

Trabajo de Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías
Industriales

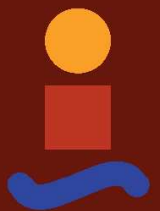
Estado del arte de pila de combustible de alta
temperatura de tipo SOFC

Autor: Carlos Martínez Rodríguez

Tutor: Manuel Felipe Rosas Iglesias

Dep. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Trabajo de Fin de Grado
Ingeniería de Tecnologías Industriales

Estado del arte de pila de combustible de alta temperatura de tipo SOFC

Autor:

Carlos Martínez Rodríguez

Tutor:

Manuel Felipe Rosas Iglesias

Profesor Titular

Dep. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Trabajo de Fin de Grado: Estado del arte de pila de combustible de alta temperatura de tipo SOFC

Autor: Carlos Martínez Rodríguez

Tutor: Manuel Felipe Rosas Iglesias

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis maestros

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres el esfuerzo y sacrificio por otorgarme y facilitarme una enseñanza de calidad y respetando mis decisiones académicas. Al resto de mi familia y mis amigos por apoyarme en todo momento en esta carrera de fondo. A mis compañeros de estudios por ayudarme en la manera de lo posible a la consecución de este grado. A mis profesores y a la Universidad de Sevilla por darme una enseñanza de nivel y accesible para todos.

Carlos Martínez Rodríguez

Estudiante de Grado en Ingeniería de las Tecnologías Industriales

Sevilla, 2016

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo el estudio del estado del arte de las pilas de combustible de alta temperatura de tipo SOFC. Primero se realizará un estudio de las tecnologías de las pilas de combustible así como sus diferentes tipos y diseños y sus campos de aplicación. Tras ello se estudian los materiales más novedosos de los componentes de las SOFCs así como los diseños más innovadores. También, se investigan los combustibles más actuales así como la influencia de ciertos parámetros en este tipo de pila de combustible.

Tras ello se paso a estudiar la situación actual de la tecnología con sus inconvenientes y problemas de comercialización así como su impacto en el medio ambiente. Después, se recogieran ciertos números índices de las pilas de combustible de tipo SOFCs simple y en sistemas híbridos. Por último, se recogen las conclusiones a las que se han llegado en este trabajo.

ABSTRACT

The path towards a more sustainable, clean and efficient environment seeks the development of new technologies that can achieve such needs. Fuel cells take a major part on this movement and solid oxides fuel cells prove to be one of the most efficient electrical conversion devices up to date. In this work, we propose the latests developments on the technology, from materials, novel designs to alternative fuels. Furthermore, we analyze the environmental concerns and economical aspects of the implantation of SOFC cells on today's economy. This paper compiles the necessary knowledge and tools to understand the state of the art of solid oxide fuel cells.

ÍNDICE

Agradecimientos	9
Resumen	11
Abstract	13
Índice	15
Índice de Tablas	17
Índice de Figuras	19
Notación	21
1 Objetivos	23
2 Pilas de Combustible	25
2.1. <i>Introducción a la tecnología del hidrógeno</i>	25
2.2. <i>Descubrimiento de la pila de combustible</i>	27
2.3. <i>Definición, funcionamiento y componentes</i>	28
2.4. <i>Tipos de pila de combustible, distintos electrolitos y temperaturas de operación</i>	29
2.4.1. <i>Pila de combustible alcalina (AFC)</i>	29
2.4.2. <i>Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)</i>	30
2.4.3. <i>Pila de combustible directa de metanol (DMFC)</i>	30
2.4.4. <i>Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)</i>	31
2.4.5. <i>Pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)</i>	32
2.4.6. <i>Pila de combustible de óxidos sólidos</i>	33
2.5. <i>Diferencias de diseño, características de operación y potencia de los tipos</i>	34
2.6. <i>Campos de aplicación de las distintas pilas</i>	36
3 Estado del arte de las pilas de combustibles de sólidos óxidos	37
3.1. <i>Invención y principio de funcionamiento</i>	37
3.1.1. <i>Cátodo</i>	38
3.1.2. <i>Electrolito</i>	39

3.1.3.	<i>Ánodo</i>	40
3.1.4.	<i>Interconexión</i>	40
3.2.	<i>Diseño de la pila SOFC</i>	41
3.2.1.	<i>Diseño plano</i>	42
3.2.2.	<i>Diseño tubular</i>	43
3.2.3.	<i>Diseños alternativos</i>	44
3.4	<i>Combustibles</i>	46
3.5	<i>Influencia de parámetros en SOFC</i>	54
3.6	<i>Suministro de potencia de las pilas de combustible</i>	57
3.7	<i>Ventajas e inconvenientes de las pilas SOFC</i>	58
4	Sistemas y aplicaciones	61
4.1	<i>Modelo de una pila SOFC</i>	61
4.2	<i>Inconvenientes y problemas para la comercialización</i>	66
4.3	<i>Impacto medioambiental</i>	67
4.4	<i>Instalaciones y empresas</i>	69
4.5	<i>Números índice</i>	70
5	Conclusiones	77
	Referencias	79
	Anexo	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Comparación de pilas de combustible	37
Tabla 3-1 Composición de biogás	48
Tabla 3-2 Propiedades de la urea	52
Tabla 4-1 Propiedades de la pila SOFC estudiada	64
Tabla 4-2 Costes materiales de SOFC	70
Tabla 4-3 Coste planta SOFC-CHP	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1 Componentes de una pila SOFC	39
Figura 3-2 SOFC de diseño plano	42
Figura 3-3 SOFC de diseño tubular	43
Figura 3-4 SOFC de diseño monolítico	44
Figura 3-5 SOFC de diseño de tubo plano	46
Figura 3-6 Eficiencia frente a factor de utilización.	49
Figura 3-7 Sistema de tri-reformado	51
Figura 3-8 Eficiencia frente a potencia para distintos factores de utilización	54
Figura 3-9 Efecto de polarización en el voltaje	56
Figura 4-1 Modelo de pila SOFC	61
Figura 4-2 Concentración molar frente a densidad de corriente	65
Figura 4-3 Voltaje de la pila frente a densidad de corriente	66
Figura 4-4 Potencia máxima frente a temperatura de salida	68
Figura 4-5 Eficiencia eléctrica frente a potencia para distintas potencias	71
Figura 4-6 Eficiencias frente a potencia eléctrica	74

NOTACIÓN

ACS	Agua Caliente Sanitaria
AFC	Pila de combustible alcalina
CGO91	Ceria dopada con gadolinio
CE	Circuito Externo
CHP	Ciclo combinado de calor y potencia
CSO	Ceria dopada con samaria
CUTEC	Gasificador de Clausthal Technical Univerisity
DMFC	Pila de combustible directa de metanol
EVD	Deposición de vapor electroquimico
F10	Stack de cuatro células con ánodo de Ni-YSZ, electrolito de 8YSZ y cátodo de LSCF y 80 cm ² de superficie
F20	Stack de cinco células con ánodo de Ni-YSZ, electrolito de 8YSZ y cátodo de LSCF y 360 cm ² de superficie
GDC	Ceria dopada con gaolinio
LSCF	Ferrita de cobalto con lantano y estroncio
LSGM	Galato de lantano dopado con óxido de estroncio y magnesio
LSM	Manganita de lantano dopada con estroncio
MCFC	Pila de combustible de carbonatos fundidos
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico
PEMFC	Pila de combustibe de membrana de intercambio protónico
SSC	Cobaltita de samario dopado estroncio
SOFC	Pila de combustible de sólidos óxidos
S&T	Gasificador de SilvaGas
TPVC	Células fotovoltaicas
TRI	Gasificador de TermoChen

1

OBJETIVOS

En este proyecto se describe el estado actual de la tecnología de pila de combustible de óxido sólido de altas temperaturas. Previamente, se ha realizado una investigación con respecto a otras tecnologías similares para entender sus principios de funcionamiento así como sus propiedades frente a otras. Tras ello, se ha profundizado en estudios recientes para entender la situación actual de la tecnología, así como, nuevos materiales y diseños. También, se ha investigado acerca de combustibles alternativos y sus posibles usos a corto plazo. Por último, se ha querido presentar un modelo real de una pila de combustible SOFC así como una relación de aspectos importantes como el impacto de la tecnología en el medio ambiente, los problemas para su implantación en la sociedad y una relación de costes global.

2

PILAS DE COMBUSTIBLE

2.1. Introducción a la tecnología del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más simple y a la vez el más común del universo. En condiciones normales es incoloro, inodoro, inflamable y no tóxico. Es a su vez el elemento más ligero debido a su carencia de neutrones. Debido a ello, el hidrógeno en estado natural no se encuentra como tal en nuestro planeta, ya que su masa despreciable no puede reternerse y se libera a la atmósfera. Aún así, el hidrógeno aparece en diversos compuestos comunes como el agua y gran parte de los compuestos orgánicos. El hidrógeno puede reaccionar con oxígeno dando como resultado la formación de agua y el desprendimiento de energía, siendo el combustible en esta reacción el hidrógeno.



Comparado con la combustión de otros combustibles fósiles la energía desprendida es mucho menor pero las cantidades de combustible son menores para el hidrógeno. Se ha llegado a establecer que 1 kg de hidrógeno equivale a 2.78 kg de gasolina, 2.8 kg de gasoil y 3 kg de gas natural¹. Sin embargo, como ya comentamos antes el hidrógeno en estado natural es complicado de encontrar y su formación es cara a diferencia de los combustibles fósiles que encontramos en la naturaleza.

¹ EL HIDRÓGENO Y LAS PILAS DE COMBUSTIBLE. (2007), Manuscript, Junta de Castilla y León

La formación de hidrógeno requiere de un proceso común conocido como electrólisis. En la electrólisis se invierte la reacción para, a través de la descomposición del agua, formar hidrógeno y oxígeno. Esta reacción a su vez, necesita una aportación de energía que usualmente se suministra como energía eléctrica. Esta aportación puede venir dada a través de energías renovables o de combustibles fósiles, pero siempre supondrá un gasto añadido.

Existen otras maneras de producir hidrógeno sin necesidad de usar electrólisis como es el método del reformado de vapor con gas natural. Este método consiste en romper las moléculas de gas natural con vapor en presencia de un catalizador. Este método supone un 48% de la formación de hidrógeno global a día de hoy².

La biomasa es otra alternativa para producir hidrógeno, en la que residuos provenientes de plantas de tratamiento de aguas o residuos animales sufren un proceso de digestión anaeróbica a través de microorganismos que descomponen la materia produciendo una mezcla de gases conocida como biogás. Éste está formado principalmente por metano y dióxido de carbono pero también se encuentran trazas de ácido sulfhídrico, amonio e hidrógeno³.

En el mundo se producen cerca de 50 millones de toneladas de hidrógeno de las cuales sólo una mínima parte se aprovechan para la generación de energía. La mayor parte es usada en la producción de amoniaco para fertilizantes, aunque también es usado en grandes cantidades en refinerías, en plantas de producción de metanol y otros productos químicos.

