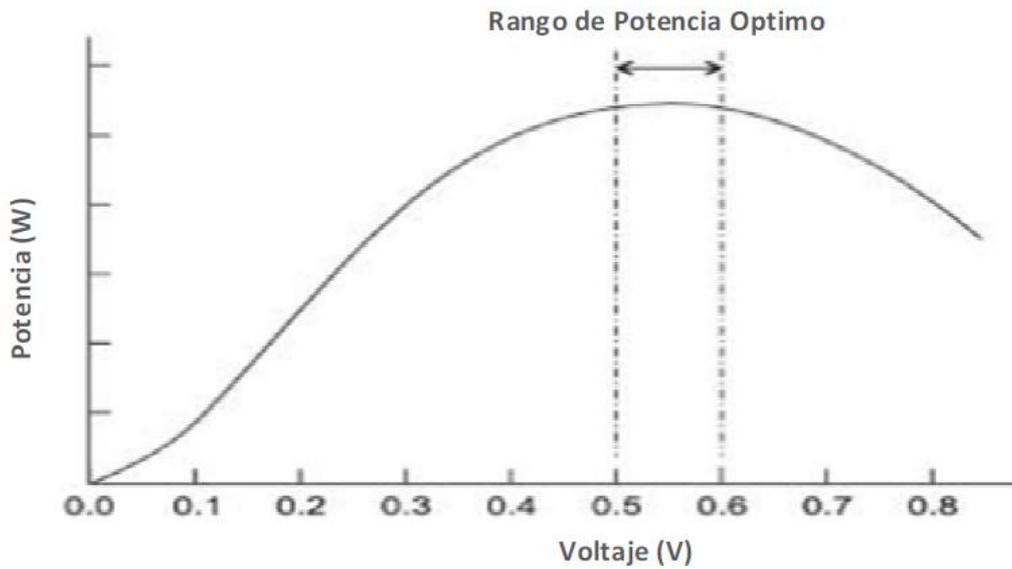


Figura 3.7: Curva de potencia de una pila de combustible [79]

A la hora de diseñar una celda de combustible es imprescindible seleccionar el rango de operación que se desee, en función de si lo que se pretende es mejorar la eficiencia o la potencia.

3.5.3 Factores que afectan a la curva de polarización

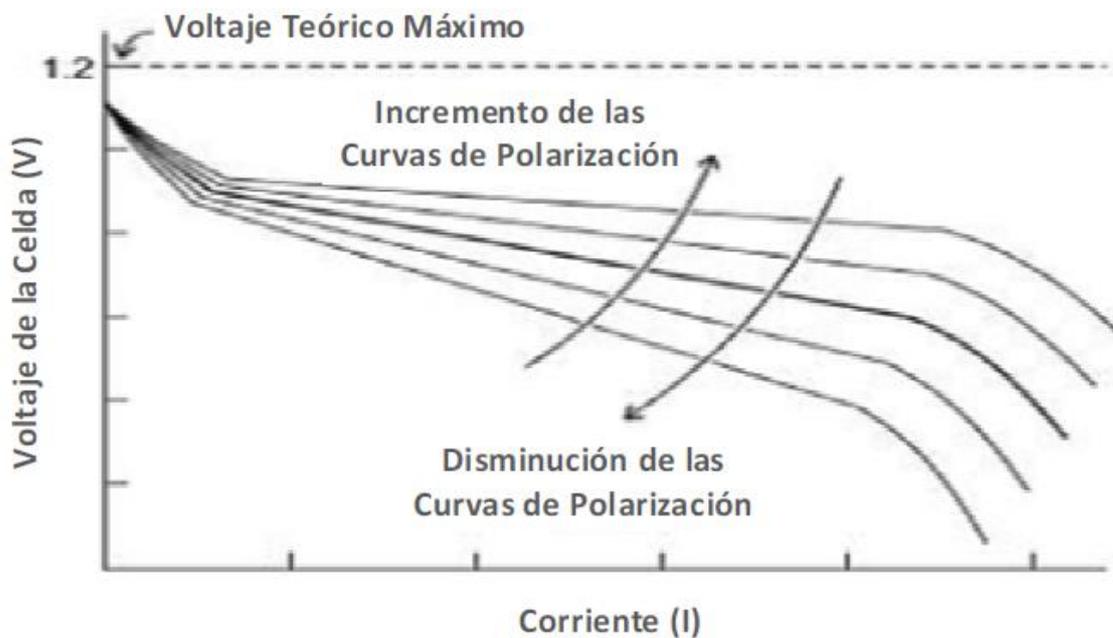


Figura 3.8: Variación de la curva de polarización [79]

La curva de polarización tendrá una forma u otra en función de la temperatura, la humedad y la presión de operación de la celda. También variará incrementando o disminuyendo el valor estequiométrico del gas reactivo.

Variando estos parámetros se pretende subir la curva de polarización, consiguiendo así mayor potencia y mayor eficiencia electroquímica.

3.5.3.1 Efectos de la temperatura

Se consigue un aumento de la curva de polarización con el aumento de la temperatura. Del mismo modo, esta disminuye con la disminución de la temperatura. Esto es debido a que, a altas temperaturas, la transferencia de masa dentro de la celda es mejor, disminuyendo así la resistencia en la celda.

La limitación de temperatura en las celdas es de 100°C, ya que como producto tenemos agua, y si esta hierve disminuye la presión parcial del oxígeno, provocando una disminución del rendimiento de las celdas.

La tensión de la celda aumenta hasta valores próximos a la temperatura de ebullición. A valores muy cercanos la tensión comienza a disminuir.

Las temperaturas habituales de operación están en torno a los 70 – 90°C, siendo 80°C la temperatura óptima.

3.5.3.2 Efectos de la presión

Del mismo modo que para la temperatura, con el aumento de la presión, se aumenta la curva de polarización. Por el contrario, la disminución de la presión produce que se disminuya la curva. Esto se debe a la velocidad de la reacción química. Esta es proporcional a las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno.

Cuando aumentamos las presiones, favorecemos el contacto del hidrógeno y del oxígeno con el electrolito, promoviendo la reacción química.

Si se trabaja con presiones más elevadas, se puede aumentar la temperatura de funcionamiento ya que aumenta el punto de ebullición del agua.

La elevación de las presiones produce una serie de desventajas, entre las que se encuentran, una necesidad de aumentar el tamaño del stack, que conlleva un aumento de coste de algunos materiales.

Las presiones habituales de funcionamiento están en torno a 2 – 4 bar, ya que aumentar la presión nos va a llevar a una reducción del rendimiento.

3.5.3.3 Efectos de la humedad

El agua que se emplea para humidificar va a limitar la temperatura de operación entre 0 y 100°C, porque a menos temperatura el agua se congelaría, y a mayores, se evaporaría.

Durante las reacciones de intercambio iónico, las moléculas de agua y las de hidrógeno se mueven juntas. Si no se mantiene una humidificación suficiente, la membrana se podría deshidratar, provocando puntos calientes que podrían desencadenar un cortocircuito o un incendio. También hay que tener en cuenta que con un exceso de humidificación podríamos provocar condensaciones o inundaciones de agua. Esto podría hacer que las celdas afectadas produjeran un voltaje cero o negativo, debido a un fenómeno que se conoce como inversión de la pila.

3.5.3.4 Efectos estequiométricos

La relación entre la cantidad de gas presenta y la cantidad de gas necesaria para completar la reacción, se conoce como estequiometría. Una relación estequiométrica de 1 da el número exacto de moléculas de gas que completan la reacción teóricamente. Así, relaciones superiores a 1 proporcionan exceso de gas, y relaciones inferiores a 1, falta de gas.

Si utilizamos un gas con mayor valor estequiométrico, conseguiremos aumentar la curva de polarización. Esto es debido a que con una relación de estequiometría mayor a 1 aumentamos la posibilidad de que un número suficiente de moléculas, de oxígeno e hidrógeno, puedan interactuar con el electrolito.

Las pilas de combustible suelen operar con una relación estequiométrica de 1,4 para el hidrógeno, y una de 2 para el aire, con respecto a la carga nominal.

A menores potencias, se requieren mayores relaciones estequiométricas.

4 El hidrógeno como combustible

4.1 Propiedades del hidrógeno

En la tabla 4.1 se pueden observar las diferencias entre las propiedades físicas y químicas del hidrógeno en comparación con otros combustibles como la gasolina, el propano o el metano.

En cuanto al poder calorífico por unidad de masa, el hidrógeno contiene más del doble de energía que un gramo de gas natural.

Sin embargo, por unidad de volumen presenta una baja densidad energética.

Tabla 4.1: Propiedades del hidrógeno frente a otros combustibles. Fuente:AIREMA

	Hidrógeno	Gasolina	Propano	Metano
PCI (kJ/g)	120	43	46	50
Densidad del gas (kg/Nm ³)	0,09	-	2,01	0,717
Densidad energética del gas (kJ/Nm ³)	10,8	-	92,5	35,8
Densidad del líquido (kg/l)	0,071	0,733	-	-
Densidad energética líq. (MJ/l)	10,8	31,5	-	-
Límites de inflamabilidad (%)	4-75	1-7,6	2,1-9,5	5,3-15
Límites de detonación (%)	18,3-59	1,1-3,3	3,1-7	6,3-13,5
Mínima energía de activación (mJ)	0,02	0,24	0,26	0,29
Temp. De combustión espontánea (K)	858	501-744	760	813
Emisiones (mg CO ₂ /kJ)	0	80	65	55
Visibilidad de la llama	No	Si	Si	Si
Toxicidad (combustible y emisiones)	No/no	Si/si	Si/si	Si/si

La mayor ventaja del hidrógeno es la nula emisión de CO₂ a la atmósfera, ya que tan solo produce agua. Además, debido a su alta volatilidad, es un combustible muy seguro en espacios abiertos.

El mayor inconveniente es que no se trata de una fuente de energía, sino que se debe consumir energía para producirlo. Además de tener una baja densidad, la energía que se necesita para su combustión es baja. Esta característica puede ser tratada como ventaja, en cuanto es más fácil iniciar la combustión; o como inconveniente, debido a la seguridad, es más sencillo que se produzcan reacciones no deseadas.

A estos inconvenientes se debe añadir su fugacidad elevada, que hace necesarias una serie de medidas de seguridad para su manejo en espacios cerrados.

El contenido energético de un combustible se mide a través del poder calorífico.

Tabla 4.2: Comparativa de poderes caloríficos de distintos combustibles

Combustible	PCS (MJ/kg) (a 25°C y 1 atm)	PCI (MJ/kg) (a 25°C y 1 atm)
Hidrógeno	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Diésel	44,8	42,5
metanol	19,96	18,05

A pesar de que los términos de PCS y PCI no se utilizan en las baterías, para ver la diferencia existente se puede medir la energía por unidad de masa en una batería plomo-acido (energía específica). Esta tiene un valor de 0,108 MJ/kg aproximadamente.

Para una misma masa de hidrógeno y un combustible como gasolina o gasoil, la cantidad de energía que puede liberar el hidrógeno es 2,5 veces mayor.

La densidad de energía se considera la cantidad de energía para un determinado volumen, por tanto, se puede calcular como el contenido energético representado por el PCI, por la densidad del combustible.

Como podemos ver en la tabla 4.3, el hidrógeno es el combustible con menor densidad de energía, debido a su baja densidad.

La densidad de energía va a variar en función de la forma en que almacenemos el combustible. En forma gaseosa hay que tener en cuenta también la presión a la que se encuentre.

Tabla 4.3: Densidad de energía para diferentes combustibles

Combustible	Densidad de energía en MJ/m ³
Hidrógeno	10,10 (gas a 1 atm y 15°C)
	8531,86 (líquido)
Metano	32,71 (gas a 1 atm y 15°C)
	21021,5 (líquido)
Propano	87,08 (gas a 1 atm y 15°C)
	23600,99 (líquido)
Gasolina	31300,52 (líquido)
Diésel	31585,22 (líquido)
metanol	15876,35 (líquido)

4.2 Métodos de obtención del hidrógeno

Como ya se ha dicho el principal combustible para las células de combustible es el hidrógeno. En la figura 4.1 se muestra un esquema general para su producción.

El hidrógeno se extrae tradicionalmente de los combustibles fósiles (habitualmente hidrocarburos), por medio de procesos químicos.

También puede ser obtenido del agua, a través de la producción biológica en un biorreactor de algas, o usando electricidad (por electrolisis del agua); químicos (mediante reducción química); o calor (mediante termólisis). Estos métodos no están tan desarrollados, en comparación con la generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos, pero su crecimiento está aumentando, ya que por sus bajas emisiones en dióxido de carbono permiten reducir la contaminación y con ello el efecto invernadero.

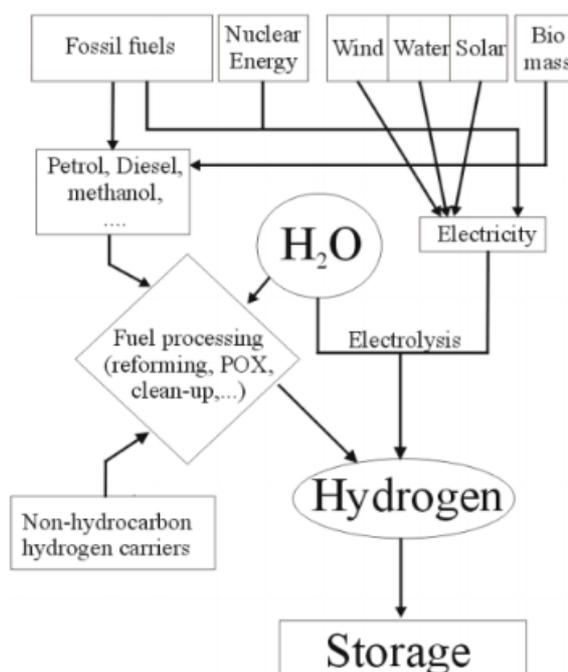


Figura 4.1: Posibles rutas de producción del hidrógeno [80]

El almacenamiento de dicho combustible es uno de los temas más importantes que deben ser mejorados. Puede ser almacenado en materiales tales como nanotubos, fibras de carbono, hidruros metálicos y en un gran número de compuestos químicos. El almacenamiento de hidrógeno en alcoholes o hidrocarburos, como el metanol o el metano, también pueden ser una opción. Estos alcoholes o hidrocarburos pueden ser reformados a unos gases de síntesis ricos en hidrógeno mediante varios métodos. Los principales procesos para la producción de hidrógeno son:

- La oxidación parcial (POX)
- El reformado catalítico con vapor (CSR)
- El reformado autotérmico (ATR)

La producción de gas cloro (Cl_2) a partir de cloruro de sodio (NaCl) también se puede utilizar para obtener hidrógeno como subproducto de la reacción.

La electrolisis del agua es uno de los pocos procesos de producción de hidrógeno que no dependen de los combustibles fósiles. También es uno de los métodos en los que se obtiene el hidrógeno más limpio y puro, y además también se produce oxígeno puro.

El hidrógeno también puede ser generado a partir de otras sustancias como el amoníaco (NH_3) o la hidracina (N_2H_4), portadores de hidrógeno.

Durante el reformado CSR y ATR, a parte del hidrógeno, se forman también CO_2 y CO , que provocan el envenenamiento de los catalizadores en la mayoría de las células de combustible que operan a temperaturas inferiores a 250°C . Es por tanto necesaria una limpieza del gas. Después del reformado a baja temperatura se emplea un reactor a alta temperatura que desplaza la reacción hacia la formación de H_2 . A continuación se puede utilizar un reactor de oxidación preferencial (PROX) para la oxidación selectiva del CO y del CO_2 . De este modo se puede reducir la concentración de CO hasta valores inferiores a 5ppm. Por lo general se suelen utilizar membranas selectivas de Pd-Ag para el bloqueo del CO . El CO adquirido puede ser eliminado junto al CO_2 mediante combustión.

4.2.1 Producción de hidrógeno a partir de alcoholes

Los alcoholes, y más concretamente el metanol, son convenientes sistemas de almacenamiento del hidrógeno, como se ha podido ver en las celdas DMFC. Estos líquidos pueden ser fácilmente transportados a través de las infraestructuras existentes y tienen menos limitaciones relacionadas con la seguridad, que por ejemplo el almacenamiento de hidrógeno gaseoso.

El metanol se obtiene a partir de gases naturales, más fácilmente disponibles, aunque el proceso de producción es más caro que para el hidrógeno.

Un sistema de alimentación directa en contraposición al reformado puede ser más apropiado, y es factible en MCFC, SOFC y DMFC. Sin embargo, se está investigando para diseñar un reformador simple, eficiente, compacto y de bajo coste, que en caso de éxito, disminuirá considerablemente los costes capitales de los pequeños reactores de reformado.

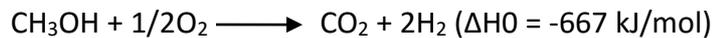
El reformado del metanol es atractivo debido a las bajas temperaturas requeridas (en el rango de $250\text{-}350^\circ\text{C}$ dependiendo del proceso de reformado).

El reformado del metanol es escogido antes que la oxidación parcial porque se obtienen resultados de eficiencia mayores. La oxidación parcial, sin embargo, ofrece compacidad, una puesta en marcha rápida y respuestas veloces.