Para aumentar globalmente la generación de energía mediante hidrógeno necesitamos mejorar el almacenamiento de éste. Existen distintos tipos de almacenamiento según el uso que se vaya a dar al hidrógeno. Los principales son los almacenamientos a presión y líquidos, hidruros metálicos y nanotubos de carbono. En el almacenamiento a presión interesa introducir la mayor cantidad posible de hidrógeno y esto se consigue aumentando la presión pero conlleva el uso de materiales resistentes a altas presiones y con ello aumenta el coste de la instalación. El almacenamiento líquido sin embargo, requiere temperaturas muy bajas para mantener el hidrógeno en estado

²Paloma, A. (n.d.). *Energías Renovables para todos*. Manuscript, Iberdrola.

³ Alves, H. et al. (2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. 5225.

líquido ya que su temperatura de fusión es de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ y además, el enfriamiento supone un gasto de energía importante.

Actualmente, se están desarrollando tecnologías prometedoras que permiten mejorar el almacenamiento así como otras prestaciones técnicas. Una de estas tecnologías consiste en el uso de hidruros metálicos, estos compuestos se forman enfriando combinaciones de metales con adiciones de hidrógeno. Este proceso es a su vez reversible. Si aplicamos calor al hidruro metálico liberaremos el hidrógeno y obtendremos el material inicial. Este almacenamiento es estable y seguro y puede operar a temperatura ambiente. Por otra parte, el proceso de reversibilidad es lento a lo que se le añade que son materiales muy pesados y caros y es por esto por lo que todavía se está investigando estas tecnologías.

Otra tecnología prometedora son los nanotubos de carbono que consisten en estructuras de grafito capaces de almacenar grandes cantidades de hidrógeno a temperatura ambiente y son capaces de almacenar el hidrógeno con una mayor eficiencia.

El método más común de transporte de hidrógeno es mediante distribución de tuberías y para grandes distancias se usan barcos o camiones, todos ellos con los métodos de almacenamiento explicados anteriormente siendo el más común el líquido.

2.2. Descubrimiento de la pila de combustible

El concepto fundamental de la pila de combustible fue desarrollado a principios del siglo XIX por Humphry Davy⁴ pero no sería inventado hasta el año 1839 en Londres por un abogado aficionado a la física llamado William Robert Grove que demostraría el principio de funcionamiento de Davy.⁵ El nombre de pila de combustible como tal no le sería atribuido hasta 1889 cuando Charles Langer y Ludwig Mond experimentaron con ellas usando gas de coque. Hasta 1959 y tras largos años de estudio Francis Bacon fue capaz de desarrollar una pila de combustible convencional de 5 kW. Tras esto, la tecnología de hidrógeno se populariza y se desarrollan mayores investigaciones que llevan a la aplicación de estas tecnologías en proyectos de la NASA, en submarinos del ejército de E.E.U.U. y a día de hoy a vehículos eléctricos.

⁴ FuelCellToday - The leading authority on fuel cells. (n.d.). Retrieved March 02, 2016, from <http://www.fuelcelltoday.com/history>

⁵ Pila de combustible: Tipos, usos y propiedades - Ecomotriz.com. (2011). Retrieved March 02, 2016, from <http://www.ecomotriz.com/2011/11/pila-combustible-bateria-alcalina/>

2.3. Definición, funcionamiento y componentes

Una pila de combustible consiste en una batería electroquímica capaz de convertir la energía química en energía eléctrica y que además es capaz de suministrar energía eléctrica siempre que se mantenga constante la introducción de energía química. Sus principales componentes son dos electrodos conductores separados entre sí por un electrolito iónico. El cátodo usa oxígeno como oxidante proveniente del ambiente por lo que no es necesario almacenamiento alguno. En el ánodo se suministra el hidrógeno que se aportara directamente o como producto de un reformado previo. En este electrodo reacciona el hidrógeno para disociarse en dos protones y dos electrones. El electrolito puede ser sólido o líquido y se usa para prevenir el flujo de electrones del cátodo al ánodo y liberándolos por un circuito eléctrico que conecta ambos electrodos. Con esto solo se permite que fluyan los electrones del ánodo al cátodo provocando una corriente eléctrica que alimentara las aplicaciones disponibles. Además, este flujo reaccionara con el oxígeno para dar agua y calor.



Esta reacción general requiere de un catalizador tanto en el cátodo como en el ánodo y cuyos materiales se están estudiando para mejorar la eficiencia de la conversión. El elemento comúnmente usado es platino.

La pila de combustible como tal es un apilamiento de celdas individuales que se separan entre sí mediante dos placas que permiten la distribución de gases de los electrodos. En los laterales de este “stack” de celdas se encuentran dos terminales eléctricos. Esta distribución presenta grandes ventajas como la mejora del rendimiento de conversión respecto a otros sistemas convencionales de conversión, no produce emisión de gases ni contaminación acústica y flexibilidad de operación ya que pueden trabajar en un gran rango de potencias⁶.

Las pilas de combustible se pueden encontrar de distintas potencias o temperaturas de operación pero se clasifican principalmente mediante el tipo de electrolito ya que este determinara las características de la pila así como sus aplicaciones. La clasificación más común es la siguiente:

⁶ EL HIDRÓGENO Y LAS PILAS DE COMBUSTIBLE. (2007). Unpublished manuscript, Junta de Castilla y León

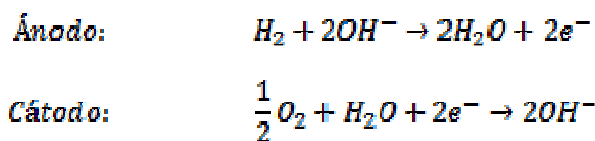
- AFC: Pila de combustible alcalina
- PEMFC: Pila de combustible de membrana de intercambio protónico
- DMFC: Pila de combustible directa de metanol
- PAFC: Pila de combustible de ácidofosfórico
- MCFC: Pila de combustible de carbonatos fundidos
- SOFC: Pila de combustible de óxido sólido

2.4. Tipos de pila de combustible, distintos electrolitos y temperaturas de operación

2.4.1. Pila de combustible alcalina (AFC)

Las AFC emplean principalmente como electrolito hidróxido potásico (KOH) en concentraciones del 30 al 35 % en peso en disolución acuosa⁷. Sus temperaturas de operación rondan los 60 a 100°C. Tienen el inconveniente de que el electrolito reacciona con el CO₂ que podría llegarle a través de impurezas en el O₂ o en el H₂, lo que no permite emplear directamente aire para aportar O₂ ni en el reformado de un combustible para aportar H₂⁸.

Su mayor inconveniente es su limitada tolerancia al CO₂ ya que a una concentración mayor de 50 ppm el CO₂ reacciona con el electrolito obturándolo irreversiblemente. Esto se debe a que el CO₂ forma carbonatos que bloquean la buena conducción del electrolito y los poros de los electrodos mediante la siguiente reacción:⁹



Su mayor uso se encuentra en la industria aeroespacial donde se dispone de hidrógeno y oxígeno puro para su uso y obteniéndose altos valores de rendimiento. Otro ámbito

⁷ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). La pila de combustible. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

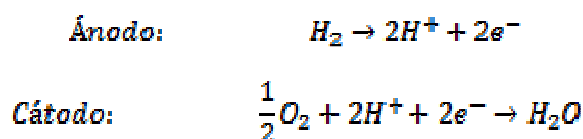
⁸ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). La pila de combustible. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

⁹ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). La pila de combustible. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

donde estas pilas podrían destacar es en sistemas regenerativos donde la electricidad obtenida a través de energías renovables pueda electrolizar el agua y que la pila pueda devolverla electricidad cuando sea requerida. Este caso es extrapolable a todas las pilas de combustible pero en este caso destacan más las ventajas debido a su bajo coste, simplicidad y uso de materiales simples¹⁰.

2.4.2. Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Las pilas del tipo PEMFC utilizan un electrolito formado por red de polímeros unida a grupos funcionales que intercambian cationes y aniones, además incorporan un grupo sulfónico incorporado en su matriz que transporta iones H⁺ mientras que el anión es inmovilizado por la estructura¹¹. Las reacciones que ocurren en esta pila en ánodo y cátodo son:



Este tipo de pilas suelen trabajar a unas temperaturas bajas con un intervalo de operación entre 60 y 130 °C.

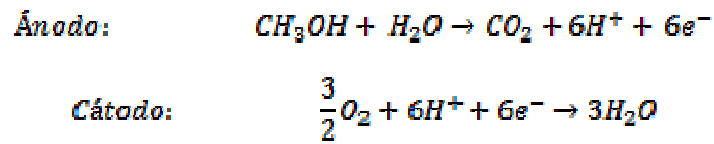
Su uso más común es en la industria del automóvil debido a su simplicidad y compactación. También, se están empezando a utilizar para la generación de electricidad y agua caliente sanitaria en el ámbito residencial. La mayor comerciante de este tipo de pilas es la empresa Ballard Power Systems.

2.4.3. Pila de combustible directa de metanol (DMFC)

¹⁰ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

¹¹ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). *La pila de combustible*. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

Las pilas de tipo DMFC usa metanol líquido como combustible y no hidrógeno como la mayor parte de las pilas de combustible. Estas pilas alcanzan temperaturas no superiores a los 150 °C¹²



Presentan una gran ventaja en que ya existen estaciones de suministro de metanol por lo que su uso en la industria automovilística es interesante en un futuro cercano. Sin embargo estas presentan varios problemas iniciales. El mayor inconveniente es debido a la velocidad a la que las reacciones del combustible en el ánodo son mucho más lentas que con hidrógeno debido a que la oxidación del metanol es a su vez más lenta por lo que se consigue una menor relación potencia tamaño. Otra desventaja se produce debido a que hay un cruce de combustible ya que la membrana a su vez absorbe metanol que se mezcla con el agua y consecuentemente alcanza el cátodo por lo que se reduce el voltaje en circuito abierto¹³.

Estas dos características perjudican gravemente el desarrollo de esta pila aunque recientemente se están desarrollando pilas de este tipo miniaturizadas con posible uso para la sustitución de baterías de móviles, cámaras y demás pequeñas tecnologías, en las que un cartucho de metanol podría alimentar la batería del dispositivo durante más de un mes.¹⁴

2.4.4. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

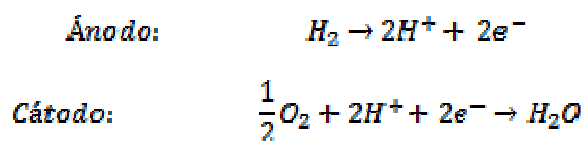
En las pilas del tipo PAFC las reacciones electroquímicas se dan lugar en un catalizador de platino o aleaciones de este. El electrolito es ácido fosfórico de gran pureza que conduce los protones. El uso de ácido como vía de transporte de protones permite que no aparezca reacciones con CO₂ debido a que los ácidos no pueden

¹² Hacquard, A. Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance. Retrieved from <https://www.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-051205-151955/unrestricted/A.Hacquard.pdf>

¹³ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

¹⁴ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). *La pila de combustible*. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

reaccionar con ellos y por tanto se podrán usar combustibles con hasta un 30 % de CO₂. Se rigen por las siguientes ecuaciones:

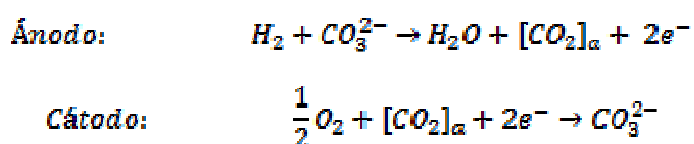


Su temperatura de operación va desde los 150 °C hasta los 220 °C por lo que se pueden usar en sistemas de cogeneración así como de absorción de frío. Sus temperaturas se deben a que a partir de los 150 °C la volatilidad del ácido fosfórico es muy baja. Este tipo de pilas alcanzan un rendimiento global cercano al 85% por lo que es interesante su uso para la generación de energía eléctrica. Además, puede usarse el metano obtenido de las plantas de tratamiento de aguas residuales y con esto eliminarse la carga de contaminación a la atmósfera que suponen los tratamientos de residuos.

La mayor parte de estas pilas en el ámbito comercial son capaces de dar potencias bajas de hasta 200 kW aunque ya hay algunas plantas que llegan a 5 MW como la que es usada en Tokyo Electric Power.

2.4.5. Pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

Las pilas del tipo MCFC utilizan un electrolito fundido que es mezcla de carbonatos de metales alcalinos, suele ser mezcla de litio y potasio contenido en una matriz de LiAlO₂. La conducción es promovida por los carbonatos CO₃²⁻ que se consumen en el ánodo. La reacción resultante viene dada por las siguientes ecuaciones:



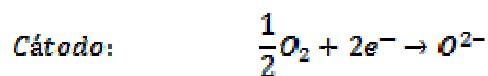
Donde, a es el porcentaje molar de sales de carbonato alcalinas¹⁵.

Suelen operar a temperaturas relativamente altas en un rango de 600-700 °C para que los carbonatos formen una sal capaz de realizar la conducción y además no necesitan de catalizadores de metales nobles y se usan de níquel simple eliminándose costes materiales. Aunque por el contrario se precisa de una gran estabilidad de los componentes para evitar la corrosión en la medida de lo posible. La eficiencia de estas pilas se encuentra entorno al 50 – 55%¹⁶.

2.4.6. Pila de combustible de óxidos sólidos

Las pilas del tipo SOFC son las pilas de combustible en las que profundizaremos en este proyecto y básicamente son un tipo de pila sólida que usa como electrolito un material cerámico, como son los óxidos sólidos capaces de conducir carga transportando iones de oxígeno por una red cristalina. Este proceso ocurre a temperaturas elevadas en un rango de 800 a 1000°C. Consta solo de dos fases una gaseosa y otra sólida y no requieren de metales preciosos como catalizador. Su combustible principal es el hidrógeno o el dióxido de carbono.

Las reacciones químicas que dan lugar en esta pila son:



Los iones negativos de O^{2-} se transfieren del cátodo por el electrolito hasta el ánodo, formándose agua en el ánodo. Su electrolito suele ser de zirconio dopado con un pequeño porcentaje de óxido de itrio (Y_2O_3). Las temperaturas son tal elevadas debido a que a estas temperaturas el electrolito es capaz de conducir iones de oxígeno.

¹⁵ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). *La pila de combustible*. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

¹⁶ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). *La pila de combustible*. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

2.5. Diferencias de diseño, características de operación y potencia de los tipos

Como ya hemos visto anteriormente las pilas de combustible se distinguen principalmente por su electrolito pero hay más características que las diferencian. Como combustible la mayor parte de los tipos se alimentan de hidrógeno con cantidades de CO variables excepto por las pilas DMFC que pueden alimentarse de metanol y las de PAFC que se alimentan de la eliminación del azufre de los gases de alimentación. Las temperaturas de operación de las pilas suele variar dentro de sus rangos ya mencionados pero como valores más comunes se encuentran los 190 °C para pilas de tipo PAFC y de 650°C para las pilas de tipo MCFC.

Como podemos apreciar en la tabla 2-1 las densidades de potencia en kW/m² más elevadas se encuentran en las pilas del tipo PEMFC con un valor de 20 kW/m² y en las pilas del tipo PAFC que pueden alcanzar desde los 0.8 hasta los 9.2 kW/m². En cuanto a la eficiencia eléctrica la pila de combustible con la mayor eficiencia es la del tipo MCFC que alcanza el 55% de eficiencia. Estas son seguidas por las pilas del tipo PAFC y SOFC, que pueden alcanzar el 50%.

En esta tabla 2-1 también podemos apreciar, que el tiempo de vida es similar en las pilas ha excepción de las pilas PAFC con un mayor tiempo de vida, hasta 40000 h, y para pilas DMFC con un tiempo de vida mucho menor, hasta 1000 h.

	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Combustible	H ₂	Metanol	H ₂ puro	H ₂ reformado	H ₂ y CO ₂ y combustibles reformados	H ₂ y CO ₂ y combustibles reformados
Temperatura operación	50-130	25-145	50-250	180-200	650	700-1000
Ión conductor	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Eficiencia (%)	45-55	30-35	45-55	40-50	50-55	50-55
Densidad de potencia (kW/m ²)	7-20	2	1.1-8	0.8-9.2	1.2	2.5-12
Elementos perjudiciales	CO>10ppm	CO y COH	CO ₂	CO y H ₂ S	H ₂ S> 1 ppm	H ₂ S> 0.5 ppm
Tiempo de vida (h)	10000	1000	10000	40000	10000	10000

Tabla 2-1 Comparación de pilas de combustible. (Srinivasan,S. *Fuel cells from fundamentals to applications*)

2.6. Campos de aplicación de las distintas pilas

Se encuentran tres grandes campos de aplicación para las pilas de combustible: las pilas de tipo AFC se usan principalmente en proyectos espaciales de la NASA, las de tipo PEMFC y DMFC se usan principalmente en el sector de transporte mientras que las restantes pilas suelen usarse para la cogeneración. Estas dos pilas además se están empezando a usar en aplicaciones portátiles para pequeños dispositivos para suministrar mayor vida a la batería de estos aparatos electrónicos. Estas pilas de combustible pueden usar cartuchos desechables o recargables de combustible evitando así el uso de red eléctrica para la carga de los dispositivos. Las pilas de tipo PEMFC son las más comunes para el transporte terrestre aplicándose en autobuses o vehículos ligeros.

Las pilas de tipo PAFC se usan en sistemas de cogeneración en unidades de hasta 400 kW de la empresa Pure Cell. Esta empresa también tiene un modelo de PAFC con CHP capaz de dar 200 kW para potencia, 88 kW para calefacción y 132 para ACS. Las de tipo MCFC y SOFC pueden alcanzar potencias superiores a 1MW. Ambas pilas tienen rendimientos elevados pero las pilas MCFC tienen un tiempo de vida menor debido a su electrolito corrosivo. Además, las de tipo SOFC se pueden encontrar para la generación de electricidad directa, para agua caliente sanitaria y para energía térmica de calefacción.

La situación actual de estas pilas es muy variable. Se pueden encontrar algunas totalmente desarrolladas y en fase comercial como son las pilas AFC, PEMFC y PAFC. Todavía encontramos algunas pilas en fase de desarrollo como son las DMFC, MCFC y SOFC y se espera su desarrollo comercial en los próximos años.

3

ESTADO DEL ARTE DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLES DE SÓLIDOS ÓXIDOS

3.1. Invención y principio de funcionamiento

Las pilas de combustibles de sólidos óxidos (SOFC) son los dispositivos más eficientes en la actualidad para la conversión de combustibles químicos directamente en potencia eléctrica¹⁷. Tras los descubrimientos de Davy y Nerst no es hasta el año 1916 cuando Baur y Treadwell realizaron la primera patente para pilas de combustible con óxidos metálicos en los electrodos con sales fundidas¹⁸. No será hasta 1986 cuando se construya el primer generador SOFC con una potencia de 5 kW gracias a la invención del proceso de fabricación de la deposición de vapor electroquímico (EVD)¹⁹.

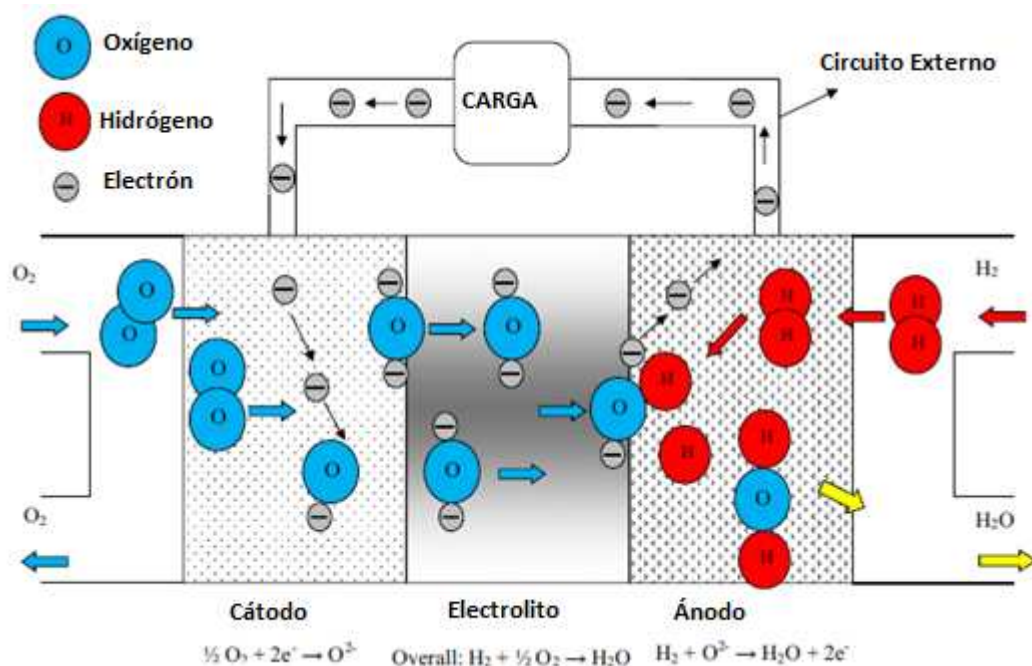


Figura 3-1 Componentes de una pila SOFC. (Timurkutluk, B. *A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells*)

¹⁷ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

¹⁸ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

¹⁹ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

Los componentes principales de la pila de combustible de sólidos óxidos son el cátodo, el electrolito, el ánodo y la interconexión.