A continuación, se explican los diferentes procesos:

– Oxidación parcial [81]

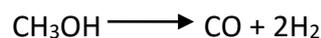
Primero se evapora el metanol, a continuación, se mezcla con una cantidad de oxígeno estequiométrica. La reacción de oxidación inicial de algunos combustibles genera calor y altas temperaturas. Esto conduce a la formación de CO, CO₂, y agua. La siguiente conversión adicional del combustible con agua y oxígeno, conduce a la formación de un gas rico en hidrógeno:



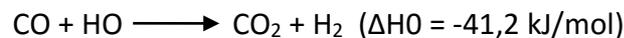
La oxidación parcial del metanol es exotérmica y ocurre sobre los catalizadores de Pd-ZnO con una gran selectividad hacia la productividad de hidrógeno (la concentración está en torno al 40%). Se encontró, sin embargo, que, a temperaturas más elevadas, la selectividad para el H₂ se mejora, disminuyendo la actividad catalítica global. El reformado del metanol sobre catalizadores de Pd-ZnO parece seguir una oxidación parcial con una etapa de reformado con vapor posterior que mejora la selectividad.

– Reformado con vapor [82], [83]

Como se ha mencionado anteriormente, el reformado con vapor del metanol se lleva a cabo en dos etapas por diferentes vías, la primera de ellas consiste en la descomposición del metanol en CO e hidrógeno:



Seguida de una reacción de desplazamiento del gas de agua:



El segundo mecanismo para el reformado con vapor del metanol consiste en la reacción de agua y metanol, para dar CO₂ e hidrógeno:



Que puede ser seguida de una reacción inversa de desplazamiento para establecer un equilibrio termodinámico:



El reformado del metanol es exotérmico, por lo que requiere un aporte externo de calor. Para que se produzca se necesita una mezcla de metanol y agua que se vaporiza y se calienta a unos 300°C sobre los catalizadores apropiados. A esta temperatura el reformado se produce fácilmente.

Este reformado es catalizado normalmente por catalizadores de Cu o ZnO y se puede llevar a cabo en reactores de tipo lecho fijo [84]. El quemador catalítico proporciona el calor para la reacción y la estructura es un cilindro hueco de cerámica en el cual se suministra el gas combustible mezclado con aire. El metanol puro solo se utiliza en la puesta en marcha, durante la operación continua, la alimentación de metanol es diluida con los gases de escape retenidos en el ánodo, una vez esté conectado al sistema de la pila.

– Reformado autotérmico

Este tipo de reformado de metanol combina las reacciones de reformado endotérmicas con la oxidación parcial del metanol en un sistema adiabático. Se utiliza un sistema de reactor esférico, ya que se ha calculado que es la configuración más atractiva para un

proceso autotérmico. En esta configuración se combina un lecho de catalizador para la oxidación con una esfera exterior para el reformado con vapor. De este modo se promueve el intercambio de calor interno y se maximiza la selectividad del producto [85].

Los sistemas autotérmicos tienen un arranque rápido y compacto.

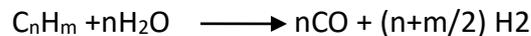
4.2.2 Producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos

La infraestructura para la producción y distribución de combustibles fósiles (gas natural, petróleo, carbón) está bien establecida [86], [87]. El hidrógeno necesario para que funcionen correctamente las células de combustible no está ampliamente disponible, al menos a corto término. Por lo tanto, la investigación y el desarrollo de diferentes actividades se centran en la generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos. Como para el caso del metanol, se puede generar hidrógeno a partir de los hidrocarburos mediante uno de los procesos ya mencionados: reformado catalítico (CSR), oxidación parcial (POX), o reformado autotérmico.

- Reformado catalítico [88], [89]

El CSR es un proceso reconocido en el siglo XIX y ha sido desarrollado por diversas empresas. Hoy en día es uno de los principales procesos para la producción de H₂ y syngas (gas sintético mezcla de H₂ y CO). A pesar de que la oxidación parcial y la gasificación de carbón también juegan un papel vital en la producción de hidrógeno, el proceso CSR es más barato y más eficiente energéticamente que los otros dos métodos [90], [91].

En general, la reacción que se lleva a cabo para obtener una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a partir de hidrocarburos es la siguiente:



Esta reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) lo que implica la necesidad de transferir calor. Los diseños de los reactores están limitados típicamente por la transferencia de calor en vez de por la cinética de la reacción. Consecuentemente, estos reactores están diseñados para promover el intercambio de calor, siendo más grandes y pesados.

El reformado para la mayoría de hidrocarburos ocurre solo con la presencia de catalizadores apropiados y temperaturas elevadas (>800°C). Los catalizadores utilizados normalmente son metales del grupo VIII [92] entre los cuales el níquel parece ser el más activo.

Los hidrocarburos están normalmente contaminados con pequeñas cantidades de sustancias que pueden envenenar los catalizadores. El azufre es el veneno más grave, por ello se realiza un paso previo de desulfuración antes de llevar el combustible al reformado.

- Oxidación parcial [82], [93], [94], [95]

El metano y otros hidrocarburos se pueden convertir en hidrógeno a partir de la oxidación parcial, que puede ser catalizada, no catalizada o una combinación de ambas. En la figura 4.2 se puede ver el proceso de obtención de hidrógeno a partir de gas natural mediante oxidación parcial.

80%. Los sistemas que usan este tipo de conversión internamente son las MCFC y las SOFC. El reformado en el exterior se puede utilizar para otros tipos de pilas.

- Gasificación del carbón

Se trata de un proceso endotérmico por lo que será necesaria una alta temperatura para que se produzca la reacción.

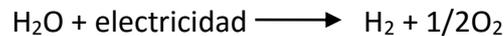
El carbón sólido reacciona con el oxígeno y el vapor de agua, produciendo una mezcla de gas de síntesis (CO/H₂), de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción puede ser muy compleja debido a las diferentes formas y composiciones en las que se presenta el carbón. Por tanto, el proceso debe ser ajustado para cada tipo de carbón.

4.2.3 Electrolisis del agua

Se puede producir a partir de un proceso en el cual el agua se disocia en hidrógeno y oxígeno aplicándole energía eléctrica:



La energía total que se necesita para la electrólisis del agua aumenta lentamente con la temperatura, mientras que la energía eléctrica requerida disminuye. La electrólisis a altas temperaturas es posible cuando se dispone de una cantidad alta de calor, procedente del rechazo de otro proceso.

Se puede llevar a cabo una electrólisis alcalina, empleando una solución de KOH como un electrolito que circula por la celda electrolítica. Es necesario encontrar electrolizadores con menores costes y mayores eficiencias energéticas.

En esta línea, destaca la fotoelectrólisis (Sistemas fotovoltaicos unidos a electrolizadores). Estos sistemas ofrecen mayor flexibilidad, produciendo energía desde las células fotovoltaicas e hidrógeno desde el electrolizador.

4.3 Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno se puede almacenar de muchas formas, en estado sólido, líquido o gaseoso, son solo algunas de ellas. El almacenamiento en hidrocarburos y otros portadores de energía como el amoníaco y la hidracina, se discutió en la sección anterior. A continuación, se muestran otras formas de almacenamiento de hidrógeno, sobre todo físicas.

- Hidrógeno puro

Es bien sabido que las mezclas de aire/hidrógeno son explosivas, aunque debería ser mencionado que, sin embargo, la mayoría de otros gases son mucho más explosivos que el hidrógeno. Además, en caso de fuga, el hidrógeno se dispersa tan rápido que es casi imposible su ignición. Sin embargo, las medidas de seguridad siguen siendo uno de los aspectos más trascendentes en la comercialización de las pilas de hidrógeno.

Lo más simple sería almacenar el hidrógeno gaseoso directamente a bordo del vehículo en que se vaya a emplear o junto a la aplicación estacionaria. Desafortunadamente, el hidrógeno gaseoso tiene una baja densidad de energía limitando así sus posibles usos. En la figura 4.3 se puede ver una comparación de las densidades de energía específicas de diferentes combustibles y baterías, incluyendo los materiales de almacenamiento [99].

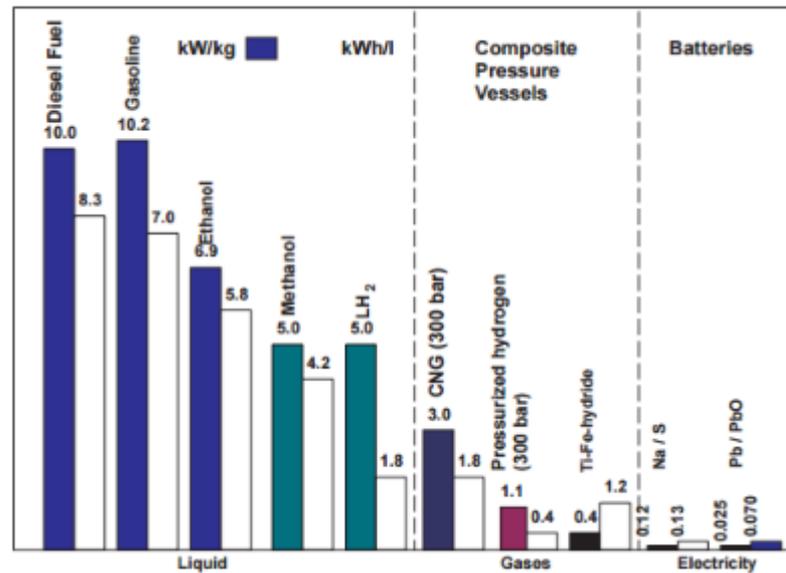


Figura 4.3: Densidad energética de diferentes combustibles y comparación con baterías

El hidrógeno comprimido en tanques tiene como restricciones, especialmente para el transporte, el tamaño y peso de los mismos.

El almacenamiento de hidrógeno líquido se consigue refrigerando el gas hasta temperaturas de -253°C . Los tanques de hidrógeno líquido deben estar muy bien aislados, e incluso así, al día existen pérdidas del 1-2% por evaporación. Otro de los problemas que presenta este tipo de almacenamiento es la gran cantidad de energía necesaria para licuar el hidrógeno.

Aunque se podrían utilizar las estaciones de servicio existentes para la recarga de los tanques de hidrógeno, tanto líquido como gaseoso, todavía es necesario reorganizar completamente estas estaciones de combustible. Esto podría ser bastante caro, y llevaría mucho tiempo.

Se está ejecutando un proyecto en el aeropuerto de Múnich, donde se utiliza una estación de carga localizada. Aquí, se utilizan taxis que funcionan con hidrógeno para transportar a los VIP's desde la terminal al avión. La estación de llenado es una de las primeras en Europa, y también proporciona hidrógeno para una flota de autobuses que circulan en el mismo aeropuerto.

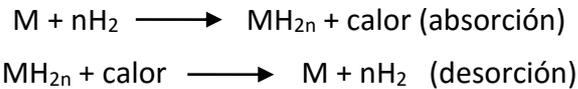
– Hidrógeno almacenado en sólidos

El almacenamiento en hidruros metálicos es la manera más fiable de almacenamiento de hidrógeno, pero puede resultar cara. Ciertos metales poseen la propiedad de formar enlaces covalentes reversibles al reaccionar con hidrógeno, formando lo que se conoce como hidruros metálicos que se descomponen cuando se calientan. De este modo liberan el hidrógeno.

El metal es sometido a elevada presión de hidrógeno, así el metal absorbe átomos de hidrógeno en su estructura cristalina. Cuando se reduce la presión exterior, el metal libera el hidrógeno.

Los hidruros tienen la importante propiedad de que pueden utilizarse para almacenar hidrógeno durante muchos ciclos de asociación-disociación, sin que disminuya su capacidad de almacenamiento [100].

El proceso se lleva a cabo siguiendo estas reacciones químicas:



Siendo M el metal escogido.

Los sistemas de almacenamiento de hidruros se están convirtiendo es un modo muy seguro de almacenar hidrógeno en aplicaciones domésticas. El almacenamiento como hidruros metálicos, se usa a pequeña escala [100].

Otras técnicas de almacenamiento se presentan en la tabla 4.4:

Tabla 4.4: Tipos de almacenamiento de hidrógeno en sólido

Técnicas de almacenamiento	Descripción
Crioadsorción	Sobre una superficie de grafito activado altamente poroso. Es un tipo de almacenamiento de hidrógeno gaseoso, pero con cantidades aproximadas a la densidad de hidrógeno líquido.
Nanotubos de carbono	Se pueden almacenar de forma segura grandes volúmenes de hidrógeno liberándolo cuando exista demanda. Los nanotubos se introducen en una cámara a presión, y posteriormente se introduce el hidrógeno.
Micro esferas de vidrio y zeolitas	Se rellenan esferas de vidrio huecas con hidrógeno a alta presión. Las paredes de las esferas se hacen permeables a 200-400°C permitiendo la entrada de gas. Este queda atrapado cuando se enfrían. Para liberar el hidrógeno se deben volver a calentar.
Esponja de hierro	Durante el proceso de carga se reduce el Fe_3O_4 por hidrógeno o monóxido de carbono, liberando vapor de agua o dióxido de carbono y dando Fe como producto. Son de bajo coste y peso aceptable (mitad que los hidruros).

5 Aplicaciones de las pilas de combustible

Las celdas de combustible son muy útiles como fuentes de energía en lugares remotos como por ejemplo naves espaciales, estaciones meteorológicas alejadas, localizaciones rurales, y en ciertos usos militares. Un sistema con celda de combustible que funciona con hidrógeno puede ser compacto y ligero [11].

Las aplicaciones de estos dispositivos se encuentran presentes en plantas de potencia, vehículos eléctricos, sistemas auxiliares de energía o sistemas de apoyo a la red eléctrica.

Las aplicaciones donde se combina el uso de energía eléctrica y agua caliente (Combine Heat and Power, CHP). El rendimiento energético alcanzado en estos casos es superior al 70% [11].



Figura 5.1: Toyota a pila de combustible PEM [101]

Las pilas de combustible PEM pueden ser utilizadas en todo tipo de sistemas e instalaciones estacionarias, transportables o móviles (portátiles) que requieran energía eléctrica para su funcionamiento [102].

5.1 Aplicaciones a nivel mundial

Con el objetivo de reducir la dependencia del petróleo extranjero y minimizar la huella de carbono que estamos dejando con el sector transporte, se buscan nuevos combustibles y vehículos alternativos. Dentro de los combustibles, llaman la atención el biodiesel, etanol o butanol. El gas natural puede reducir el consumo de petróleo, así como las emisiones de gases de efecto invernadero, pero en el mejor de los casos, es solo un combustible de transición temporal. Con el tiempo, el hidrógeno y la electricidad se podrían convertir en nuestros combustibles para el transporte con cero emisiones de carbono.

En términos de vehículos alternativos, tanto los híbridos eléctricos con motor de gasolina y los eléctricos enchufables, ya están teniendo un pequeño impacto en la flota de vehículos ligeros. La combinación de biocombustibles y los vehículos híbridos reducirá el consumo de petróleo, y en función de los tipos de combustible utilizados en las centrales eléctricas para generar electricidad en cualquier región, puede ayudar apreciablemente a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En última instancia los vehículos totalmente eléctricos, impulsados ya sea por pilas de combustible o por baterías podrían hacer una importante contribución a la consecución de los objetivos de la sociedad a largo plazo.

Para lograr una “casi independencia” del petróleo, así como para eliminar la mayor parte de la contaminación del aire urbano de los coches y camiones, será necesario eliminar los

motores de combustión interna de la mayoría de los vehículos ligeros. Se tendrá que hacer la transición a todos los vehículos eléctricos en las próximas décadas para cumplir con los objetivos de la sociedad.

Actualmente solo tenemos dos opciones principales para conseguir una alimentación completamente eléctrica en los vehículos: las pilas de combustible y las baterías.

Ambas generan electricidad para utilizar en motores eléctricos, eliminando la contaminación y las ineficiencias de los motores de combustión interna. Las pilas de combustible derivan su energía del hidrógeno almacenado en el vehículo, mientras que las baterías obtienen toda su energía de las baterías que se han cargado de la red eléctrica.

Ambas, hidrógeno y electricidad se pueden obtener a partir de fuentes de baja o ninguna emisión de carbono, donde se incluyen las energías renovables (solar, eólica o biomasa), la energía nuclear o la obtenida a partir de carbón con captura y almacenamiento de carbono (CCS).

Actualmente las celdas PAFC (de ácido fosfórico) son las más utilizadas en aplicaciones de cogeneración en todo el mundo, con una eficiencia próxima al 80%.

Existe un programa experimental en Washington donde se ha construido un sistema completo en el cual los paneles solares generan la corriente para hacer funcionar varios electrolizadores que producen hidrógeno [7].

La primera estación de reabastecimiento de hidrógeno como combustible se abrió en Islandia en 2003. Esta estación abastece a 3 autobuses que prestan servicio en la red de transporte público de Reikiavik. La propia estación produce el hidrógeno que necesita, gracias a una unidad electrolizadora y no necesita ser abastecida externamente. Los únicos suministros necesarios son electricidad y agua. La estación no tiene cubierta, para que, en caso de peligro, el hidrógeno pueda escapar libremente a la atmosfera [8], [16].