3.1.1. Cátodo

El cátodo es normalmente una estructura porosa que debe permitir que el aire fluya a gran velocidad y esto se puede conseguir con semiconductores de tipo p. Los materiales usados deben de tener altas conductividades eléctricas, alta actividad catalítica para la reducción de oxígeno y compatibilidad con el resto de componentes de la pila²⁰. En la actualidad es común encontrar cátodos formados por manganita de lantano dopada con estroncio (LSM) cuya fórmula es $(\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})\text{MnO}_3$. En el LSM cuando los iones de La^{3+} se reemplazan por los iones de Sr^{2+} , se forma un hueco eléctrico en la zona del Mn^{3+} para mantener la electroneutralidad y con ello mejorar la conductividad eléctrica²¹.

El principal problema recae en que el LSM reacciona con YSZ formando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a altas temperaturas. En este aspecto, investigadores de Japón han intentando contrarrestar esta reacción mientras que en Europa y E.E.U.U. se ha optado por estudiar nuevos materiales²². La solución actual a la que han llegado los investigadores japoneses recae en el uso de cátodos de materiales compuestos en contacto con el electrolito de YSZ, donde se mezcla LSM e YSZ pulverizados y se añaden como una capa al electrolito para así minimizar las interacciones entre cátodo y electrolito²³.

Existen materiales como la ferrita de lantano con estroncio (LaFeO_3) que exhiben conductividad mixta iónica y electrónica que permiten trabajar a temperaturas más bajas cuando crece la polarización del cátodo²⁴. Sin embargo, este material puede reaccionar con la interconexión, provocando el envenenamiento por cromo del

²⁰ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

²¹ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

²² Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

²³ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

²⁴ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

cátodo²⁵.

3.1.2. Electrolito

Para que un material sea considerado para usarse como electrolito debe cumplir las siguientes características:

- Ambiente estable para oxidación y reducción.
- Alta conductividad iónica
- Baja conductividad electrónica
- Capacidad para construirse en capas finas
- Correcto sellado para prevenir el escape de gases

El electrolito suele ser zirconio dopado a un 8-10 % de itrio conocido como YSZ y es el electrolito más efectivo a día de hoy así como el más usado. El zirconio es muy estable tanto en oxidación como reducción. El transporte de iones de O^{2-} ocurre cuando los iones de Zr^{4+} se reemplazan por iones de Y^{3+} , por lo que aparecen vacancias que son rellenadas por los iones de O^{2-} . Su conductividad iónica varía dependiendo de la temperatura de operación yendo desde los 0.02 a 0.1 $S\cdot cm^{-1}$ ²⁶.

Las ventajas de YSZ frente a otros materiales como pueden ser CeO_2 o BiO_3 se encuentra en que son menos estables con bajos niveles de oxígeno a presiones parciales lo que resulta en un incremento en la conductividad electrónica creándose así corrientes eléctricas internas. Todo ello lleva a la disminución del potencial de la celda.

Los materiales con base de $BaCeO_3$ son considerados como prometedores para su uso como electrolitos en SOFC debido a su alta conductividad iónica y protónica aunque, su baja estabilidad termodinámica restringe su uso. Para mejorar su estabilidad existen tres métodos principales que son el co-dopado, el dopado con elementos no metálicos o la creación de materiales compuestos²⁷. Actualmente, se está investigando el uso de

²⁵ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

²⁶ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

²⁷ Medvedev, A., & Demin, A. (n.d.). Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Progress in Materials Science*.

compuestos con perovskitas en el electrodo siendo el más prometedor el LaGaO_3 dopado con Sr y Mg, pero existen otros como el $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ dopado con Ce o La o el $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ²⁸.

3.1.3. Ánodo

El ánodo esencialmente debe cumplir los mismos requisitos que el cátodo y además ser refractario, ya que hay que tener que soportar altas temperaturas durante largos periodos de tiempo. Otra característica que ha de cumplir es la estabilidad física y química con las variaciones de presión que se producen en el equilibrio entre el gas de combustible y los productos de oxidación²⁹.

El ánodo suele ser un material de tipo cermet hecho de níquel con un esqueleto de YSZ. Suele tener una porosidad entre 20 y 40 % para que no ocurra mezcla de gases de reactivos y productos. Se le suele añadir un material de ceria para conseguir una mayor tolerancia al cambio de gases de combustible. No se suele investigar demasiado en nuevos materiales para el ánodo ya que el YSZ cumple con la mayor parte de las características necesarias.

3.1.4. Interconexión

La interconexión sirve para conectar las células entre si y para el sellado hermético de estas. Por tanto, la interconexión debe de ser compatible con los componentes de las pilas así como estable con los gases producidos. Otras propiedades que deben cumplir son³⁰:

- Conductividad iónica alta y electrónica baja
- Estabilidad química con el combustible y el aire

²⁸ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

²⁹ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

³⁰ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

- Resistencia mecánica elevada
- Gran conductividad térmica

Para la interconexión entre pilas se han desarrollado muchos materiales, algunos de estos son aleaciones que contienen cromo pero se ha demostrado que acorta la vida del cátodo debido a que el cromo se puede evaporar y depositar en este. Otros materiales metálicos suelen ser muy caros debido a que deben de soportar las condiciones de operación por lo que es muy importante conseguir disminuir estas temperaturas para así poder usar materiales más baratos. Se suelen usar óxidos cerámicos de tipo perovskita para altas temperaturas y aleaciones metálicas para bajas e intermedias temperaturas. La cromita de lantano ha sido testada durante periodos de hasta 69000 h a 900-1000°C en Siemens Westinghouse³¹.

En la actualidad, se está investigando el revestimiento con laser para la interconexión. Este mecanismo consiste en un laser de CO₂ que derrite un vidrio de composición SiO₂-BaO-MgO con adiciones de B₂O₃³². Esta nueva conexión supone una mejora de la resistencia al stress térmico, una buena adhesión a los otros componentes y una reducción del tiempo y del coste del proceso de interconexión³³. En el estudio no se ha investigado la capacidad de sellar el sistema para evitar el escape de gases y sería interesante su estudio para poder implantar esta tecnología en un futuro cercano.

3.2. Diseño de la pila SOFC

El atractivo principal de las pilas de tipo SOFC radica en su estado sólido, su potencial para reformar combustibles gaseosos y sus altas temperaturas de operación que permiten aprovechar el calor sobrante en sistemas de generación de energía³⁴. Existen dos tipos básicos que son las pilas planas y las tubulares.

³¹ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

³² Rodríguez-López, S., Comesaña, R., Val, J. D., Durán, A., Justo, V., Serbena, F., & Pascual, M. (2015). Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4475-4484.

³³ Rodríguez-López, S., Comesaña, R., Val, J. D., Durán, A., Justo, V., Serbena, F., & Pascual, M. (2015). Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4475-4484.

³⁴ Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). *La pila de combustible*. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

3.2.1. Diseño plano

Las pilas planas son similares a las anteriores pilas mencionadas en cuanto a que siguen un sistema de apilamiento. Sin embargo, el apilamiento presenta un gran problema en este tipo de pilas debido a la dificultad de asegurar un cierre que prevenga la salida de los gases. Para arreglarlo se usan unos cristales con temperaturas de transición cercanas a las temperaturas de operación para que cuando se caliente la celda se ablande y selle la totalidad de la celda. Aun así, este sistema provoca que la sílice de los cristales migre hacia el ánodo causando una degradación de la célula³⁵.

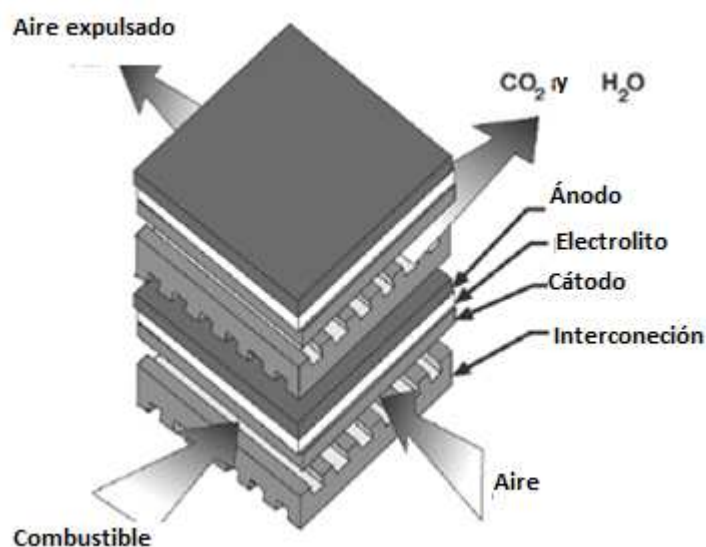


Figura 3-1 SOFC de diseño plano (Singhal, S. *Solid oxide fuel cell: An overview*)

El diseño plano posee ciertas ventajas como una disminución en las pérdidas óhmicas respecto de las tubulares. Esto a su vez influye en que la actuación del conjunto de pilas mejore así como un incremento en la densidad de potencia. Además, este sistema posee la gran ventaja de que su diseño hace que los costes de los métodos de fabricación sean menores.

³⁵ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

3.2.2. Diseño tubular

La pila SOFC de tipo tubular tiene una disposición en tubo en la que se distinguen varias capas. Primero el flujo de aire entra por el interior del tubo, que a su vez está en contacto con el cátodo que es la cara interior del tubo. Seguidamente está el electrolito y luego el ánodo en la cara exterior del tubo. El combustible fluye por el exterior estando en contacto con el ánodo en todo momento. Para conectar los tubos entre sí se usa una interconexión usándose níquel en la mayoría de los casos.

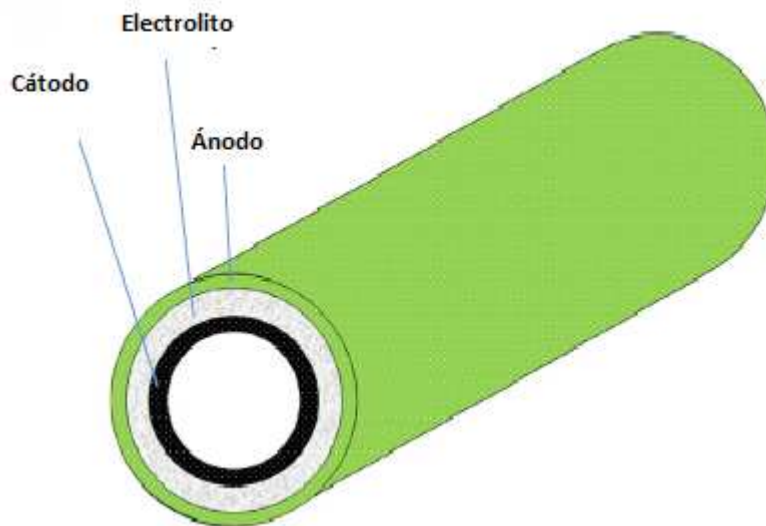


Figura 3-2 SOFC de diseño tubular. (Timurkutluk, B. *A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells*)

Sin embargo, esta pila presenta graves problemas de diseño como son la baja densidad de potencia y los altos costes de fabricación. Estos últimos se deben a que el electrolito requiere de un método de deposición de electrodos mediante un vapor electroquímico que requiere de unas condiciones complejas además de un entorno de vacío. Por otra parte, se eliminan los problemas de sellado presentados en la disposición plana. Si las pilas tienen un diámetro entre 3-5 mm se consideran como micro tubulares cuyas ventajas son una alta densidad de potencia y resistencia térmica³⁶.