Hay prototipos y modelos de vehículos que se basan en esta tecnología. Las principales compañías son Daimler, Ford, Volvo, Mazda, BMW, Nissan, Hyundai o General Motors. En 2009 se firmó un acuerdo de homologación del desarrollo, para introducir al mercado vehículos eléctricos impulsados con celdas de combustible [8].

En el sector náutico, los submarinos Type 212A, como el mostrado en la figura 5.2, utilizan celdas de combustible para la alimentación de 9 propulsores. De este modo, se puede mantener sumergido durante semanas sin necesidad de subir a la superficie.



Figura 5.2: Submarino Type 212 [66]

En el sector aeroespacial, cabe destacar que, en 2008, en España, la compañía Boeing voló el primer avión propulsado por pila de hidrógeno. Similarmente Airbus está trabajando en el desarrollo de un avión que utilice esta tecnología.

5.2 Aplicaciones en el transporte terrestre

El desarrollo de las pilas de combustible ha ido ligado a la propulsión de vehículos, en particular, a la propulsión de vehículos terrestres. Esto se debe principalmente a la gran cantidad de estos existente, y a que son unos de los principales contribuyentes al cambio climático.

En una fase inicial se implantaron en autobuses y coches con buenos resultados. Aunque el elemento principal de generación de energía sea la pila de combustible, son necesarios otros dispositivos como las baterías, para asegurar su funcionamiento.

5.2.1 Automóviles

El desarrollo de pilas de combustible para la automoción se está llevando a cabo por numerosas compañías automovilísticas como Ford, General Motors, Honda o Hyundai. Estas empresas trabajan en prototipos y modelos de vehículos que estén basados en esta tecnología.

Los principales frentes de desarrollo están en Japón y EEUU, llevados a cabo por Honda y General Motors respectivamente. Estas dos empresas llevan ventaja al resto, aunque algunas como Ford también han presentado algunos modelos. El primero de esta compañía se presentó en 1998, y fue llamado P2000 HFC. En el año 2000, se desarrolló el Ford Focus FCV, que utiliza una pila de combustible propulsada por hidrógeno directo.

Las prestaciones de este modelo no pueden competir con las ofrecidas por los vehículos de motor de combustión que ocupan la totalidad del mercado automovilístico actual. El motor de un Focus FCV tiene una potencia de 67 CV, una velocidad máxima de 128 km/h y pasa de 0 a 100 km/h en 14 segundos [103].

En poco tiempo se conseguirá desarrollar un automóvil con motor de hidrógeno a nivel popular. Para esto será necesario superar las barreras de seguridad, legislación, facilidad de transporte y almacenamiento del hidrógeno o el desconocimiento del consumidor.

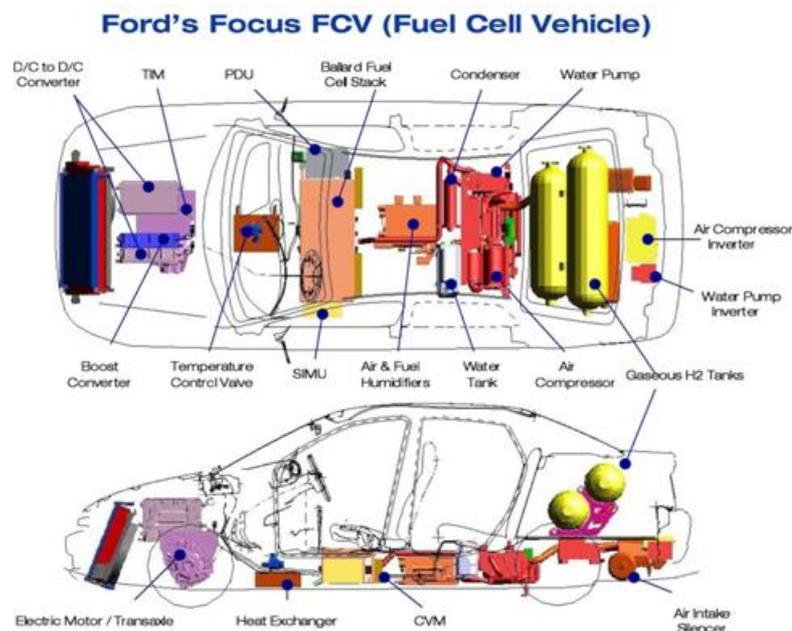


Figura 5.3: Vehículo de pila de hidrógeno, Ford Focus FCV [103]

Como podemos ver en la figura 5.3, el hidrógeno se almacena en la parte posterior del vehículo. La pila de combustible está situada en la parte inferior del asiento delantero.

Que estos vehículos no se estén comercializando a nivel masivo se debe principalmente al elevado precio, a la falta de estaciones de repostaje del combustible en varios puntos de la geografía, o el gran peso y volumen de estos modelos.

A pesar de esto, hay varios modelos de coche de pila de combustible que se encuentran en funcionamiento. A parte del ya mencionado Ford Focus, nos encontramos con otros modelos. Entre ellos:

En 2006 Fiat desarrolló el “Panda Hydrogen” junto con el Ministerio de Medio Ambiente de Italia. El sistema de propulsión es una pila alimentada con hidrógeno. El sistema lo componen tres celdas de combustible, un turbocompresor para la alimentación del aire, una instalación de humidificación y refrigeración, además de los componentes auxiliares. El hidrógeno es almacenado en la parte posterior del coche, a 350 bares. Permite alcanzar una velocidad máxima de 130 km/h, pasando de 0 a 50 km/h en 5 segundos. Se puede repostar en menos de 5 minutos y tiene una autonomía de unos 200 km en circuito urbano.

En 2008 Honda homologó por primera vez un coche con pila de hidrógeno para que fuera comercializado. El “Honda FCX Clarity”. Este vehículo lleva una pila de combustible de 67 kg entre los asientos delanteros. Entre los asientos traseros se disponen dos depósitos de almacenamiento presurizados, donde hay 171 litros de hidrógeno a 340 atm de presión. Este volumen equivale a 5 kg de gas y proporciona una autonomía de 430 km.

Esta compañía ha diseñado un generador de hidrógeno para repostar, que se alimenta con gas natural, funciona continuamente y tiene el tamaño de un surtidor de gasolina.

En el 2014 Hyundai desarrolló el “Hyundai ix35 FCVE” con una potencia de 136 CV, que consume 0,96 kg de hidrógeno por cada 100 km recorridos. La autonomía máxima es de 560 km proporcionada por los 5,64 kg de hidrógeno almacenados a 700 bares. Permite alcanzar los 160 km/h, y pasa de 0 a 100 en 12,5 segundos.



Figura 5.4: Toma de repostaje del Hyundai ix35 FCVE

Por su parte Toyota ha conseguido la mayor autonomía en un vehículo de pila de hidrógeno PEM, superior a 500 km.

El objetivo de todas estas compañías es conseguir un vehículo fiable, con emisiones reducidas o nulas, tanto acústicas como de contaminación ambiental y que tengan una autonomía similar a los vehículos de gasolina o diésel.

En el terreno deportivo también llama la atención este tipo de tecnología. Se utilizó por primera vez en las 24 horas de Le Mans en el año 2013. Con este tipo de propulsión se consigue reducir los tiempos de recarga, la autonomía y el peso, en comparación con la propulsión eléctrica de baterías. El "Green GT H2" tiene una potencia máxima de 460 CV, y puede alcanzar los 300 km/h.



Figura 5.5: "Green GT H2" Vehículo de competición

5.2.2 Motocicletas

Suzuki ha creado la "Suzuki Burgman Fuel-Cell". Utiliza una pila de combustible PEM con la característica de que la refrigeración es directamente por aire. Para proporcionar la potencia extra en aceleraciones posee una batería ion-litio. Almacena el hidrógeno en un tanque a 700 bares. Tiene una autonomía de 350 km circulando a 30 km/h.

Las ventajas son la ausencia de emisiones acústicas y medioambientales. Entre los inconvenientes, al igual que para los automóviles, es el punto de repostaje. En España solo se dispone de 5 hidrogeneras.

5.2.3 Autobuses

Es en estos vehículos donde se producen las aplicaciones más avanzadas de esta tecnología en la actualidad. Esto es debido a que, gracias a su estructura, permiten un fácil almacenamiento del hidrógeno.

En 2005 comenzó a circular por Madrid el primer autobús urbano propulsado con pila de combustible. Este modelo fabricado por Mercedes-Benz, el "Citaro" permite alcanzar una velocidad máxima de 80 km/h con una autonomía de 200 km. Además de este autobús, ya circulaban otros tres con un sistema híbrido de pila de combustible y motor de combustión.

5.3 Aplicaciones en el transporte aéreo

5.3.1 Aviones y avionetas

Actualmente esta tecnología se encuentra en fases de investigación para poder utilizarla en grandes aviones de pasajeros, ya que a día de hoy solo permite la propulsión de pequeños aparatos. Lo que si se considera es su uso como sistemas de implementación en APUs (Auxiliary Power Unit).

Se espera que los beneficios de las celdas de combustible en el ámbito de la aviación sean numerosos, en relación a la reducción de emisiones y a la disminución del consumo de combustible. Estos sistemas llaman la atención en aplicaciones eléctricas debido a su elevada densidad energética.

Los aviones consumen potencia eléctrica para el suministro de sistemas tales como la iluminación o actuadores electro-hidráulicos. En un avión convencional esta potencia eléctrica proviene de generadores que son impulsados por el eje de un motor. En tierra, cuando los motores están apagados, los aviones utilizan unidades auxiliares para el suministro de potencia. Los sistemas basados en pilas de combustible pueden ser una alternativa a la combinación de motores de generación y unidades auxiliares de potencia. Como estos dispositivos son independientes del motor, podrían generar potencia eléctrica en el aire y también en tierra [103].

En el 2008 Boeing uso una pila de hidrógeno junto con baterías de litio para un vuelo tripulado por primera vez. El sistema generaba energía que alimentaba un motor eléctrico acoplado a una hélice convencional. Para despegar y aterrizar se utilizaron las baterías de litio, pero a la altura de crucero se desconectaron las baterías y se utilizó la energía proporcionada por la pila de hidrógeno para volar a 100 km/h durante 20 minutos.



Figura 5.6: Primera avioneta propulsada por pila de hidrógeno

El primer avión propulsado únicamente por pilas de hidrógeno se presentó en 2009 en Alemania. Se trata de un avión de 20 metros de envergadura, con un peso de 660 kg. Su primer vuelo duró media hora y consiguió alcanzar velocidades de 170 km/h. La eficiencia que alcanzó este sistema fue del 44%, superando en casi el doble, a la eficiencia de un sistema de combustión interna.

5.3.2 Drones

Más actualmente, están llamando la atención los vehículos aéreos no tripulados o UAVs, más conocidos como drones. A las pilas a utilizar en estos vehículos se les impone un peso

mínimo, con bajas emisiones acústicas y térmicas, y que permitan una elevada autonomía de vuelo.

Como la mayoría de los actuadores de los drones son eléctricos y no van tripulados, estos vehículos son ideales para los ensayos de vuelo con pilas de combustible. En la actualidad no existe ningún dron comercial que funcione con pilas de combustible, suelen estar propulsados por baterías, motores eléctricos o motores de combustión interna.

Para drones con misiones que requieran baja potencia y elevada autonomía, las pilas de combustible se ven favorecidas con respecto a las baterías o a los motores de combustión interna.



Figura 5.7: Dron Hycopter propulsado por pila de hidrógeno. Fuente: Tecnoneo

El dron mostrado en la figura 5.7, utiliza un sistema híbrido de propulsión, con pila de hidrógeno y baterías. Este prototipo es el primer dron multi-rotor impulsado por hidrógeno del mundo, que ha establecido un récord de vuelo de 4 horas duración sin parar, que es casi 6 veces el promedio de tiempo de vuelo empleado en vehículos aéreos no tripulados. Con esta tecnología se conseguirá ampliar la duración de los vuelos de estos vehículos, que a día de hoy es su mayor inconveniente.

Este año (2016) se ha presentado la primera batería de hidrógeno sólido con utilidad para drones. Con este tipo de pila se facilita la manipulación por parte de los usuarios. La empresa que la ha realizado es HES Energy Systems.



Figura 5.9: Pila de hidrógeno HES



Figura 5.8: Cartucho de combustible sólido recargable

Según el fabricante, este nuevo sistema de suministro de la energía eléctrica, permite un considerable aumento de la duración de los vuelos, con respecto a las pilas de membrana polimérica (PEM), reduciendo los costes de manipulación, almacenamiento y transporte del hidrógeno.

El sistema se denomina Aeropack-S, y es mucho más ligero en comparación con las baterías de litio (LiPo) empleadas normalmente en drones.

La última versión de las pilas de combustible de hidrógeno puede almacenar 900 Wh de energía eléctrica utilizable, con un peso de 2 kg. Por tanto, puede aumentar la autonomía de vuelo hasta un 300% más que las baterías de litio.

Para las pilas de combustible alcalinas, destaca la empresa Vonen, que ha rediseñado la tecnología, utilizando un electrolito de gel, que permite su uso en ambientes con temperatura y humedad variables. Este tipo de electrolito ni se seca ni se moja, y tampoco puede salir de la pila. Pero si fuese necesario se puede cambiar o rellenar.

Esta empresa utiliza un diseño cilíndrico que soporta mejor las vibraciones y los impactos.



Figura 5.10: Células de combustible HC. Fuente: Vonen

Estas pilas están equipadas normalmente con depósitos internos de hidrógeno, almacenado en hidruros metálicos. La propia pila puede almacenar 40 dm³ de hidrógeno.

Debido a su estructura modular, se pueden conectar varias pilas en serie o en paralelo para conseguir la potencia nominal requerida. De este modo, teóricamente, no existiría límite máximo de potencia.

5.4 Aplicaciones en el sector marítimo

5.4.1 Submarinos

Las nuevas tecnologías e innovaciones han ido de la mano de la industria militar tradicionalmente, ya que disponen de un alto nivel de financiación. Las ventajas que ofrece la propulsión de submarinos mediante pilas de hidrógeno van desde la eliminación de residuos, la baja temperatura de funcionamiento a ser un sistema casi silencioso por completo. Además, el agua caliente generada por estos dispositivos se puede emplear en otros usos a bordo del submarino.

Entre el año 2003 y el 2006, se desarrollaron en Alemania submarinos que combinaban la tecnología de pilas PEM junto con motores diésel. El sistema empleado a bordo de estos

submarinos se encapsula en un contenedor lleno de hidrógeno para formar un ambiente inerte aumentando así la seguridad.

Estos submarinos utilizan pilas alimentadas por oxígeno e hidrógeno de elevada pureza. Es por tanto necesario un tanque adicional para almacenar el oxígeno en estado líquido. El tamaño de este tanque limita las diferentes tecnologías. Se busca así un sistema con un bajo consumo de oxígeno para asegurar un mayor tiempo de residencia del submarino sumergido. En este caso el hidrógeno va almacenado en cilindros de hidruros metálicos, ya que es el método de almacenamiento más seguro y se pueden dejar en la parte exterior del casco.

5.4.2 Barcos

Se deben introducir nuevas tecnologías y nuevos combustibles en este sector porque uno de los problemas en los que se está incidiendo actualmente son las emisiones atmosféricas, ya que el tráfico marítimo internacional está en continuo aumento.

En 2003 en Suiza se desarrolló un catamarán conocido como Hydroxy 3000. Utiliza una pila de combustible PEM de 3 kW funcionando en paralelo con baterías. El hidrógeno está almacenado en una botella de 76 litros a 200 bares. El aire debe ser comprimido mediante un compresor. La refrigeración se lleva a cabo mediante un circuito de agua que se enfría con un intercambiador de calor.

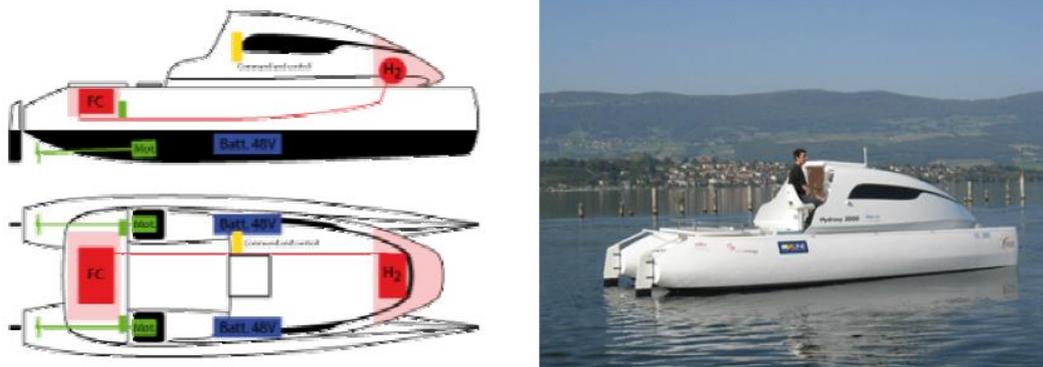


Figura 5.11: Catamarán Hydroxy con pila PEM

Con una velocidad de entre 5 y 8 nudos, posee una autonomía de 12 horas.

En 2008 se desarrolló el primer barco de pasaje propulsado con un sistema híbrido de pila de hidrógeno y baterías de gel, en Hamburgo.

En la figura 5.11 se puede ver la distribución de los elementos que componen el sistema de propulsión de este barco. Dispone de dos pilas de hidrógeno de 50 kW cada una, además de un conjunto de baterías de gel que almacenan energía.

Tiene una autonomía de 3 días gracias a los 12 tanques de 50 kg de hidrógeno comprimido a 350 bares.

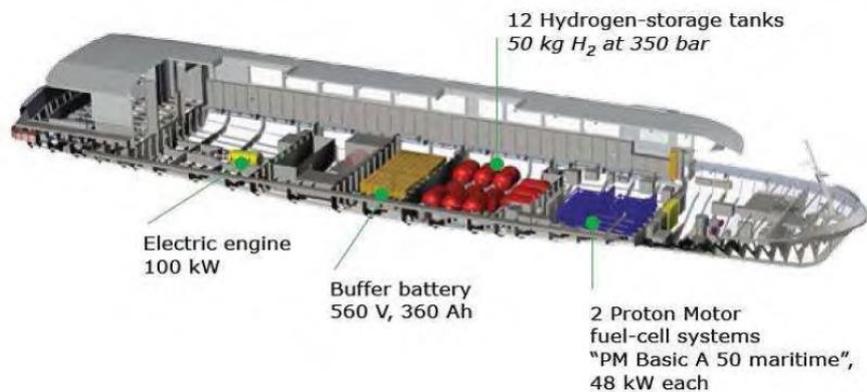


Figura 5.12: Sistema de propulsión del barco Zemships

También en 2008 pero esta vez en Birmingham se desarrolló un barco propulsado por un motor híbrido. El sistema de propulsión combina una pila de hidrógeno PEM, una batería y un motor eléctrico basado en un imán permanente.

El cambio que introduce este modelo es el almacenamiento de hidrógeno. En este caso se realiza con tubos de hidruros metálicos.

Entre los años 2008 y 2012, se realizó una travesía alrededor del mundo con un velero, que, aunque la mayor parte del tiempo se impulsaba con las propias velas, llevaba incorporado un sistema de pila de hidrógeno. El combustible lo obtenía gracias a unos paneles solares que proporcionaban la energía para realizar la electrolisis al agua, separándola en hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno era almacenado para su posterior uso.

En España se utiliza un barco híbrido que combina la tecnología de las pilas de combustible con la energía solar fotovoltaica. De este modo se asegura el suministro de energía y se aumenta la autonomía en un 150%.



Figura 5.13: Barco híbrido español

Uno de los proyectos más interesantes que se están desarrollando es un descubrimiento que se realizó en la universidad de Denver. Se ha descubierto que es posible producir

hidrógeno a la vez que electricidad, utilizando un sistema que desala agua. Con este sistema los barcos podrían coger agua del mar, desalarla y usarla en los servicios de los barcos, al mismo tiempo que generan electricidad para desplazarse. Con esto se proporcionaría una autonomía ilimitada a las embarcaciones.

5.5 Futuras tecnologías

Las pilas de combustible harán una valiosa contribución a la generación de futura energía, mejorando la flexibilidad y aumentando las opciones para muchas aplicaciones, como la energía distribuida, la propulsión en los vehículos o los dispositivos portátiles. Su principal propiedad es la elevada eficiencia eléctrica comparada con otros dispositivos de conversión de energía.

Dependiendo de la aplicación a la que estén destinadas, tanto las pilas de baja temperatura como las de alta, tienen sus ventajas y desventajas. A veces, se pueden implementar en aplicaciones similares. Debido a su modularidad, las pilas de combustible son flexibles a la hora de aumentar o disminuir la potencia añadiendo o quitando módulos.

Hace 20 años tan solo unas pocas instituciones y universidades trabajaban en la investigación de estas pilas. Hoy en día debido al gran interés comercial que tienen, innumerables grupos y empresas trabajan con pilas de combustible, ya sea en la búsqueda de nuevos catalizadores o en la mejora de los ya utilizados; en el desarrollo de nuevas membranas para las pilas PEM y DMFC; o en el desarrollo de otros componentes para las pilas.

Estos sistemas ya son productos comerciales en muchas áreas, como las aplicaciones estacionarias y dispositivos de pequeña potencia. La inminente comercialización de las pilas de combustible en áreas como la propulsión de vehículos, sustituyendo a las baterías, o en la generación de energía estacionaria, acelera considerablemente la dinámica de investigación y desarrollo. Esta evolución positiva se ve contrarrestada por el aspecto negativo de la comprensión de muchos procesos (las reacciones que tienen lugar, las complejas interacciones en el sistema, o los pasos elementales en la conductividad de las membranas), que aún no está suficientemente avanzada.

Como ya se ha visto no hay una pila ideal para todas las aplicaciones. En función de los requisitos de esta, se optará por un tipo de pila u otro. Hay que considerar el sistema entero, no solo la pila en sí, ya que puede ser que un tipo de pila sea superior para una aplicación específica, pero si se considera el almacenamiento del hidrógeno o su transformación, resulte inadecuada.

A este respecto, la operación de las pilas de combustible de alta temperatura con una configuración de reformado interno de los hidrocarburos ofrece una mayor simplicidad en el diseño comparado con las pilas de baja temperatura. Para dispositivos portátiles, las únicas opciones de pilas de combustible son las PEM y las de metanol directo.

La flexibilidad de los combustibles y su compatibilidad con las infraestructuras existentes son requisitos que cumplen la mayoría de los tipos de pilas de combustible. Las eficiencias globales obtenidas por las pilas de combustible superan a los sistemas convencionales, esto hace que vayan entrando al mercado como adiciones a los sistemas convencionales.

Cuando se consigan reducir los costes capitales, por los avances tecnológicos y el aumento en los volúmenes de producción, estos sistemas serán unos fuertes competidores con los sistemas actuales.

6 Fabricación de una pila de combustible

Tras estudiar el funcionamiento de las pilas de combustible, y ver que es posible realizar un prototipo a pequeña escala para comprobar su viabilidad, se ha decidido realizar dicho prototipo. Para ello, es necesario seguir unos pasos, que nos permitan obtener los datos de partida para su construcción.

Se trata de una pila PEM, que proporcione unos 4W aproximadamente (4V de tensión a circuito abierto y 1A de intensidad máxima). Para ello es necesario que la pila tenga 5 celdas, según la fórmula:

$$N = V_0 / V_{\text{celda}}$$

Como ya hemos visto en apartados anteriores, la tensión máxima que puede alcanzar la celda es de 1,25V, pero debido a las pérdidas que sufre, esta se queda en un valor próximo a 0,9V. Por tanto, solo tenemos que sustituir en la fórmula anterior, para obtener el número de celdas necesario.

$$N = 4 / 0,9 = 4,44 = 5$$

Ahora tenemos que saber la superficie activa de la membrana de intercambio de protones. Para ello, primero debemos conocer la intensidad mínima que debe circular por la pila para que esta entregue la potencia requerida. Empleamos la ley de Ohm:

$$W_0 = V_0 \times I$$

$$I = W_0 / V_0 = 4 / 4 = 1A$$

Para hallar la superficie activa necesaria debemos conocer previamente la densidad de corriente que se obtiene en función de la carga de platino que tenga la membrana. Para pilas de baja potencia, las membranas suelen tener densidades del orden de 0,02 A/cm².

Con esto ya podemos calcular la superficie activa:

$$i_0 = I / S_{\text{tot}}$$

$$S_{\text{tot}} = I / i_0 = 1 / 0,02 = 50 \text{ cm}^2$$

Este resultado nos proporciona la superficie total que necesita la pila. Para saber la superficie de cada celda, tan solo tenemos que dividir por el número de ellas. Disponemos de 5 celdas, por lo que la superficie de cada una será de 10 cm² como mínimo.

6.1 MEA

Se emplearán unas membranas con superficie activa de 12,18 cm² con una carga de platino de 0,3 mg Pt/cm² por el lado del ánodo y de 0,5 mg Pt/cm² por el lado del cátodo. La diferencia en las concentraciones es debida a la velocidad de la reacción. En el cátodo se produce la reducción del oxígeno, mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno en el ánodo.

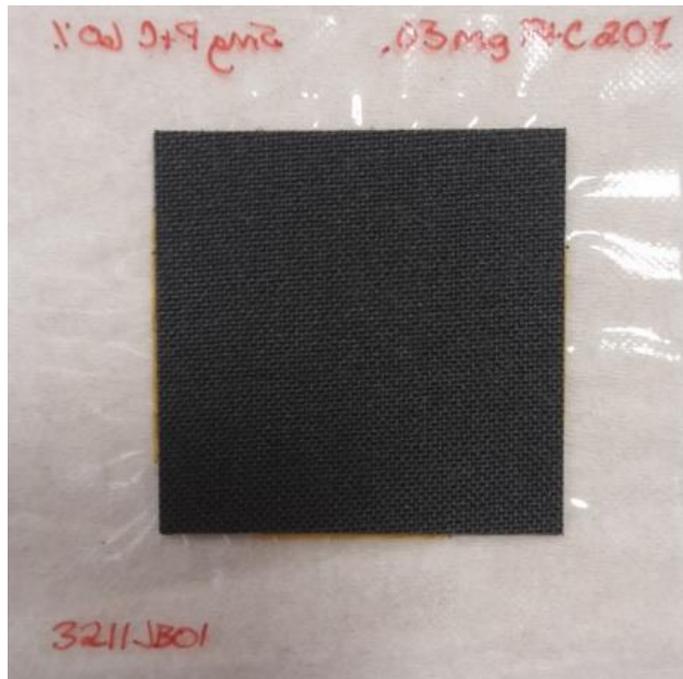


Figura 6.1: Membrana MEA

6.2 Placas bipolares

Las placas bipolares tienen la función de proporcionar a la pila solidez estructural y separar los elementos individuales internos. En ellas se lleva a cabo la reacción química entre hidrógeno y oxígeno. Las placas se encargan de distribuir hidrógeno y oxígeno de manera uniforme sobre el campo de flujo, previniendo la fuga de gases; conducir la corriente eléctrica de celda a celda; transferir el calor que se ha generado; y circular el agua producida.

Estas placas bipolares representan en torno al 80% del peso y volumen total de la pila. En función del material empleado y su geometría el coste varía considerablemente.

El material que se use en estas placas debe presentar:

- Alta conductividad eléctrica: de este modo la corriente eléctrica puede circular fácilmente.
- Alta impermeabilidad a los reactivos: no puede absorber los elementos porque puede afectar a la reacción química.
- Facilidad en el mecanizado: debido a la dificultad de los diseños, que tienen que ser muy precisos.
- Alta resistencia estructural: porque proporcionan la solidez requerida.
- Alta resistencia a la corrosión.
- Baja resistencia térmica: de este modo el calor no afecta a la temperatura global de la pila.
- Bajo coste: deben ser económicas para poder producir las pilas en masa.

El material que cumple con todas estas especificaciones es el grafito, por lo que se ha optado por utilizarlo. Si buscáramos producir pilas para aplicaciones más elaboradas, deberíamos tener en cuenta otros materiales compuestos o aleados con los que se está experimentando. Estos tienen un precio superior, pero se busca el aumento de la producción de energía disminuyendo las dimensiones, así se podría incorporar de manera más competitiva y flexible al mercado.

En nuestro caso utilizaremos placas de grafito, con el tamaño de la superficie activa de la membrana más un espacio a mayores para situar los agujeros por donde se introducirá el hidrógeno. Con esto deducimos que el tamaño de las placas será de 50x50mm.

Ahora debemos escoger la tipología de canales más adecuada. Como ya hemos visto anteriormente en el apartado 3.3.4, existen tres tipos de canales que se utilizan más frecuentemente. Estos son en serpentín, en paralelo o interdigitados. Nosotros optaremos por una tipología en serpentín, que es el diseño más utilizado en este tipo de aplicaciones además de ser el más sencillo de fabricar. Para que el funcionamiento sea óptimo, el ancho que deben tener los canales será de 1,7 mm y su profundidad será de 1,5mm. Para evitar que se rompa este material, el espesor de la pared será de 1mm. En cuanto a los agujeros por donde debe entrar el hidrógeno tendrán un tamaño de 3,25mm.

Hay que tener en cuenta que el diseño para el lado del ánodo será diferente que para el lado del cátodo. A continuación, se pueden ver los distintos diseños.

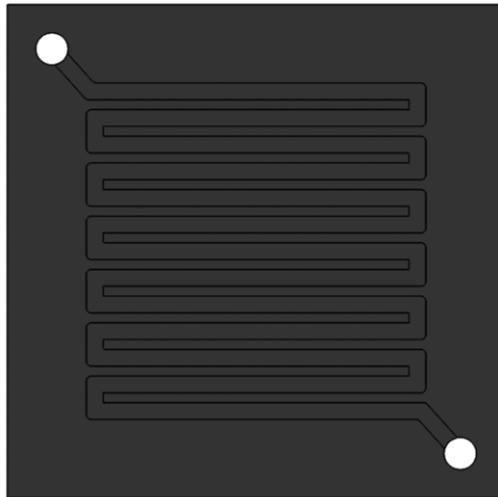


Figura 6.2: Placa bipolar por el lado del ánodo

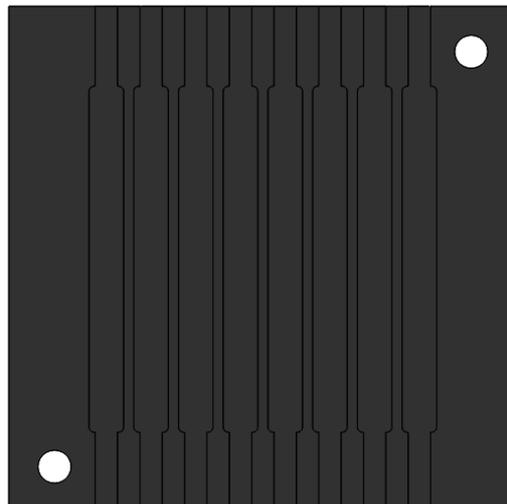


Figura 6.3: Placa bipolar por el lado del cátodo

Como podemos observar para el lado del cátodo se ha optado por un camino de circulación del oxígeno de anchura variable. En la parte interior, que es donde se coloca la membrana, los canales tienen un ancho de 3,4 mm, siendo este de 2,5 mm en la parte exterior.

Como habíamos deducido que esta pila consta de 5 celdas, necesitaremos 6 placas de grafito. Las 4 interiores, tendrán que tener los dos diseños (ánodo y cátodo) uno por cada lado. Para la placa que funciona como ánodo solo se necesitarán canales para el hidrógeno, y para la que funciona como cátodo, solo los del oxígeno.

Como solo se les han hecho dos agujeros a las placas, se puede intuir que el hidrógeno entrará por el conducto superior de todas las placas, haciendo el recorrido previsto para salir por el conducto inferior.

6.3 Sellos

De que tenemos el diseño de las MEAs y de las placas bipolares, es importante buscar una solución a las fugas de los gases. Para ello emplearemos elementos de estanqueidad entre cada placa y la membrana.

Serán necesarios 10 sellos de teflón iguales del tamaño de las placas bipolares, por tanto, tendrán unas medidas de 50x50mm.

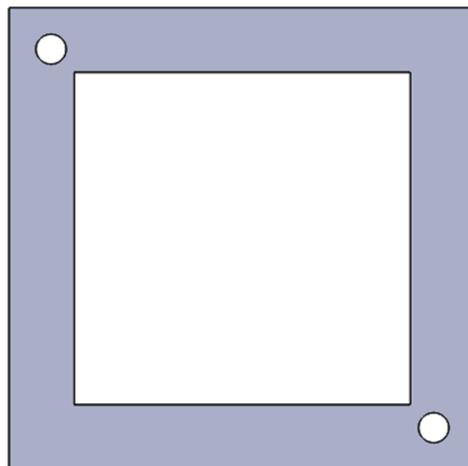


Figura 6.4: Sello de teflón

6.4 Electrodo

Estos elementos servirán de colectores de corriente. Serán necesarios 2, uno para cada lado del stack. El material del que están hechos será cobre.

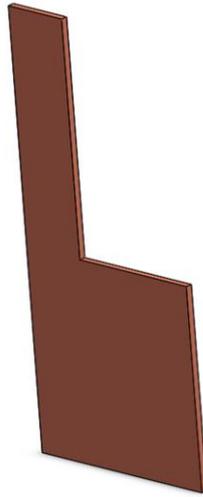


Figura 6.5: Electrodo de cobre

6.5 Tapas

Estos elementos cumplirán la función de fijación del resto de elementos de la pila, por tanto, se necesitarán 2, una para cada extremo. Junto con los tornillos se encargarán de soportar los esfuerzos generados manteniendo unida la estructura.

Se le tendrán que mecanizar dos tipos de agujeros distintos. Unos para los tornillos que las unirán, y otros para la entrada del hidrógeno y salida del agua. A estos últimos, se les añadirá un racor para facilitar la inserción del tubo que conduzca el combustible. Será necesario también realizarle una cajera donde encajen los electrodos, así como una para introducir unas juntas tóricas que eviten la salida de gases.