³⁶ Timurkutluk, B. (n.d.). *A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews.*

3.2.3. Diseños alternativos

Estos diseños convencionales no son aconsejables para aplicaciones móviles donde los tiempos de arranque son rápidos y la superficie está limitada, por lo que los investigadores estudian nuevos diseños³⁷. En la actualidad existen unas pilas conocidas como monolíticas que usan materiales y configuración similares a los de la pila plana pero este nuevo diseño es más compacto. En él encontramos todos los componentes en disposiciones triangulares continuadas previo a su calcinación. Una vez completado ese proceso se juntan formando una estructura similar a la de un panel de abejas, como podemos apreciar en la Figura 3-4. Sus paredes son finas pero resistentes, reduciendo así las pérdidas de voltaje. Los materiales más comunes son LSGM para el electrolito, que además trabaja como estructura de soporte, LSM o $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) para el cátodo, NiO-GDC para el ánodo y plata como interconexión³⁸.

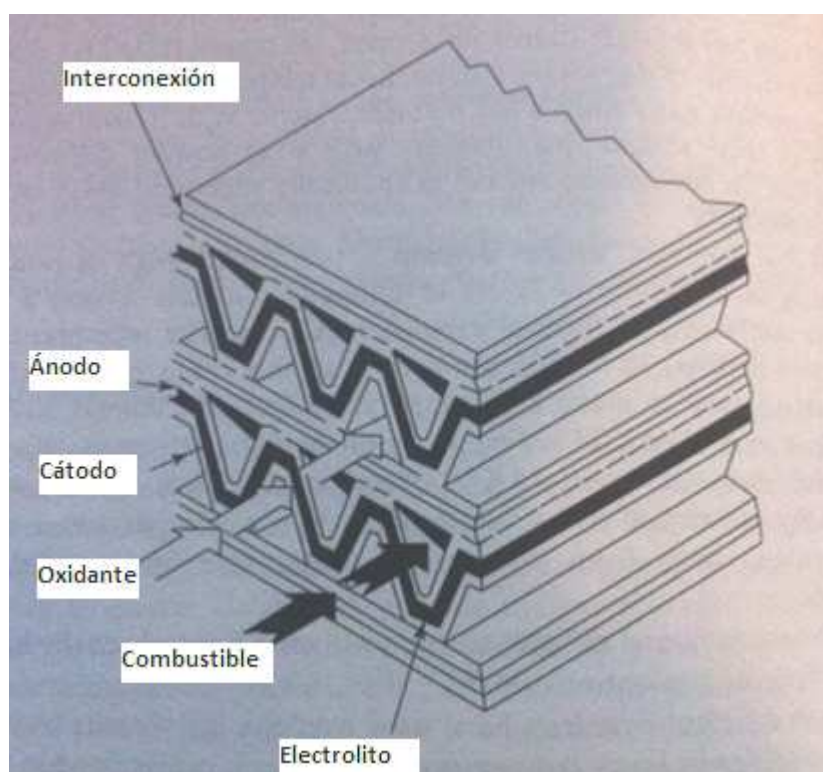


Figura 3-3 SOFC de diseño monolítico. (Singhal, S. *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*.)

³⁷ Timurkutluk, B. (n.d.). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

³⁸ Timurkutluk, B. (n.d.). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

Existen otras muchas variedades en desarrollo como las pilas de tipo SOFC de una sola cámara consisten en pilas donde el combustible y el aire entran a la vez. La reacción se consigue a través de catalizadores selectivos que solo reaccionan con el combustible en el electrodo negativo oxidándolo y con el aire en el electrodo positivo reduciéndolo. Con esto simplificamos el diseño al usar solo una entrada. En detrimento, disminuye la eficiencia de utilización del combustible, debido al incremento de reacciones no deseadas. Una pila de este tipo fue descrita en 2006 en la que se usaba como electrolito ceria dopada con samario (CSO), con un cátodo hecho de una mezcla de perovskita y un ánodo de cermet con níquel y CSO³⁹. Esta pila presentaba una voltaje en circuito abierto de 0.71 V y una máxima potencia de 0.76 W/cm².

Otro diseño en desarrollo es la pila SOFC coniforme en la que conos individuales se juntan para formar una estructura compacta aunque, de elaboración compleja⁴⁰. Su funcionamiento consiste en suministrar el combustible al ánodo colocado en la cara interior del tubo y unido al electrolito que hace de soporte mientras que el cátodo se coloca en la cara exterior del cono. Los materiales usados en esta disposición son similares a los diseños convencionales.

Las pilas de tubo plano desarrollados por Siemens Westinghouse consiguen mejorar la densidad de potencia del diseño tubular mediante la reducción de las pérdidas internas óhmicas. Las células se construyen mediante la extrusión del ánodo, que actúa como soporte, con muchos canales. El combustible pasa por estos canales y el oxidante fluye por un medio conductivo poroso que se encuentra entre las unidades de las células, como se puede ver en la Figura 3-5. Los materiales usados en este diseño son el NiO/8YSZ como estructura de la pila y para el ánodo, una estructura de tres fases compuestas por LSM, LSM/YSZ y LSCF para el cátodo y como interconector se encuentran materiales compuestos con plata o La_{0.75}Ca_{0.27}CrO₃⁴¹.

³⁹ Bagot'skiĭ, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

⁴⁰ Timurkutluk, B. (n.d.). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

⁴¹ Timurkutluk, B. (n.d.). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

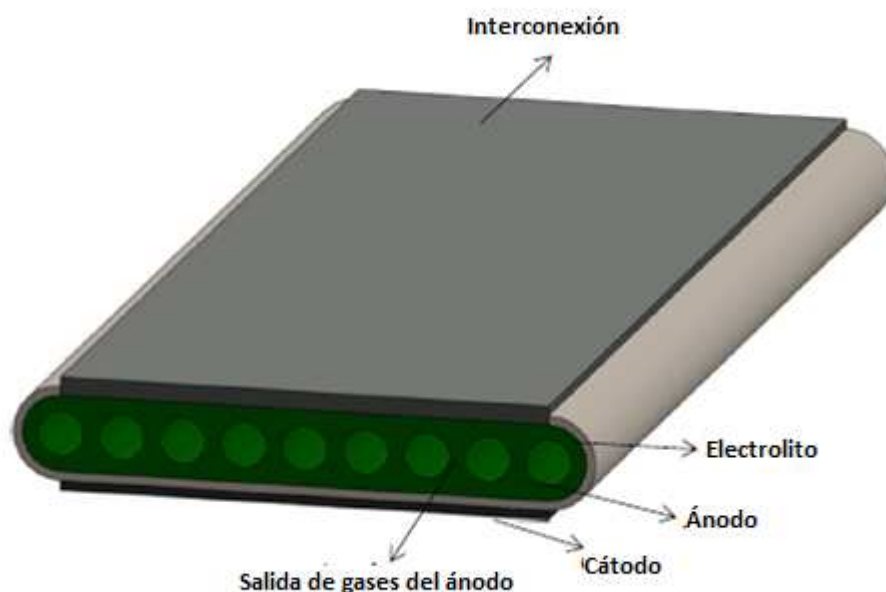


Figura 3-4 SOFC de diseño de tubo plano. (Timurkutluk, B. *A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells*)

3.4 Combustibles

Toda pila de tipo SOFC usa como combustible hidrógeno y monóxido de carbono, pero éstas se diferencian del resto en que pueden usar combustibles naturales tras convertirlos en otras sustancias con base de hidrógeno que posean mayor facilidad de oxidación.

Debido a sus altas temperaturas de operación estas pilas pueden aprovechar el calor liberado para la conversión del combustible, esto se conoce como reformado interno y existen dos maneras de usarse. La directa en la que el reformado ocurre en los electrodos o la indirecta que ocurre en una unidad externa dentro de la pila. El reformado directo disminuye la cantidad de vapor a usar pero, presenta dos graves inconvenientes como son la formación de coque en el catalizador o el envenenamiento del catalizador por sustancias que contengan sulfuros provenientes del combustible.

La formación de coque afecta al catalizador en que se depositan partículas de carbono en la superficie de níquel desactivándolo. El mecanismo por el cual aparece este

problema consiste en que la fuente de carbono se adsorbe en la superficie penetrándola para más tarde evaporarse y formar depósitos fibrosos. Este mecanismo es una corrosión seca que se puede prevenir añadiendo una corriente de vapor suplementaria⁴². Una medida alternativa sería usar materiales que no contuviesen níquel pero pudiesen aportar las mismas características que este.

El problema de los sulfuros se encuentra en que la mayor parte de los combustibles contienen un porcentaje de esta sustancia. Los biocombustibles o el syngas contienen grandes concentraciones de estos hasta 300 ppm. A altas temperaturas el envenenamiento puede ser reversible, pero no a bajas temperaturas, donde tiene efectos permanentes y ha de cambiarse el catalizador. Por ello, se usa una unidad de desulfurización. Existen electrodos basados en sulfitos que son inmunes a compuestos con sulfuros pero su actividad catalítica y como consecuencia la oxidación de hidrógeno disminuye considerablemente⁴³.

Las ventajas asociadas al reformado directo se ven contrarestandas por la formación de carbono por lo que se estudian tanto la disminución de temperaturas para evitar esta deposición y la adición de aditivos que puedan contrarestar esta formación. Nuevos estudios demuestran que para evitar la formación de carbono conviene usar ánodos de NiO/CGO91 en vez de los actuales de NiO/YSZ cuando las temperaturas de operación son de 600°C ya que mejora la conversión de combustible y la eficiencia del reformado⁴⁴. También, se comprobó que el aditivo más conveniente para evitar la formación de carburos es el Rh debido a su alta actividad de oxidación que puede romper enlaces de C-H y mejorar la conversión de combustible⁴⁵. Al romper los enlaces conseguimos mejorar la reacción de “water-gas shift” por la que se consigue aumentar la formación de dióxido de carbono y evitar la deposición de carbonos en la superficie del ánodo.

En general, la mezcla reacciona según la siguiente expresión genérica:



⁴² Bagot'skiĭ, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

⁴³ Bagot'skiĭ, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

⁴⁴ Park, K., Lee, S., Bae, G., & Bae, J. (2015). Performance analysis of Cu, Sn and Rh impregnated NiO/CGO91 anode for butane internal reforming SOFC at intermediate temperature. *Renewable Energy*, 83, 483-490.

⁴⁵ Park, K., Lee, S., Bae, G., & Bae, J. (2015). Performance analysis of Cu, Sn and Rh impregnated NiO/CGO91 anode for butane internal reforming SOFC at intermediate temperature. *Renewable Energy*, 83, 483-490.