Se realizarán con metacrilato. Este material posee una serie de propiedades que lo hacen adecuado para este fin. Entre ellas se encuentran:

- Mayor resistencia al impacto que el vidrio.
- Resistencia a la intemperie sin mostrar envejecimiento apreciable.
- Gran aislante térmico y acústico.
- Más ligero que el vidrio, siendo algo más pesado que el agua.
- Posee una dureza similar al aluminio, siendo fácilmente rayado con cualquier objeto metálico.
- Fácilmente moldeable y mecanizable.

El tamaño de estas tapas será de 80x80 mm con un espesor de 5mm. Como se puede ver en la imagen siguiente será necesario realizarle 4 agujeros de diámetro 6mm para los tornillos, más otros de diámetro 15mm (no pasantes) para alojar la cabeza de los tornillos. Lo mismo sucede con los 2 agujeros de entrada del hidrógeno y salida del agua. Serán de 3,25 mm de diámetro, pero habrá otros de 8,75 mm de diámetro (no pasantes) para alojar el racor.

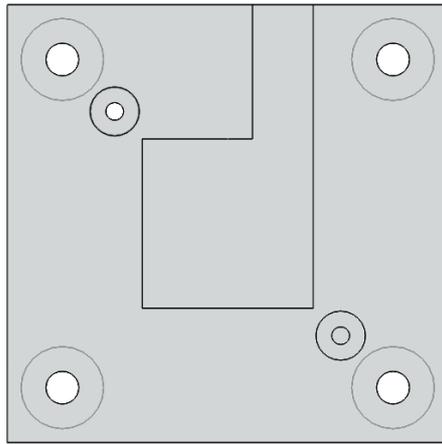


Figura 6.6: Tapa delantera por la cara interior

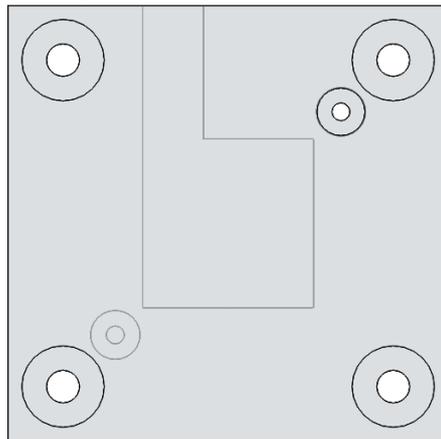


Figura 6.7: Tapa delantera por la cara exterior

En las tapas traseras no será necesario realizar los agujeros para alojar la cabeza de los tornillos, ya que la sujeción se realiza por tuercas de mariposa.

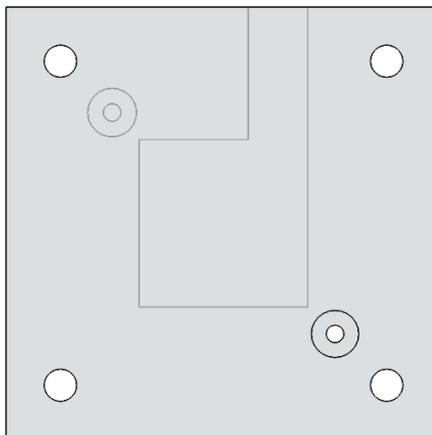


Figura 6.8: Tapa trasera por la parte exterior

6.6 Sistemas de fijación

Estos sistemas deben cumplir la función de unir todos los elementos que componen la pila. Los sistemas de fijación deben tener la fuerza suficiente para evitar fugas en los gases, además de minimizar la resistencia entre las diferentes capas. Normalmente se utiliza la configuración en sándwich, uniendo los elementos mediante tornillos en los extremos. En función de la aplicación también se pueden añadir tornillos en el centro.

Se debe tener en cuenta la fuerza de apriete aplicada. Si el apilamiento se deja muy suelto, se pueden fugar los gases. Por el contrario, si queda muy apretado, los problemas pueden ser de tipo eléctrico.

En cuanto a la selección de los materiales a emplear se ha optado por tornillos de rosca métrica de 6 mm de diámetro y 60 mm de longitud. Serán necesarios 4 tornillos, uno para cada esquina del stack.



Figura 6.9: Tornillo para la sujeción

Para las tuercas se ha optado por el tipo mariposa, que facilitan el montaje y desmontaje. El diámetro será de 6 mm, y se necesitarán 4, al igual que los tornillos.

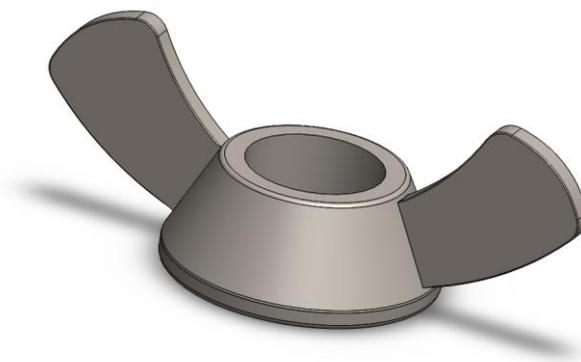


Figura 6.10: Tuerca de mariposa

Para las arandelas se ha optado por las de tipo Grower, que proporcionan una presión estable, acomodándose a los cambios de temperatura. Su función es mantener los tornillos seguros. Serán necesarias 8 arandelas, una para cada extremo de los tornillos.

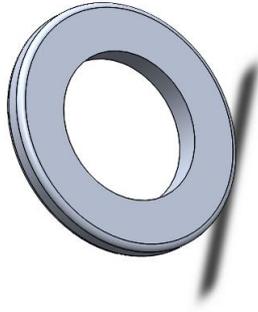


Figura 6.11: Arandela tipo Grower

Los racores elegidos serán de rosca 8,75mm. Su función es evitar la desconexión de los tubos que introducen el combustible. Se necesitarán 2 racores, uno para la entrada y otro para la salida de los gases.

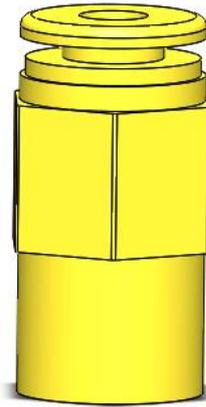


Figura 6.12: Racor

Se utilizarán también 4 juntas tóricas, dos para cada tapa, con un diámetro de 9mm.



Figura 6.13: Junta tórica

Con todos los componentes determinados, se puede ver cómo quedan ensamblados mediante este modelo 3D realizado con el software SolidWorks.

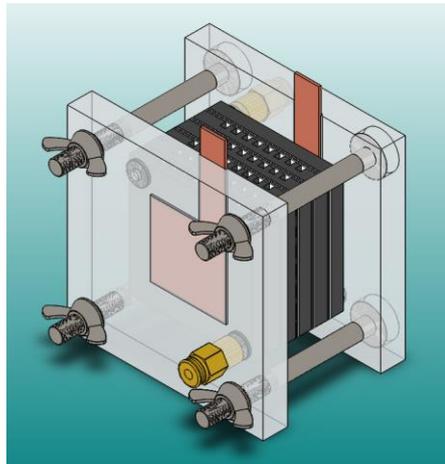


Figura 6.14: Pila de combustible

Se puede observar a continuación la pila de hidrógeno con todos los componentes ensamblados, desde diferentes vistas.

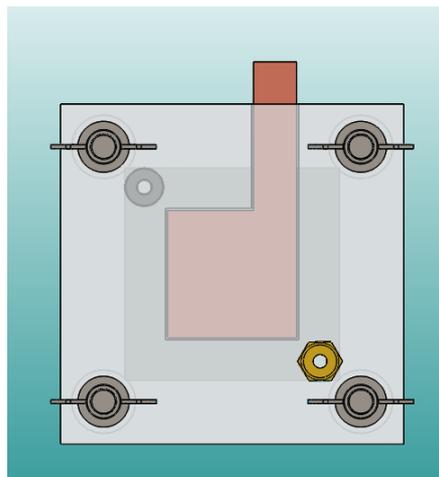


Figura 6.15: Vista frontal de la pila

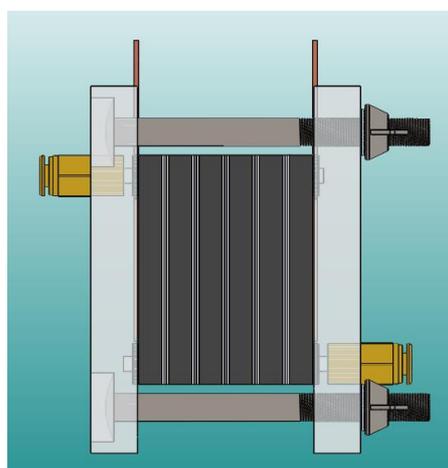


Figura 6.16: Vista lateral de la pila

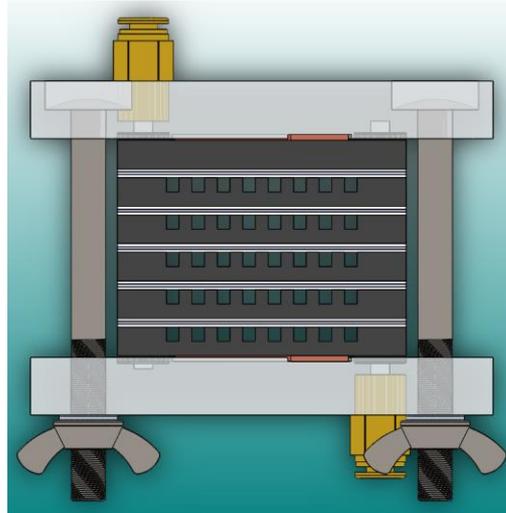


Figura 6.17: Vista superior de la pila

Por falta de algunos materiales, no ha sido posible terminar la realización del prototipo experimental de la pila PEM alimentada por hidrógeno.

7 Viabilidad económica y energética

Como hemos observado en los anteriores apartados, la tecnología de las pilas de combustible se está abriendo paso en los mercados a grandes pasos. Esto es debido principalmente a que son una buena alternativa a los sistemas que utilizamos para obtener energía eléctrica en la actualidad. Son sistemas altamente eficientes, modulares, no necesitan gran mantenimiento, admiten varios tipos de combustibles, son fácilmente instalables, muy versátiles, no generan casi nada de ruido y las emisiones contaminantes son muy bajas.

Podemos centrarnos en algunas de estas características para ver sus beneficios con más detalle.

Proporcionan abundantes beneficios medioambientales, ya que estos sistemas son considerados una buena alternativa como fuente de energía. Al ser silenciosos y no emitir grandes cantidades de contaminantes, son adecuadas para su uso en lugares donde no sea posible utilizar generadores que perjudiquen el medio ambiente. Con el uso de las pilas de combustible se podrían minimizar las importaciones de combustibles fósiles, al mismo tiempo que se reduciría la contaminación atmosférica.

En cuanto a su eficiencia, ya hemos comentado que por no ser una máquina térmica no está sometida a las limitaciones del ciclo de Carnot. Esto permite obtener mayores eficiencias en la conversión. En función del tipo y del diseño utilizado, estas pueden variar del 40% al 60%. Los tipos que mayores eficiencias pueden obtener son las pilas alcalinas, que pueden alcanzar el 70% y las de óxido sólido, que pueden llegar al 80% si el calor residual se utiliza para cogeneración.

Si nos fijamos en el tipo de combustible que pueden emplear, vemos que el principal es el hidrógeno. Este puede ser obtenido a partir del carbón, metanol, gas natural, y otros hidrocarburos. Las pilas de combustible permiten una diversidad en el uso de estos combustibles. Si se obtuviera la energía a partir de sistemas renovables como la biomasa,

la energía eólica o la solar, las celdas de combustible serían un sistema totalmente renovable, sin ningún tipo de emisión contaminante.

Como ya se ha comentado, la energía que se produce es mediante un proceso electroquímico, no por combustión, por lo tanto, las únicas emisiones que se producen son las del tratamiento del combustible. La celda solo produce agua y aire.

Una central que opera con células de combustible, lo hará silenciosamente y no necesitará aportaciones de agua a temperaturas menores de 35°C para la refrigeración. Estas características hacen posible la instalación de una central de células de combustible en la misma zona urbana a la que proporciona energía. Esto hará que las pérdidas por distribución sean mínimas.

Otro de los aspectos a tener en cuenta es su capacidad modular, lo que permitirá alcanzar diferentes potencias en función de la aplicación que se utilice.

En cuanto a la viabilidad económica, aún existen muchos retos que deben ser solventados. El precio de algunos componentes, como las membranas (debido a que utilizan como catalizadores metales nobles), sigue siendo muy elevado; y se deben buscar otros métodos de producción del hidrógeno basados en energías renovables, que puedan ser rentables a gran nivel, para que las pilas de combustible sean sistemas totalmente limpios.

8 Conclusiones

Las pilas de combustible tendrán una importante contribución en las futuras instalaciones de generación de energía. Mejoran la flexibilidad y aumentan las opciones para muchas aplicaciones, como la energía distribuida, la propulsión de los vehículos y los dispositivos portátiles.

Su principal propiedad es el alto rendimiento eléctrico que poseen en comparación con otros tipos de dispositivos de conversión de energía. Tanto las pilas de baja como las de alta temperatura tienen sus ventajas y desventajas dependiendo de la aplicación. A veces, pueden ser implementadas a la vez en aplicaciones similares. La modularidad las hace bastante flexibles, pudiendo alcanzar la potencia requerida variando el número de módulos.

Hoy en día, numerosos grupos de investigación y empresas con interés comercial llevan a cabo actividades, que van desde la investigación de catalizadores (tanto la mejora de los sistemas existentes como la búsqueda de nuevos catalizadores), el desarrollo de nuevas membranas para PEMFC y DMFC, al desarrollo de otros componentes.

Los sistemas de células de combustible ya son productos comerciales en muchas áreas, como las aplicaciones estacionarias o algunos dispositivos de baja potencia. La inminente comercialización de las pilas de combustible para aplicaciones como la propulsión de vehículos reemplazando a las baterías, o la generación de energía estacionaria, ha acelerado la dinámica de investigación y desarrollo considerablemente. Esta evolución positiva se ve contrarrestada por el aspecto negativo de que la comprensión de muchos procesos no está lo suficientemente avanzada.

Como hemos visto no hay una pila de combustible ideal para todas las aplicaciones. La celda adecuada depende de los requisitos de la aplicación. No solo se debe tener en cuenta el sistema de pila en sí, sino todo el proceso de almacenamiento y reformado del hidrógeno.

A este respecto, el funcionamiento de las pilas de combustible de alta temperatura con reformado interno del combustible presenta una configuración más sencilla en comparación con las pilas de baja temperatura. Para los dispositivos portátiles las únicas alternativas son las pilas PEM y las DMFC.

La flexibilidad del combustible y la compatibilidad dentro de la infraestructura existente, son requisitos que pueden ser satisfechos por la mayoría de las celdas de combustible. Debido a sus elevadas eficiencias globales en comparación con los sistemas convencionales, las pilas de combustible están entrando en el mercado como adiciones a estos sistemas. Cuando los costes se reduzcan debido a los avances tecnológicos y el aumento en los volúmenes de producción, estos sistemas podrán comenzar a competir con los convencionales.

Lista de referencias

- [1] <http://crashoil.blogspot.com.es/2015/07/porque-ha-bajado-el-precio-del-petroleo.html>
- [2] World Climate Report, 2008
- [3] EUR 20719 ES – La energía del Hidrógeno y las Pilas de combustible – Una visión para nuestro futuro.
- [4] Greenhouse gas emission trends and projections in Europe 2009. Tracking progress towards Kyoto targets, European Environment Agency, Copenhagen, 2009.
- [5] V.M. Vishnyakov. Proton exchange membrane fuel cells. Vacuum 80 (2006) 1053–1065. 2006.
- [6] PENNER, S.S., APPLEBY, A.J. y otros. “Commercialization of Fuel Cells”, ENERGY, vol. 20, nº 5, Mayo 1995.
- [7] SPIEGEL, C. “Designing and Building Fuel Cells”. Mc Graw Hill. 2007.
- [8] BARBIR, F. “PEM Fuel Cells: Theory and Practice”. Elsevier Academic Press. 2005.
- [9] C. Otero, (Junio 2012), Fuel Cells, [Online] http://www.claudio-otero.cl/fuel_cells/historia celdas de combustible, q es una celda, parte de utx.
- [10] Fuel Cells 2000, (julio 2013), Fuel Cells and Hydrogen, [online] http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=fuel_cells_and_hydrogen.
- [11] CARRETLE By, FRIEDRICH K.A, et al. “Fuel Cells Fundamentals and Applications”, FUEL CELLS 2003.
- [12] 2007 World Energy Outlook, International Energy Agency (IEA).
- [13] Earnest Garrison (Septiembre 2012). Solid Oxid Fuel Cell [online] <http://mypages.iit.edu/smart/garrear/fuelcells.htm>
- [14] ESPOL, Marzo (2011), Hidrógeno opción para uso doméstico [online]
- [15] SPIEGEL, C. “Designing and Building Fuel Cells”. Mc Graw Hill. 2007.
- [16] HIRSCHENHOFER, J.H. The Fuel Cell Hand Book. Parsons Corporation. 2000.
- [17] K. Kordesch, V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr and R. R. Aronson, Journal of Power Sources 2000, 86, 162.
- [18] K. Kordesch, J. Gsellmann, M. Cifrain, S. Voss, V. Hacker, R. R. Aronson, C. Fabjan, T. Hezje and J. Daniel-Ivad, Journal of Power Sources 1999, 80, 190.
- [19] E. De Geeter, M. Mangan, S. Spaepen, W. Stinissen and G. Vennekens, Journal of Power Sources 1999, 80, 207.
- [20] Y. Kiros, Journal of the Electrochemical Society 1996, 143, 2152.
- [21] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118191323.ch5/pdf>

- [22] Blomen and Mugerwa, 1990
- [23] K.-I. Ota, 191st Meeting of the Electrochemical Society, Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Canada, 1997; 238.
- [24] B. S. Baker and H. C. Maru, 191st Meeting of the Electrochemical Society, Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Canada, 1997; 14.
- [25] M. Kah, H. J. Slage and H. Wendt, 191st Meeting of the Electrochemical Society, Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Canada, 1997; 224.
- [26] B. Rohland and U. Jantsch, 191st Meeting of the Electrochemical Society, Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Canada, 1997; 212.
- [27] C. Y. Yuh, C. M. Huang and M. Farooque, 191st Meeting of the Electrochemical Society, Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Canada, 1997; 66.
- [28] B. D. McNicol, R. T. Short and A. G. Chapman, *J. Chem. Soc. Faraday I* 1976, 72, 2735.
- [29] X. Ren, M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, L12.
- [30] S. Hamakawa, R. Shiozaki, T. Hayakawa, K. Suzuki, K. Murata, K. Takehira, M. Koizumi, J. Nakamura and T. Uchijima, *Journal of the Electrochemical Society* 2000, 147, 839.
- [31] U. Birnbaum, E. Riensche and U. Stimming, *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, 1997; 112.
- [32] Y. Shibuya and H. Nagamoto, *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, 1997; 510.
- [33] W. Baukal and W. Kuhn, *Journal of Power Sources* 1967/ 77, 1, 91.
- [34] H. P. Buchkremer, *KFA SOFC-Industrieseminar, KFAJülich*, 1995; 166.
- [35] P. V. Wright, *Electrochimica Acta* 1998, 43, 1137.
- [36] Diseño y fabricación de una Pila de Combustible de Hidrógeno de Baja Potencia. Javier Almarza Cano. Enero 2010.
- [37] APPLEBY, A.J. "Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects", *ENERGY*, vol. 21, nº 7/8, Julio 1996.
- [38] Larminie, J. & Dicks, A. (2000), *Fuel cell systems explained*, John Wiley and Sons.
- [39] Thampan, T., Malhotra, S., Tang, H. & Dattaa, R. (2000), 'Modeling of conductive transport in proton-exchange membranes for fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* 147(9), 3242–3250.
- [40] Carbone, A., Pedicini, R., Saccà, A., Gatto, I. & Passalacqua, E. (2007), 'Composite s-peek membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources* p. Aceptado para publicación.
- [41] Savadogo, O. (2004), 'Emerging membranes for electrochemical systems part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications', *J. Power Sources* 127, 135–161.

- [42] Gore (2007), GORE PRIMEA MEAs for portable and backup power, Technical report, W. L. Gore and Associates, www.gore.com.
- [43] Zawodzinski, T. A., Neeman, M., Sillerud, L. . & Cottesfeld, S. (1991), 'Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes', *J. Phys. Chem.* 95(15), 60–40.
- [44] DuPontTM (2002), 'Nafion pfsa membranes'.
- [45] Soczka-Guth, T., Baurmeister, J., Frank, G. & Knauf, R. (1999), 'Method for producing a membrane used to operate fuel cells and electrolyzers, international patent no. wo99/29763'.
- [46] Ye, G., Janzen, N., Goward, G.R. 2006. Solid-state NMR study of two classic proton conducting polymers: Nafion and sulfonated poly (ether ether ketone) s. *Macromolecules*. Vol. 39: 3283-3290.
- [47] Antolini, E. (2004), 'Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes', *J. Applied Electrochemistry* 34, 563–576.
- [48] Wan, C. H. & Zhuang, Q. H. (2007), 'Novel layer wise anode structure with improved CO-tolerance capability for PEM fuel cell', *Electrochimica Acta* 52(12), 4111–4123.
- [49] Jurado, J. R., Chinarro, E. & Colomer, M. T. (2002), 'Patente española no. 200,202,876'.
- [50] Passos, R. R., Paganin, V. A. & Ticianelli, E. A. (2006), 'Studies of the performance of PEM fuel cell cathodes with the catalyst layer directly applied on nafion membranes', *Electrochimica Acta* 51, 5239–5245.
- [51] Wilson, M. S. & Gottesfeld, S. (1992), 'Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes', *J. Appl. Electrochem.* 22, 1.
- [52] Gasteiger, H. A., Panels, J. E. & Yan, S. G. (2004), 'Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading', *J. Power Sources* 127, 162–171.
- [53] Gasteiger, H. A., Gu, W., Makharia, R., Mathias, M. F. & Sompalli, B. (2003), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, Wiley.
- [54] Qi, Z., He, C. & Kaufman, A. (2002), 'Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode', *J. Power Sources* 111, 239–247.
- [55] Jordan, L., Shukla, A. K., Behrsing, T., Avery, N. R., Muddle, B. C. & Forsyth, M. (2000), 'Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance', *J. Power Sources* 86, 250–254.
- [56] Wilde, P. M., Mandle, M., Murata, M. & Berg, N. (2004), 'Structural and physical properties of GDL and GDL/BPP combinations and their influence on PEMFC performance', *Fuel Cells* 4(3), 180–184.
- [57] Prasanna, M., Ha, H. Y., Cho, E. A., Hong, S. A. & Oh, I. H. (2004), 'Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs', *J. Power Sources* 131, 147–154.
- [58] Shimpalee, S., Beuscher, U. & Zee, J. W. V. (2007), 'Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance', *Electrochimica Acta* 52, 6748–6754.
- [59] Tawfik, H., Hung, Y. & Mahajan, D. (2007), 'Metal bipolar plates for PEM fuel cell: A review', *J. Power Sources* 163, 755–767.

- [60] Cooper, J. S. (2004), 'Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact', *J. Power Sources* 129, 152–169.
- [61] Davies, D. P., Adcock, P. L., Turpin, M. & Rowen, S. J. (2000), 'Stainless Steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells', *J. Power Sources* 86, 237–242.
- [62] Middelmana, E., Kouta, W., and J. Lenssen, B. V. & deWaal, E. (2003), 'Bipolar plates for PEM fuel cells', *J. Power Sources* 118, 44–46.
- [63] Besmann, T. M., Klett, J. W., Henry, J. J. & Lara-Curzio, E. (2000), 'Carbon/ carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells', *J. Electrochem. Soc.* 147 (11), 4083–4086.
- [64] Cho, E. A., Jeon, U. S., Ha, H. Y., Hong, S. A. & Oh, I. H. (2004), 'Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell', *J. Power Sources* 125, 178–182.
- [65] Hermann, A., Chaudhuria, T. & Spagnol, P. (2005), 'Bipolar plates for PEM fuel cells: A review', *International J. Hydrogen Energy* 30, 1297–1302.
- [66] Mehta, V. & Cooper, J. S. (2003), 'Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing', *J. Power Sources* 114, 32–53.
- [67] Pasaogullari, U. & Wang, C. Y. (2002), Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cell using fluent, in '2002 Fluent User Group Meeting'.
- [68] Hertwig, K., Martens, L. & Karwoth, R. (2002), 'Mathematical modelling and simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells. part I: Model structures and solving an isothermal one-cell model', *Fuel Cells* 2(2), 61 – 77.
- [69] Zhukovsky, K. & Pozio, A. (2004), 'Maximum current limitations of the PEM fuel cell with serpentine gas supply channels', *J. Power Sources* 130, 95–105.
- [70] Kumar, A. & Reddy, R. G. (2003), 'Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells', *J. Power Sources* 113, 11–18.
- [71] Barreras, F., Lozano, A., Valiño, L., Mustata, R. & Marín, C. (2008), 'Fluid dynamics performance of different bipolar plates part I. velocity and pressure fields', *J. Power Sources* 175, 841–850.
- [72] Merida, W. R., McLean, G. & Djilali, N. (2001), 'Non-planar architecture for proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources* 102, 178–185.
- [73] Larminie, J. & Dicks, A. (2000), *Fuel cell systems explained*, John Wiley and Sons.
- [74] Nguyen, T. V. & Knobbe, M. W. (2003), 'A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks', *J. Power Sources* 114, 70–79.
- [75] Wang, L. & Liu, H. (2004), 'Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields', *J. Power Sources* 134, 185–196.
- [76] Pozio, A., Giorgi, L., Francesco, M. D., Silva, R. F., Presti, R. L. & Danzi, A. (2002), 'Membrane electrode gasket assembly (MEGA) technology for polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources* 112, 491–496.
- [77] Sun, H., Zhang, G., Guo, L. J., Dehua, S. & Liu, H. (2007), 'Effects of humidification temperatures on local current characteristics in a PEM fuel cell', *J. Power Sources* 168, 400–407.

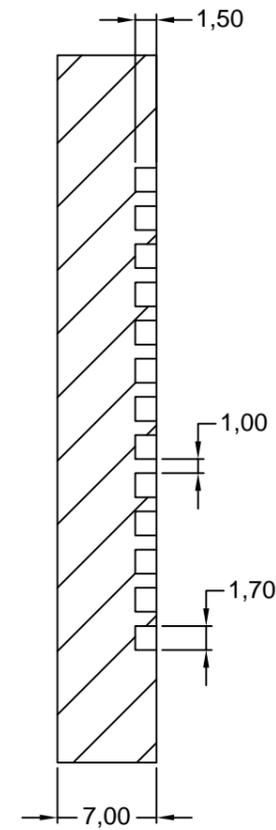
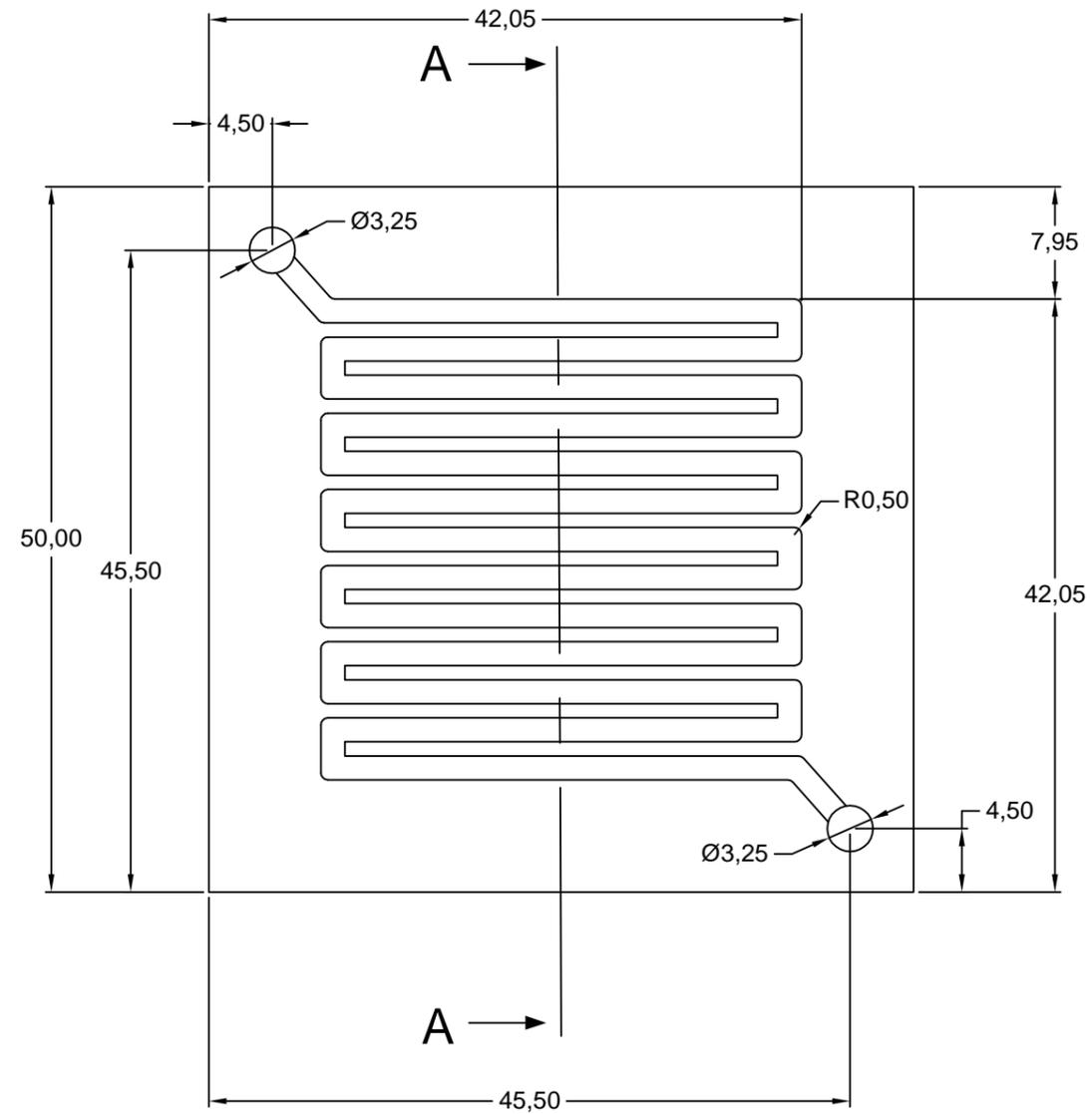
- [78] Guvelioglu, G. H. & Stenger, H. G. (2007), 'Flow rate and humidification effects on a PEM fuel cell performance and operation', *J. Power Sources* 163, 882– 891.
- [79] "La pila de Combustible". Universidad de Valladolid. 2004.
- [80] CARRETLE By, FRIEDRICH K.A, et al. "Fuel Cells Fundamentals and Aplications", *FUEL CELLS* 2003.
- [81] M. L. Cubiero and J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis* 1998, 179, 150.
- [82] K. Kochloefl, L.H. Lunsford, J.B. Hansen, and J.H. Sinfelt in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 4 Energy-Related Reactions* (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- [83] B. Emonts, J. B. Hansen, S. L. Jörgensen, B. Höhle and R. Peters, *Journal of Power Sources* 1998, 71, 288.
- [84] H. G. Dusterwald, B. Hohlein, H. Kraut, J. Meusinger, R. Peters and U. Stimming, *Chemical Engineering and Technology* 1997, 20, 617.
- [85] L. Ma, C. Jiang, A. A. Adesina, D. L. Trimm and M. S. Wainwright, *TheChemicalEngineering Journal* 1996, 62, 103.
- [86] A. Momma, Y. Kaga, K. Fujii, K. Hohjyo, M. Kanazawa and T. Okuo, *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, 1997; 311.
- [87] J. C. Cross *Portable Fuel Cells, Proceedings*, Lucerne, Switzerland, 1999; 205.
- [88] J. R. Rostrup-Nielsen *Catalytic Steam Reforming*; Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- [89] J. Meusinger, E. Riensche and U. Stimming, *Journal of Power Sources* 1998, 71, 1.
- [90] M. v. Driel and M. Meijer, *Fuel Cell Seminar*, Palm Springs California, 1998.
- [91] E. A. Gilles, *Chemical Engineering Progress* 1980, 76, 88.
- [92] K. Kendall, *Nature* 2000, 404, 233.
- [93] A. L. Dicks, *Journal of Power Sources* 1996, 61, 113.
- [94] V. Recupero, L. Pino, R. D. Leonardo, M. Lagana and G. Maggio, *Journal of Power Sources* 1998, 71, 208.
- [95] O. Deutschmann and L. D. Schmidt, *AIChE Journal* 1998, 44, 2465.
- [96] J. M. Ogden, M. M. Steinbugler and T. G. Kreutz, *Journal of Power Sources* 1999, 79, 143.
- [97] ¼. Slagtern, H. M. swaan, U. Olsbye, I. M. Dahl and C. Mirodatos, *Catalysis Today* 1998, 46, 107.
- [98] K. Aasberg-Petersen, C. S. Nielsen and S. L. g. Jörgensen, *Catalysis Today* 1998, 46, 193.
- [99] Ch. Borroni-Bird, *J. Power Sources* 1996, 61, 33.
- [100] Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. María Esther Guervós Sánchez. Marzo de 2003.
- [101] Enciclopedia Cubana en la red (Septiembre 2012). Celdas de combustible [online] http://www.ecured.cu/index.php/Celda_de_combustible

[102] U.S Department of Energy. "FUEL CELL HANDBOOK", fourth edition, Morgantwn West Virginia 26507-0880, By EG&Services Pearson Inc, Nvember 2001, pp. 3.1-3.22, By: J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R.Engleman, and M.G.Klett. [Online] <http://www.fuelcells.org/fchandbook.pdf>

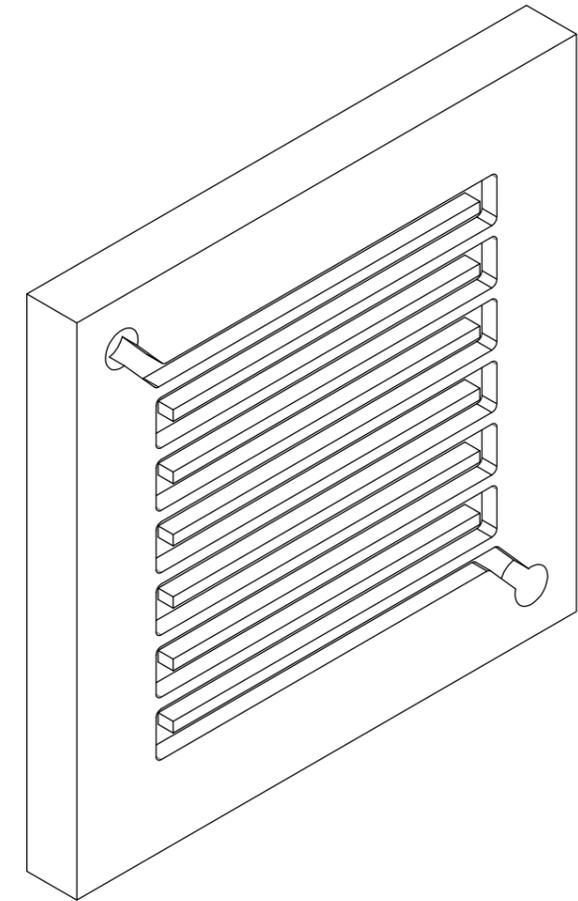
[103] Carlos Sousa, "Vehículos eléctricos de pila de combustible", Ageneal, Agencia Municipal de Energía de Almada, 2006.