Los biocombustibles se pueden producir a través de la biomasa y se componen principalmente de hidrógeno, carbono y oxígeno como podemos apreciar en la tabla 3-1⁴⁶. Son compuestos con bajo punto de combustión debido a su alto contenido en dióxido de carbono, razón por la cual no se usan en motores de gas pero que no presenta inconveniente en las pilas de SOFC capaces de tolerar altas concentraciones de CO₂.

El uso de biogás como combustible es complejo debido a que su composición varía con el tiempo y con el gasificador usado para producirlo pero no requiere de vapor u oxígeno para funcionar. Los componentes principales son el metano y el dióxido de carbono pero además aparecen trazas de otras sustancias como ácido sulfhídrico (H₂S), amonio (NH₃), Hidrógeno (H₂) y más sustancias. La siguiente tabla muestra composiciones típicas⁴⁷.

Composite	Percentage
CH ₄	55–70 (vol%)
CO ₂	30–45 (vol%)
H ₂ S	500–4000 (ppm)
NH ₃	100–800 (ppm)
H ₂	<1 (vol%)
N ₂	<1 (vol%)
O ₂	<1 (vol%)
H ₂ O	<1 (vol%)

Tabla 3-1 Composición biogás. (Alves,H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells)

La concentración del biogás obtenido a través de la biomasa depende principalmente del sistema de gasificación de biomasa estudiado. Un estudio valoró los productos obtenidos de gasificadores de cama de lecho fluidizado de TermoChen (TRI), de Clausthal Technical University (CUTEC) y SilvaGas (S&T). Se comprobó que las eficiencias de energía y exergía tenían valores muy elevados, 0.85 y 0.91 respectivamente, para los tres productos⁴⁸.

⁴⁶ Bagot'skii, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

⁴⁷ Alves, H. et al. (2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

⁴⁸ Ozcan, H. (n.d.). Performance evaluation of an SOFC based trigeneration system using various gaseous fuels from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.

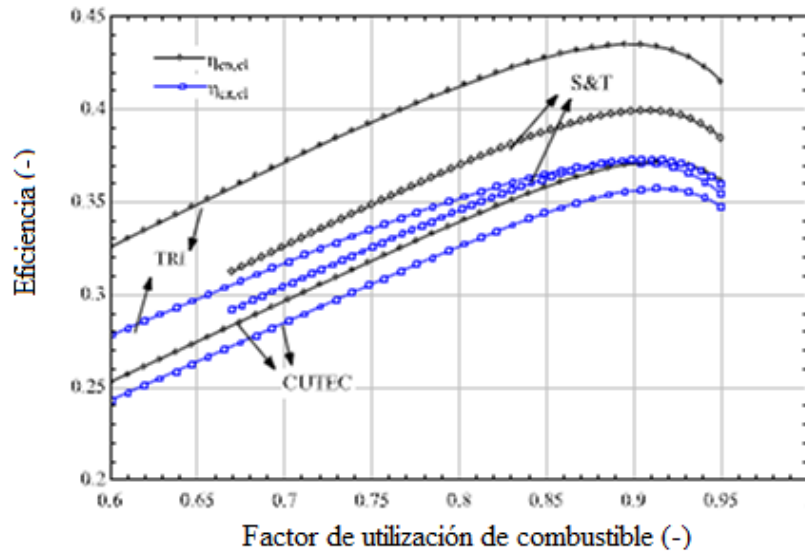


Figura 3-6 Eficiencia frente a factor de utilización. (Ozcan, H. Performance evaluation of an SOFC based trigeneration system using various gaseous fuels from biomass gasification)

Sin embargo, como se puede apreciar en la figura 3-1 el gasificador con mejor rendimiento es el gasificador TRI debido a que el rendimiento termodinámico más elevado e implantadas en pilas SOFC presentaban eficiencias energéticas y exegéticas de 42.2 % y 36.5 %, respectivamente para valores del factor de utilización típicos⁴⁹.

El biogás necesita de un proceso de reformado para la conversión a hidrógeno. La composición del biogás dictaminara que tipo de reformado convendrá utilizar. Podemos encontrar tres grupos de biogás:

- In natura, con una concentración de metano entre 55-70 %.
- Biogás tratado para remover parte del ácido sulfhídrico, H₂S.
- Biogás enriquecido, con una concentración de metano entre 93- 96 %.

Los dos procesos de reformado tradicionales son el reformado por vapor y el reformado en seco. El primero consiste en la mezcla de metano con vapor de agua en presencia de un catalizador a temperaturas elevadas para la producción de monóxido de carbono e hidrógeno del que se puede llegar a obtener concentraciones del 60 al 70

⁴⁹ Ozcan, H. (n.d.). Performance evaluation of an SOFC based trigeneration system using various gaseous fuels from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.

%⁵⁰. Se usa una reacción, conocida como “water- gas shift”, para eliminar el CO que sólo requiere de temperaturas entre 300 y 450 °C y un catalizador con base en hierro o cobre. Además, el producto de esta reacción es hidrógeno por lo que además de eliminar el CO presente conseguimos un aporte extra de hidrógeno. La reacción anteriormente mencionada es la siguiente:



Tras el reformado por vapor se requiere de una unidad de separación externa para los productos formados. Se usa una membrana selectiva para separar el hidrógeno y almacenarlo, o bien, introducirlo directamente en la pila de combustible.

El reformado en seco ocurre cuando el metano reacciona con el dióxido de carbono para producir monóxido de carbono e hidrógeno. Además, puede ocurrir una reacción “water- gas” inversa por la que se produciría agua y disminuiría la producción de hidrógeno, que para este tipo de reformado estaría en torno al 50 %⁵¹. Los catalizadores que deberían de ser usados en este reformado serían el rodio (Rh), el rutenio (Ru) y el platino (Pt). Sin embargo, su alto precio hacen que su viabilidad sea baja para adaptarlos en la industria y por tanto, se usen catalizadores con base en Ni o Co.

El reformado de oxidación parcial reduce los costes energéticos debido a su reacción exotérmica en la que el metano se oxida parcialmente a CO y H₂, a presión ambiental y con temperaturas cercanas a las de operación de las pilas SOFC.⁵² Por el contrario, puede ocurrir que el metano reaccione con el oxígeno y combustionando lo que puede provocar puntos calientes en el reactor y formación de coque en la superficie del catalizador⁵³. Actualmente, se están estudiando catalizadores que sean estables y resistentes a las deposiciones de carbono y estos catalizadores suelen ser mezclas de

⁵⁰ Alves,H. et al.(2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

⁵¹ Alves,H. et al.(2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

⁵² Alves,H. et al.(2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

⁵³ Alves,H. et al.(2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

óxidos metálicos como el NiO-MgO o el Ni-Mg-Cr-La-O⁵⁴.

Los procesos convencionales como el reformado por vapor y en seco aumentan las probabilidades de desactivación del catalizador y aparición de coque, como ya se vio anteriormente. Se ha llegado a un nuevo sistema de reformado que combina los procesos de reformado por vapor, en seco y de oxidación parcial y que es conocido como tri-reformado que elimina las deposiciones de carbono con el vapor y el oxígeno y reduce los gastos de energía⁵⁵. Para ello, se aprovechan los gases de salida del ánodo, quemándolos. El producto de la combustión se usa para precalentar el biogás y producir el vapor de la turbina. Podemos apreciar el mecanismo en la Figura 3-6.

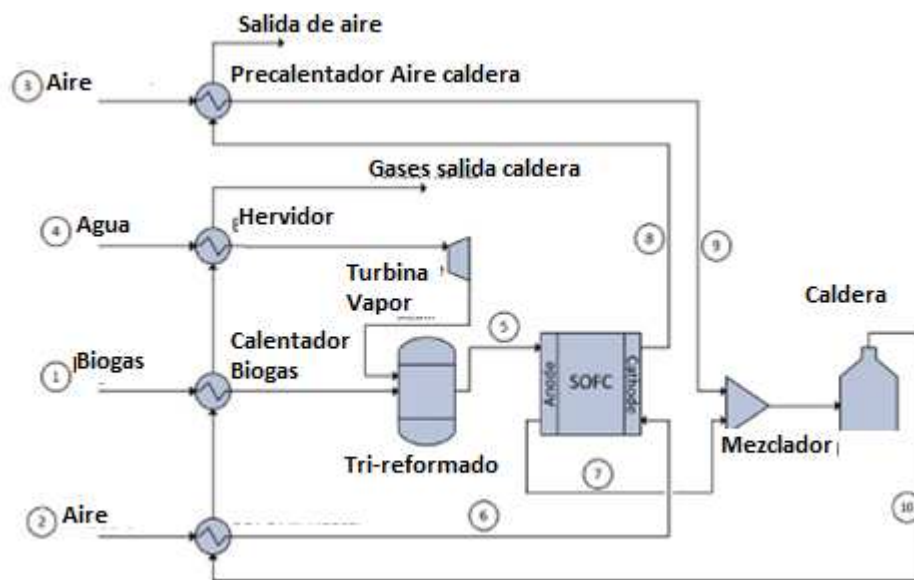


Figura 3-7 Sistema de tri-reformado. (Flavio, M. *Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation*)

Los anteriores tipos de reformado son los más habituales pero existen algunos menos conocidos y que siguen en fase de estudio como son el reformado solar, el reformado de plasma térmico y el reformado por descomposición del catalizador⁵⁶.

⁵⁴ Alves, H. et al. (2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

⁵⁵ Flavio, M. (n.d.). Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.

⁵⁶ Alves, H. et al. (2013) Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells.

Recientemente, se ha estudiado el dimetiléter como combustible para SOFCs que es una sustancia gaseosa a temperatura ambiente pero capaz de condensarse mediante una compresión superior a 3 atm, lo que lo convierte en un fuel con mayor facilidad para el almacenaje del hidrógeno⁵⁷. El metanol es otra sustancia usada en las SOFCs pero se usan cuando las temperaturas de operación son bajas para aplicaciones como el transporte o pequeñas aplicaciones.

En actualidad la línea a estudiar entorno a los combustibles pasa por el desarrollo de materiales resistentes a las deposiciones de carbonos así como ánodos que sean capaces de tratar combustibles sin necesidad de suministrar otro oxidante.

Un nuevo combustible en estado de estudio es la urea aplicada en pilas SOFC. Esta se suele usar como un fertilizante pero tiene aplicaciones como catalizador selectivo para reducir las emisiones de NOx en plantas de combustibles fósiles. Esta sustancia es un químico cristalino con una alta densidad de energía debido a su estabilidad y además de ser un químico inodoro, no inflamable y tampoco es toxico. La urea se puede obtener en plantas de tratamiento de aguas residuales y ya existe la comercialización de este producto diluido en agua por la empresa AdBlue. Las características principales de este combustible se muestran a continuación:

Urea	
Temperatura de fusión	133 °C
Calor latente de fusión	246.5 kJ/kg
Solubilidad a 1 atm y 20°C	1193 g/dm ³
Temperatura de autodetonación	No inflamable
Peso molar	60.06 g/mol
Densidad normal	1320 kg/m ³

Tabla 3-2 Propiedades Urea. (Cinti,G. *SOFC fuelled with reformed urea*)

Considerando la cantidad de orina promedio evacuada como 11 kg de esta por persona al año, se podría recuperar hasta 18 kg de hidrógeno por persona al año. Esta

⁵⁷ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

cantidad es suficiente para la conducción de 2700 km por un coche convencional⁵⁸.

Además, existe la posibilidad de producir urea de manera sostenible a través de energía solar o eólica para producir hidrógeno mediante electrólisis, la separación del nitrógeno del aire y la captación de CO₂ de otras plantas de combustibles fósiles. Esto presenta dos grandes ventajas como son la capacidad de utilizar energías renovables y la captación de CO₂ para crear un combustible sólido⁵⁹.

El uso de urea en pilas de combustible es interesante debido a que su voltaje en circuito abierto es de 1.146 V que está en torno al 93% del valor teórico⁶⁰. Como ya comentamos antes la urea tiene una densidad de energía elevada pero no tanto como la gasolina o el metanol pero su precio es mucho menor que estos combustibles encontrándose en 0.2533€/kg⁶¹.

La descomposición de urea para la producción de hidrógeno requiere de un proceso de alto consumo de electricidad. Esto no haría falta en las SOFCs ya que se podría realizar un reformado interno para obtener el hidrógeno debido a las altas temperaturas de operación de estas pilas.

Un estudio experimental demostró la posibilidad de alcanzar eficiencias globales cercanas al 55% en pilas con urea como combustible, con una temperatura de operación de 800°C y un ratio entre combustible reaccionado entre el total del combustible igual a 0.8. También, podemos apreciar en la Figura 3-2 como al aumentar el factor de utilización conseguimos mejores eficiencias y que para mayores potencias disminuyen mucho estas eficiencias. Es por esto, que en la utilización de urea como combustible ha de utilizarse un punto óptimo para el factor de utilización y la potencia.

⁵⁸ Cinti, G. (n.d.). SOFC fuelled with reformed urea. *Applied Energy*. fuelled with reformed urea

⁵⁹ Cinti, G. (n.d.). SOFC fuelled with reformed urea. *Applied Energy*. fuelled with reformed urea

⁶⁰ Cinti, G. (n.d.). SOFC fuelled with reformed urea. *Applied Energy*. fuelled with reformed urea

⁶¹ Cinti, G. (n.d.). SOFC fuelled with reformed urea. *Applied Energy*. fuelled with reformed urea

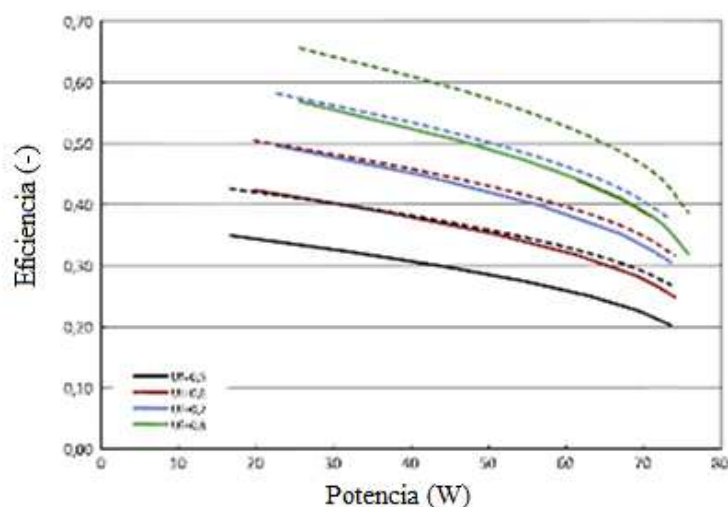


Figura 3-8 Eficiencia frente a potencia para distintos factores de utilización (Cinti, G. *SOFC fuelled with reformed urea*)

3.5 Influencia de parámetros en SOFC

El factor de utilización se define como el cociente entre el combustible consumido y el combustible total suministrado. Un exceso de combustible es necesario para que no ocurra la oxidación del ánodo. Mientras que, la cantidad de exceso de combustible debe ser lo menor posible ya que la eficiencia eléctrica es proporcional al factor de utilización⁶².

A temperaturas de operación constantes, decrece el factor de utilización con el incremento del flujo de combustible mientras que el voltaje de salida de la pila crece para valores bajos del factor de utilización y de flujo de combustible⁶³.

Para evaluar la influencia del factor de utilización en la oxidación del cátodo, un estudio realizó dos tests con células similares, F10 y F20. Estas dos contenían los mismos componentes; ánodo de Ni/8YSZ, cátodo de LSCF y un electrolito de 8YSZ.

En el estudio se comprobó como al elevar el factor de utilización hasta el 90 % seguía apareciendo la oxidación del cátodo en la zona de salida del combustible debido a la

⁶² Fang, Q. (n.d.). SOFC stack performance under high fuel utilization. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.

⁶³ Ullah, K., Akikur, R., Ping, H., Saidur, R., Hajimolana, S., & Hussain, M. (2015). An experimental investigation on a single tubular SOFC for renewable energy based cogeneration system. *Energy Conversion and Management*, 94, 139-149.

distribución del flujo de este y el efecto de la distribución de temperaturas⁶⁴. Se concluyó que el límite del factor de utilización es del 85 % con temperaturas entre 750-800 °C⁶⁵. Otro estudio demostró que la eficiencia global crece con el factor de utilización debido a que crecen la potencia de salida eléctrica y térmica⁶⁶.

En todas las pilas de combustible, un aumento de la presión de la célula deriva en un aumento de la actuación de ésta debido principalmente al incremento en el potencial de Nerst⁶⁷. Este efecto repercute de manera positiva en las pilas SOFC donde se puede usar en ciclos combinados con turbinas de gas para mejorar el rendimiento global. Para otras pilas un aumento de la presión puede no ser prudente debido a que los costes de comprimir el material no compensan las mejoras. Esto ocurre sobre todo en pilas del tipo PEMFC.

Por lo general, un aumento en la temperatura de operación en las pilas SOFC conlleva un aumento de la conductividad y con ello se reducen las pérdidas óhmicas. Sin embargo, dependiendo del uso que se vaya a dar de ésta convendrá variar la temperatura. En aplicaciones relacionadas con ciclos combinados es importante mantener las temperaturas altas mientras que para sistemas como la cogeneración o el transporte conviene temperaturas bajas ya que se elimina la necesidad de usar materiales con propiedades térmicas mejores y con ello disminuimos el coste global. Esto mismo ocurre con las interconexiones que serán más asequibles si usamos temperaturas más bajas además de la posibilidad de usar métodos más simples. A su vez, la degradación de las pilas se acentúa con el uso de altas temperaturas debido a un aumento de estrés mecánico que puede romper los electrodos y el electrolito.

Es interesante el estudio de pilas SOFC a menores temperaturas para evitar daños en el arranque y en paradas debido a que los materiales cerámicos usados en estas son muy sensibles a cambios térmicos. Se podrían realizar arranques y paradas lentos pero esto conllevaría mayores gastos, por lo que una solución a este problema a de plantearse.

⁶⁴ Ozcan, H. (n.d.). Performance evaluation of an SOFC based trigeneration system using various gaseous fuels from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.

⁶⁵ Ozcan, H. (n.d.). Performance evaluation of an SOFC based trigeneration system using various gaseous fuels from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.

⁶⁶ Ullah, K., Akikur, R., Ping, H., Saidur, R., Hajimolana, S., & Hussain, M. (2015). An experimental investigation on a single tubular SOFC for renewable energy based cogeneration system. *Energy Conversion and Management*, 94, 139-149.

⁶⁷ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

Aparecen las pilas del tipo SOFC de temperaturas intermedias que oscilan entre los 600 y los 700°C. Estas presentan dos grandes problemas: la disminución de la conductividad y el incremento de la polarización del cátodo. En la siguiente figura 3-3 se puede apreciar como a menores temperaturas el efecto de la polarización es mayor y se obtienen voltajes menores para distintas densidades de corriente.

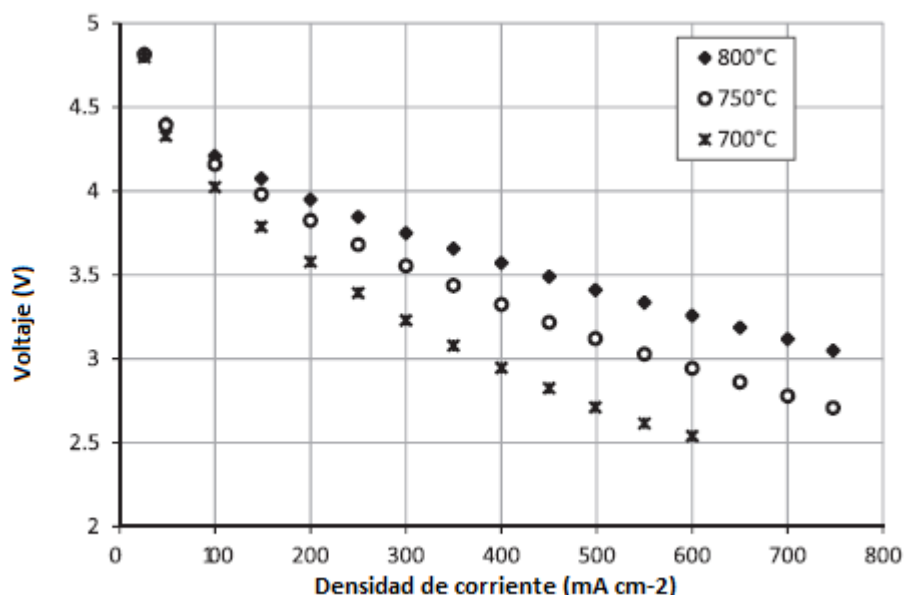


Figura 3-9 Efecto de polarización en el voltaje. (Barelli, L. *SOFC regulation at constant temperature: Experimental test and data regression study*)

Estos dos problemas, podrían solucionarse usando electrolitos de menor espesor, pero se ha comprobado que para espesores menores de 15 μm el electrolito es demasiado frágil como para que su estructura resista⁶⁸. Una solución a esto, pasa por usar ánodos de mayor espesor pero ello afecta a la sensibilidad de la expansión térmica. Por tanto, el estudio de nuevos materiales para el electrolito y los electrodos que sean capaces de alcanzar tales demandas es clave para el desarrollo futuro de estas pilas.

En la actualidad, para los electrolitos existen diversos materiales capaces de alcanzar tales exigencias pero nos centraremos en los más usados como son el dióxido de cerio (CeO_2) y el galato de lantano (LaGaO_3). El primero de ellos el CeO_2 puede ser dopado tanto con gadolinio como con samario, resultando en materiales químicamente estables pero con una menor conducción electrónica a presiones

⁶⁸ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

parciales a bajos niveles de oxígeno que puede llevar al cortocircuito⁶⁹. Además, este material puede ser usado hasta temperaturas cercanas a los 550 °C o incluso menores⁷⁰.