ANEXO I

PLANOS

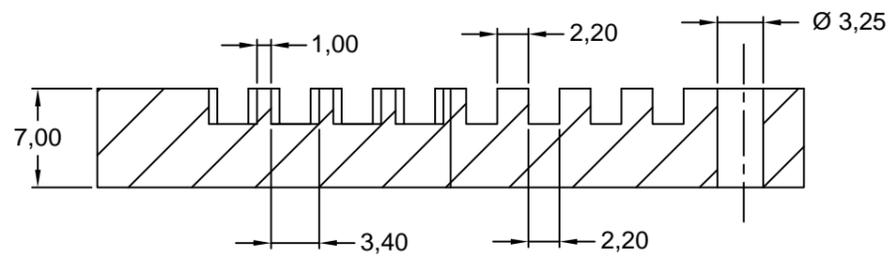


CORTE A-A

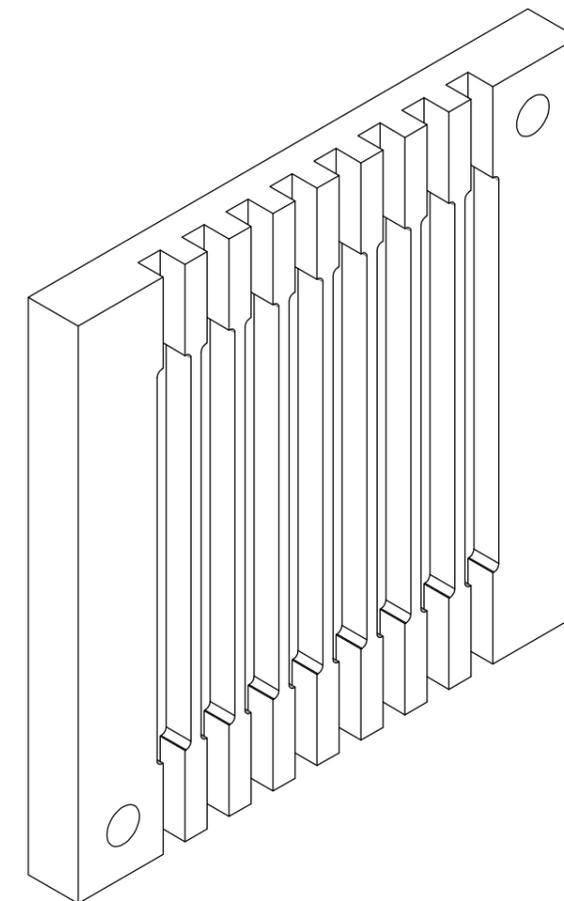


Vista Isométrica

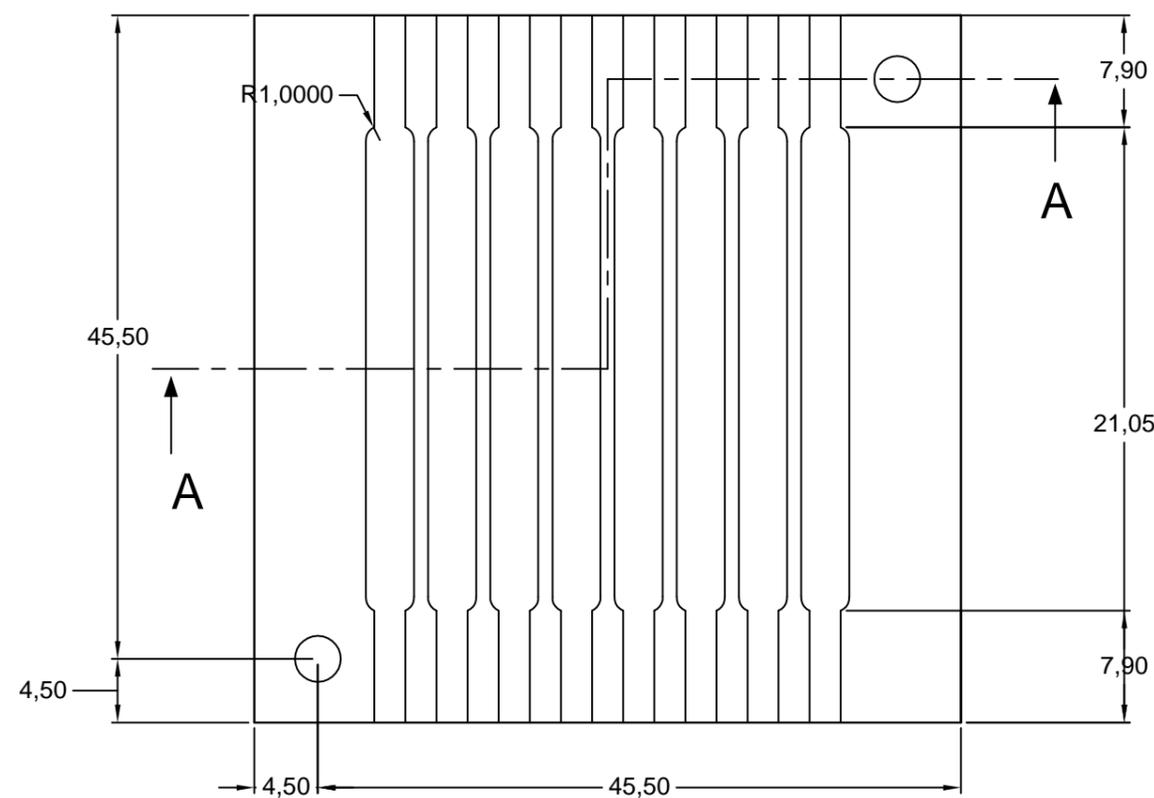
		UNIVERSIDAD DE LEÓN ESCUELA SUPERIOR Y TÉCNICA DE INGENIEROS DE MINAS			
GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA					
PROYECTO DE DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE					
PLANO DE	PLACA BIPOLAR LADO ÁNODO				
ESCALA	2:1				PLANO Nº
FECHA	JULIO 2016	Fdo.: Judith González Arias			1



CORTE A-A

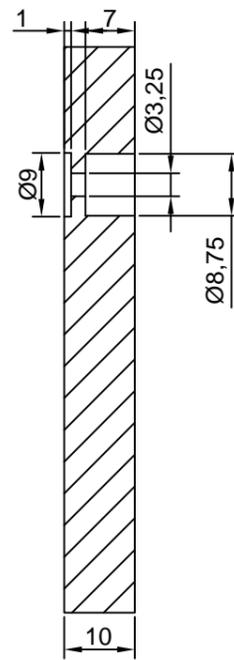
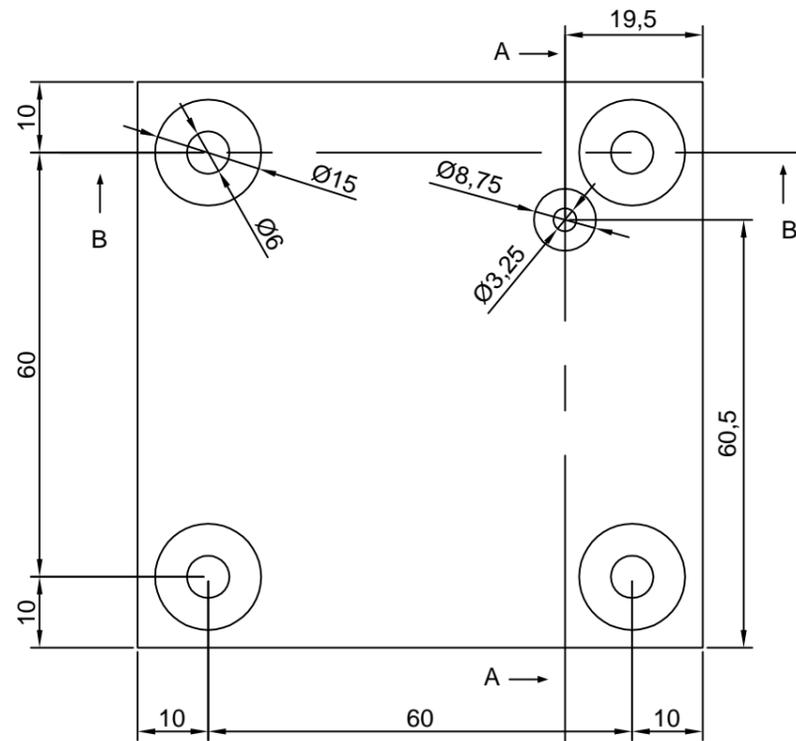
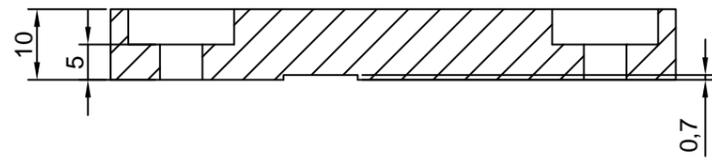


Vista Isométrica

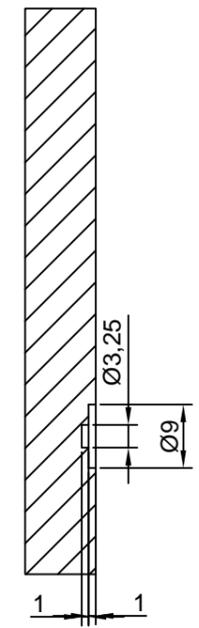
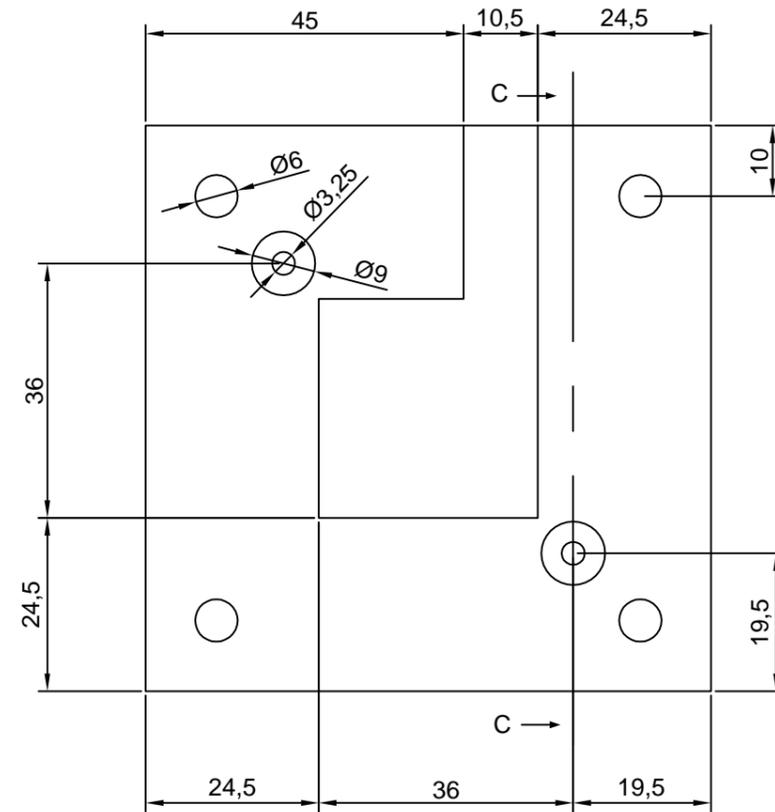


		UNIVERSIDAD DE LEÓN ESCUELA SUPERIOR Y TÉCNICA DE INGENIEROS DE MINAS			
GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA					
PROYECTO DE DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE					
PLANO DE	PLACA BIPOLAR LADO CÁTODO				
ESCALA	2:1				PLANO Nº
FECHA	JULIO 2016	Fdo.: Judith González Arias			2

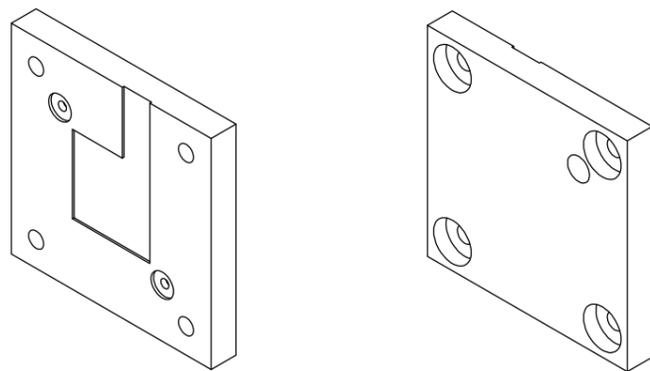
CORTE B-B



CORTE A-A



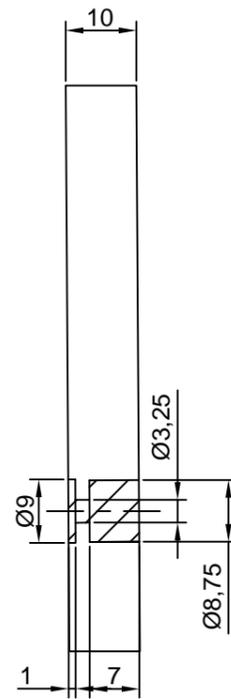
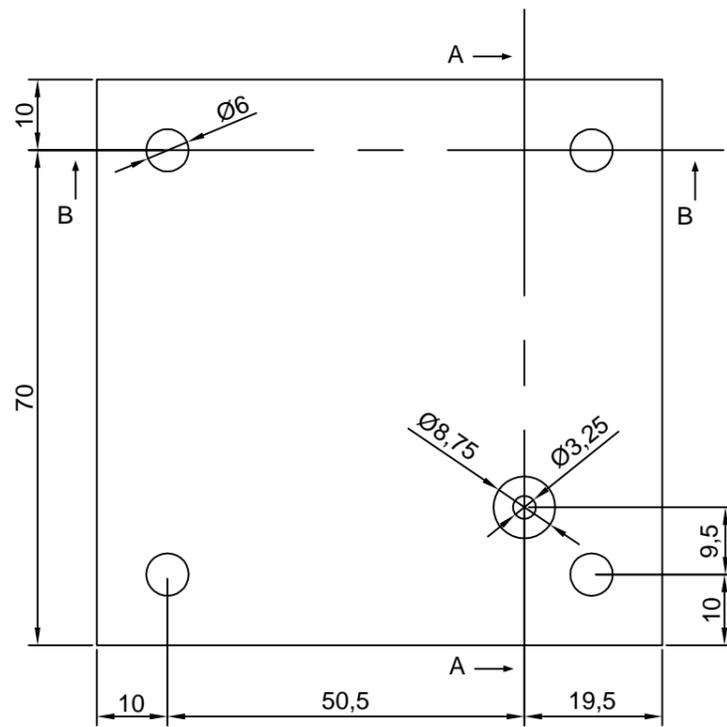
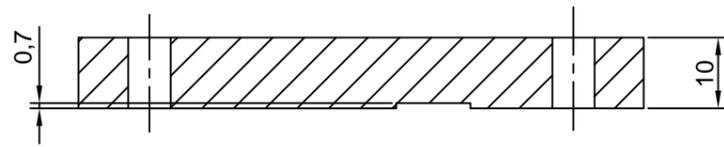
CORTE C-C



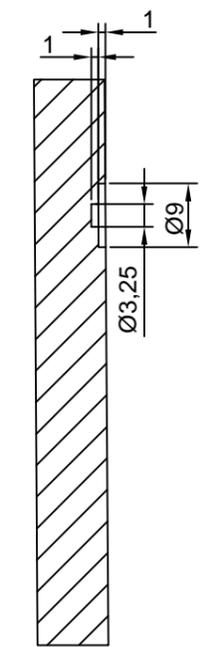
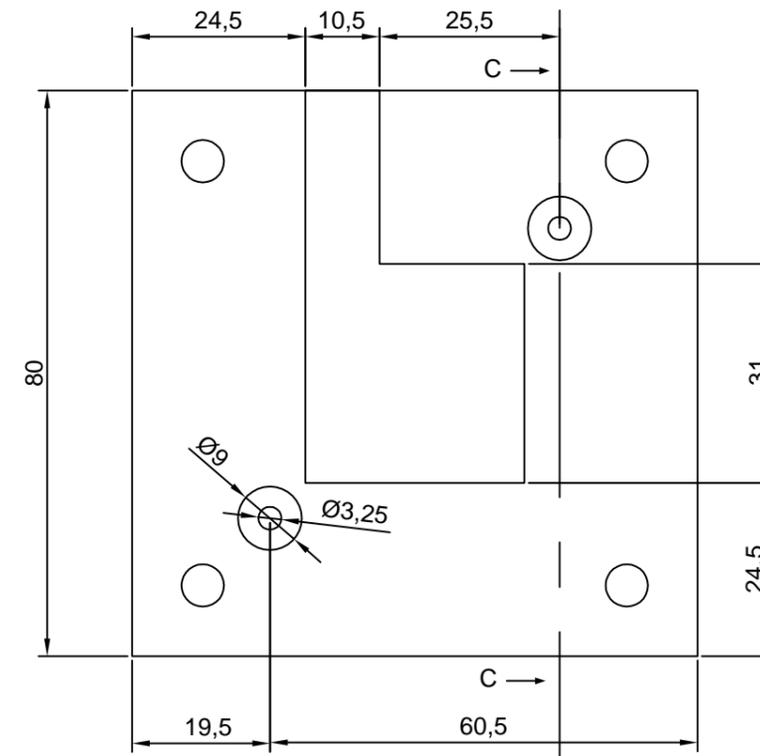
Vistas Isométricas
1:2

 UNIVERSIDAD DE LEÓN 	
ESCUELA SUPERIOR Y TÉCNICA DE INGENIEROS DE MINAS	
GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA	
PROYECTO DE DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE	
PLANO DE	TAPA DELANTERA PARTE EXTERIOR E INTERIOR
ESCALA	1:1
FECHA	JULIO 2016
Fdo.: Judith González Arias	
PLANO N°	
3	

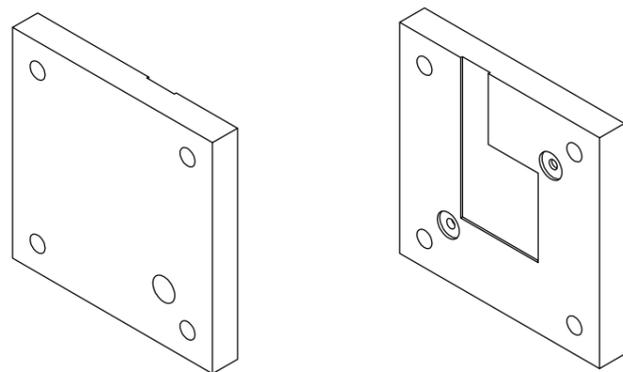
CORTE B-B



CORTE A-A

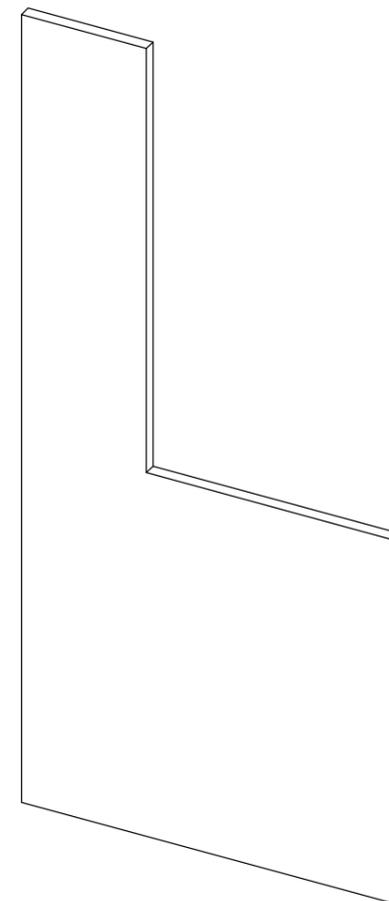
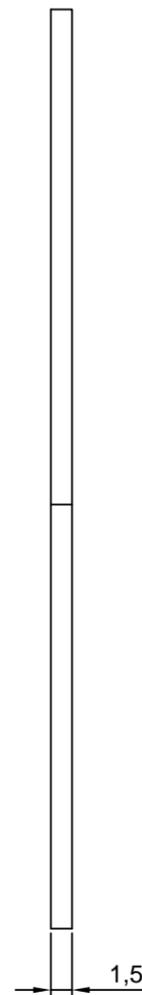
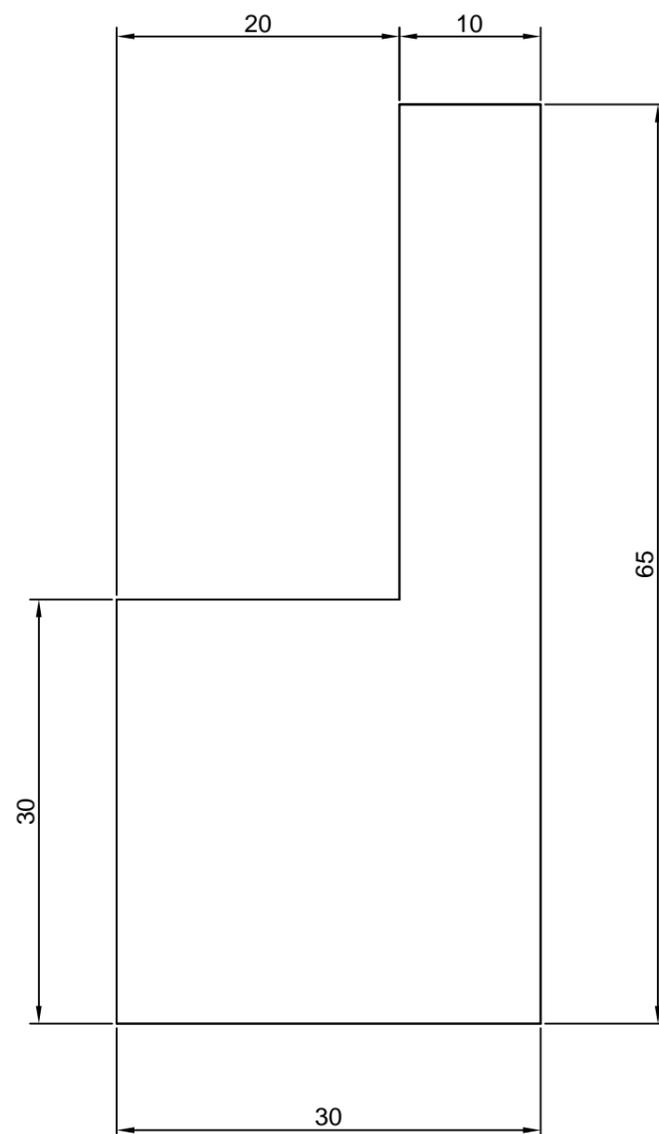


CORTE C-C



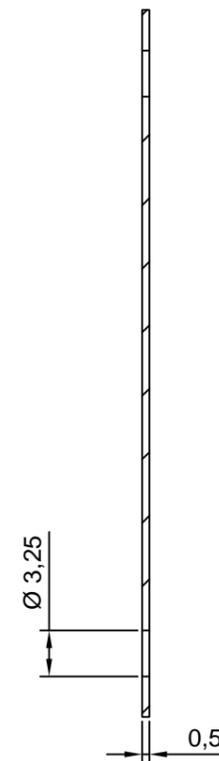
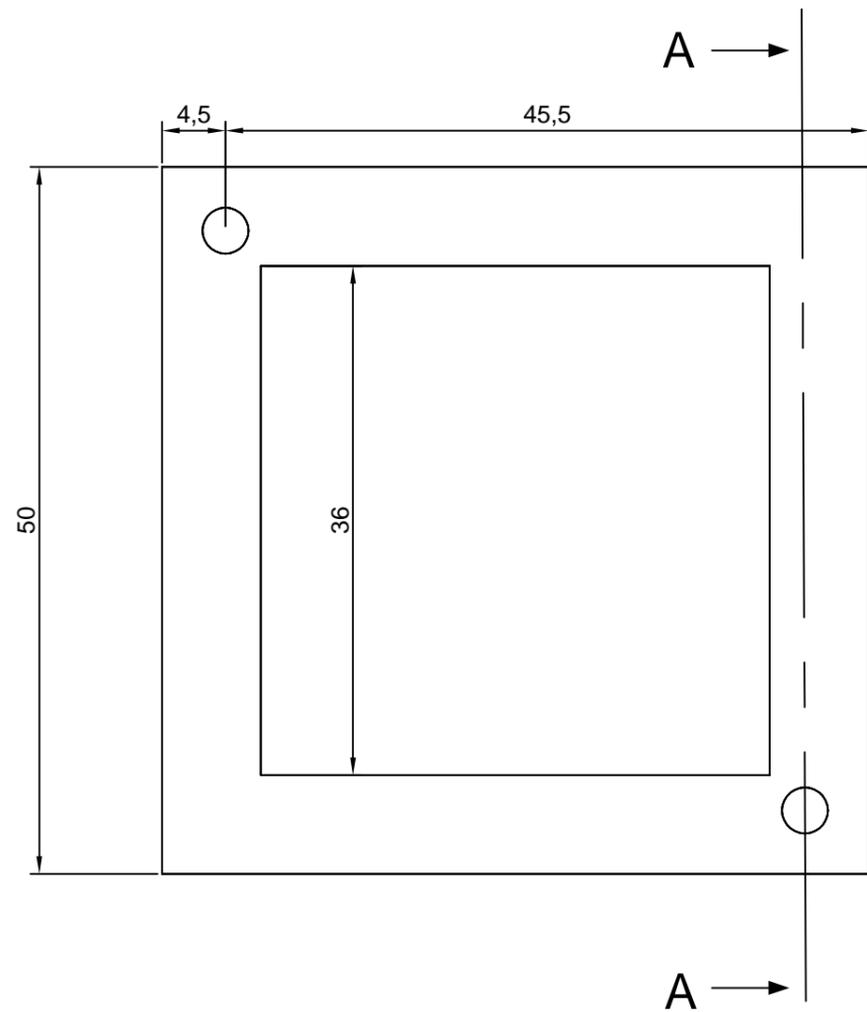
Vistas Isométricas
1:2

 UNIVERSIDAD DE LEÓN ESCUELA SUPERIOR Y TÉCNICA DE INGENIEROS DE MINAS 	
GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA	
PROYECTO DE DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE	
PLANO DE	TAPA TRASERA PARTE EXTERIOR E INTERIOR
ESCALA	1:1
FECHA	JULIO 2016
Fdo.: Judith González Arias	
PLANO Nº	
4	

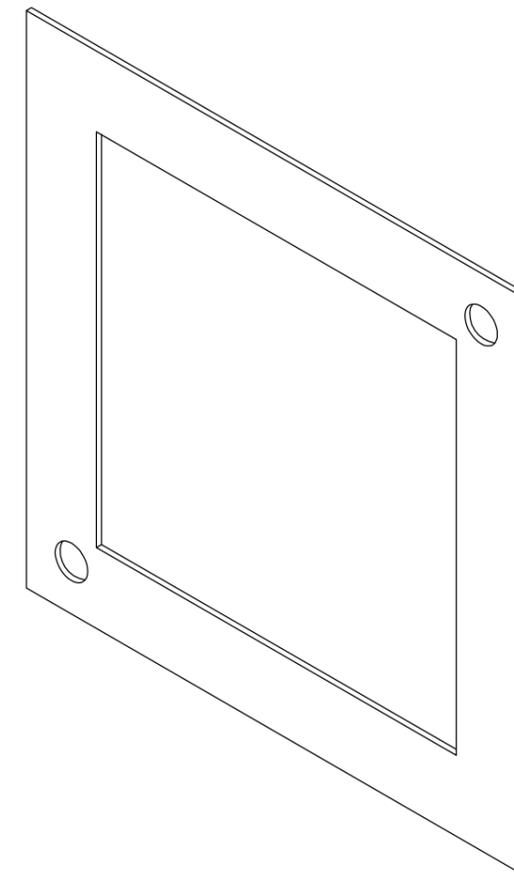


Vista Isométrica

		UNIVERSIDAD DE LEÓN ESCUELA SUPERIOR Y TÉCNICA DE INGENIEROS DE MINAS		
GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA				
PROYECTO DE DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE				
PLANO DE	ELECTRODO			
ESCALA	2:1			PLANO Nº
FECHA	JULIO 2016	Fdo.: Judith González Arias		5

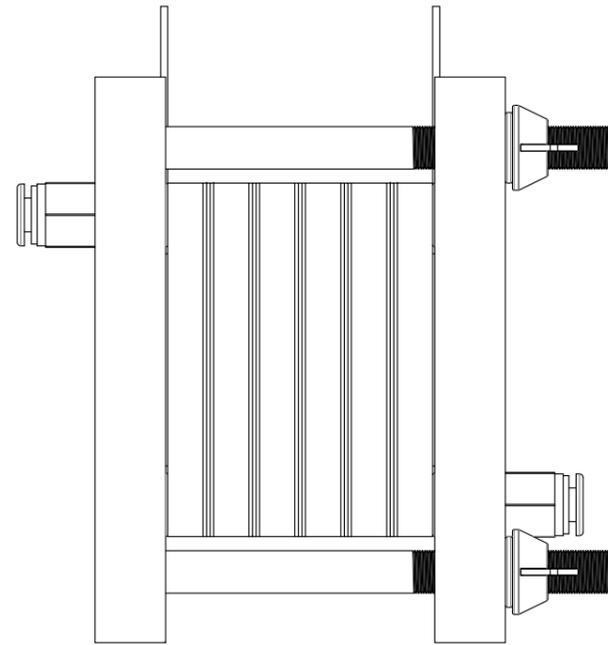
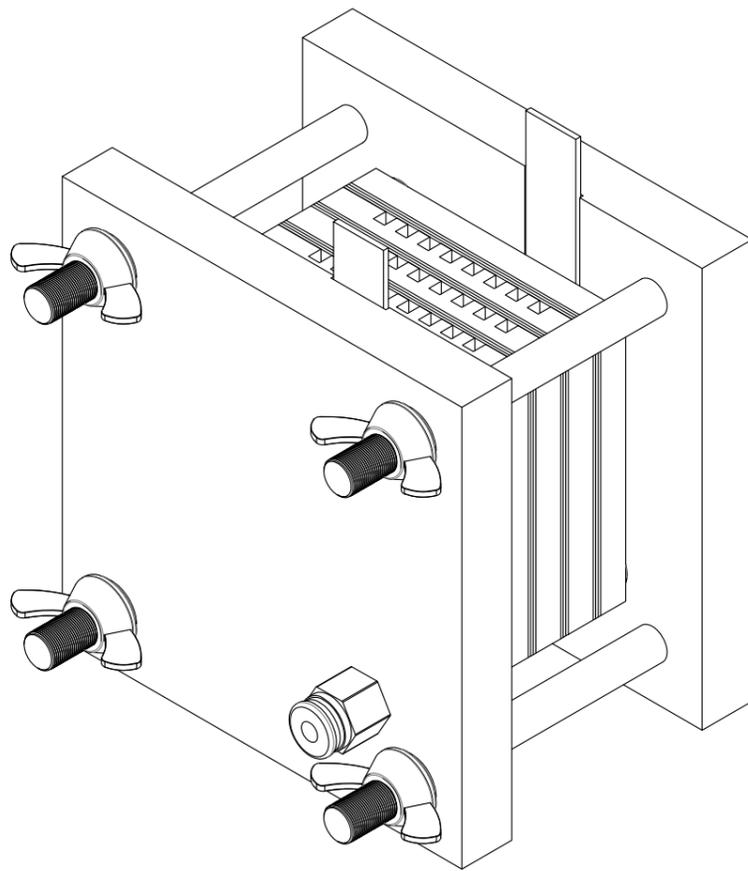


CORTE A-A



Vista Isométrica

		UNIVERSIDAD DE LEÓN ESCUELA SUPERIOR Y TÉCNICA DE INGENIEROS DE MINAS			
GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA					
PROYECTO DE DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE					
PLANO DE	SELLO				
ESCALA	2:1	Fdo.:Judith González Arias			PLANO Nº
FECHA	JULIO 2016				6



		UNIVERSIDAD DE LEÓN ESCUELA SUPERIOR Y TÉCNICA DE INGENIEROS DE MINAS			
GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA					
PROYECTO DE DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE					
PLANO DE	CONJUNTO				
ESCALA	1:1				PLANO Nº
FECHA	JULIO 2016	Fdo.:Judith González Arias			7