El siguiente material, el LaGaO₃, se suele dopar con estroncio o magnesio y se puede usar en condiciones de presiones parciales a bajos niveles de oxígeno sin afectar a la conducción electrónica aunque su desarrollo es muy complejo.

Se han llegado a desarrollar prototipos capaces de operar a temperaturas intermedias con estos nuevos materiales que han sido capaces de alcanzar valores de 1.118V en circuito abierto, muy cercano al valor teórico⁷¹.

Los esfuerzos para disminuir las temperaturas de operación por debajo de los 600°C pasan por el desarrollo de nuevos materiales para el electrolito que sean más finos y con mayores conductividades. Una técnica para solventar este problema es el uso de un electrolito de dos capas, una de cerio dopado con itrio de 8 μm y otra de una aleación de YSZ que resulto en un 98 % de voltaje en circuito abierto respecto a su máximo teórico⁷².

3.6 Suministro de potencia de las pilas de combustible

Las pilas de combustible tienen como objetivo la generación de potencia eléctrica y para ello se usan en la actualidad varias tecnologías. Mediante reguladores de voltaje como los convertidores de DC/DC conseguimos controlar y fijar el valor del voltaje obtenido por la pila de combustible. A través de inversores conseguimos que la corriente directa que produce la pila SOFC se convierta en corriente alterna. Esta tecnología es de gran uso en sistemas combinados de calor y potencia (CHP)⁷³. Otra alternativa es la conexión a motores eléctricos, pero estos no convienen en las SOFC ya que su uso principal es para el sector de transporte.

⁶⁹ Bagotški, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

⁷⁰ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

⁷¹ Bagotški, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

⁷² Bagotški, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

⁷³ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

Por último, los sistemas híbridos presentan la mejor solución para las pilas de tipo SOFC. Esto se debe a que la potencia requerida para aplicaciones suele ser menor que la que suministra la pila por lo que suelen usarse baterías que son cargadas por la SOFC y la batería se encarga de suministrar la potencia a los equipos que la requieran⁷⁴. Estos sistemas convienen ser usados para aplicaciones en las que la demanda de potencia no sea continua.

3.7 Ventajas e inconvenientes de las pilas SOFC

La principal ventaja de las pilas SOFC respecto a otras pilas es su elevada temperatura que elimina el uso de catalizadores de metales preciosos. Estos elementos son difíciles de encontrar y fabricar y a la vez disparan los costes de las pilas. Por otra parte, estas pilas son capaces de tolerar el monóxido de carbono para su uso como combustible en la pila.

Las SOFC poseen unos rendimientos globales superiores a la mayor parte de las pilas comentadas anteriormente. Esto junto a su flexibilidad de combustible, sus bajas emisiones y costes hacen de ella una tecnología más competitiva frente al resto. Este tipo de pilas se suele usar para la generación de electricidad o para sistemas de CHP con muy buenos resultados. Sin embargo, las pilas MCFC pueden generar mayores potencias pero su vida útil, al usar altas temperaturas, es mucho menor que las pilas SOFC.

Debido a sus altas temperaturas de operación los tiempos de arranque son muy lentos por lo que las inhabilita para su uso en la industria automovilística. Por el contrario, las pilas PEMFC poseen arranques mucho más rápidos pero con catalizador de platino lo que eleva su coste de inversión inicial. Las elevadas temperaturas son otro de los motivos por los que no se pueden usar en aplicaciones de menor escala, mientras que las DMFC si son capaces de suministrar potencias para pequeños dispositivos debido a sus menores temperaturas de operación y su capacidad para generar potencia de una manera continuada.

⁷⁴ Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.

Las pilas SOFC de temperaturas intermedias se comenzaron a investigar para reducir los costes de los materiales por unos más asequibles y con ello poderse usar en aplicaciones portátiles o de transporte. Sin embargo, las características de las pilas disminuyen debido al incremento de la polarización en ánodo y cátodo y el incremento de las pérdidas óhmicas. Como ya hemos podido ver anteriormente, para menores temperaturas, el voltaje que podemos obtener de la pila, disminuye.

4

SISTEMAS Y APLICACIONES

4.1 Modelo de una pila SOFC

En los apartados anteriores se han detallado las características de la pila de combustible y sus componentes, pero estos necesitan de distintos elementos para que el conjunto funcione. En la siguiente Figura 4-1 se pueden apreciar estos elementos. El combustible, el agua y el aire se introducen en un intercambiador de calor para precalentarlos gracias a los gases de combustión. Estos gases provienen de la combustión en una caldera que utiliza los gases de producto del ánodo y el oxígeno de salida del cátodo. Previa entrada al ánodo, el combustible, el vapor formado en el intercambiador y una fracción de los gases de salida del ánodo se mezclan. Esto sirve para que se convierta el CO, que no haya reaccionado, mediante la reacción “water-gas”. Otro elemento importante es el circuito externo (CE) que estará conectado al convertidor, inversor o batería según que aplicación vaya a usarse la pila.

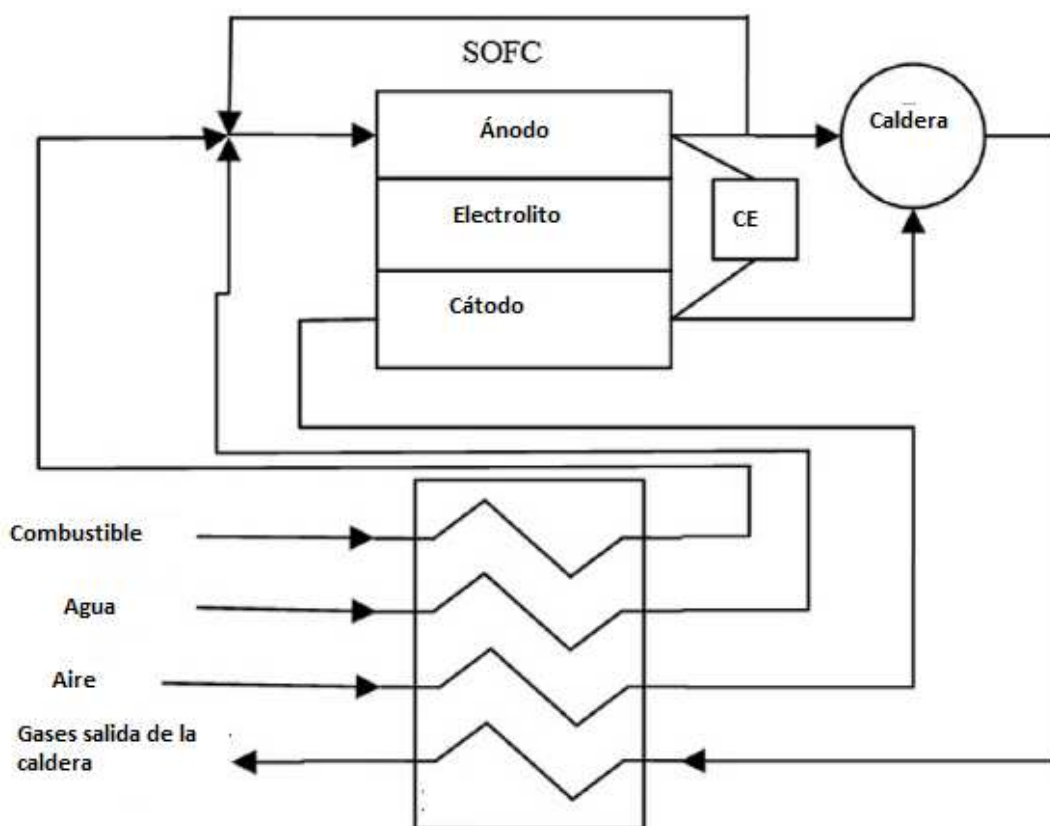


Figura 4-1 Modelo de pila SOFC (Lorenzo, G. *Energy analysis of an SOFC system fed by syngas*)

Una vez detallado un modelo físico de una pila de combustible SOFC podemos desarrollar un modelo matemático para predecir las prestaciones de la pila. Primero, se ha de asumir que los gases son ideales, incompresibles y con flujos laminares debido a las presiones bajas.

Para el modelo matemático es necesario realizar primero el balance de transferencia de masa. Para ello, se plantea la ecuación del flujo de masa difusivo de cada especie (J_i). El término de la derecha corresponde a los efectos de la difusión térmica que son despreciables comparados con el efecto de la difusión másica⁷⁵.

$$J_i = D_1 \cdot \nabla C^i + C^i v^i$$

El coeficiente de difusión, D , depende del coeficiente de difusión binaria entre dos especies (D_{12}) y el coeficiente de difusión de Knudsen (D_{1k}). Estos parámetros a su vez, dependen del peso molecular de las dos especies (M_1 y M_2), de los parámetros de Lennard-Jonnes, de la porosidad y la tortuosidad⁷⁶.

$$\frac{1}{D_1} = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{1k}} \right)$$

Donde,

$$D_{i-j} = \frac{0.0101T^{1.75} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}}{P[V_i^{1/3} + V_j^{1/3}]^2}$$

$$D_{i,k} = 97r_e \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$

Estos cálculos del flujo de masa difusivo se calculan en el ánodo para el hidrógeno y el vapor de agua y en el cátodo para el oxígeno, nitrógeno y vapor de agua. Por último, se aplica el balance de transferencia de masa para cada especie, aplicando la

⁷⁵ Ho, T. X., Kosinski, P., Hoffmann, A. C., & Vik, A. (2008). Numerical modeling of solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 63(21), 5356-5365.

⁷⁶ Ho, T. X., Kosinski, P., Hoffmann, A. C., & Vik, A. (2008). Numerical modeling of solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 63(21), 5356-5365.

siguiente fórmula. Donde F es la constante de Faraday, δ_a el espesor del ánodo y h_i el coeficiente de película de la especie i .

$$\frac{i}{2F} \left(\frac{1}{h_i} + \frac{\delta_a}{D_1} \right) = C_{\infty}^i - C_{int}^i$$

Una vez con estas ecuaciones y los datos de densidad de corriente y concentración de especies a la entrada de la pila se pueden calcular las concentraciones de las especies en la superficie.

Para seguir modelando el sistema debemos de calcular la densidad de corriente, j , que vendrá dada por la siguiente ecuación. En ella encontramos que A_{ac} es el área activa por unidad de volumen en ánodo o cátodo, i_0 es la densidad de corriente intercambiada, β es el coeficiente de transferencia, n es el número de electrones y η es el potencial de activación.

$$j = A_{ac} i_0 \left\{ \exp \left(\beta \frac{nF\eta}{RT} \right) - \exp \left[- (1 - \beta) \frac{nF\eta}{RT} \right] \right\}$$

Los parámetros anteriores son mayormente propiedades conocidas a excepción del potencial de activación, el cual ha de estudiarse. La siguiente ecuación modela este potencial, que no es más que el cociente entre el potencial eléctrico entre la fase electrónica e iónica, $\Delta\Phi$, y el potencial reversible del electrodo, E_{rev} ⁷⁷. Éste último no es más que el potencial eléctrico entre las fases en equilibrio para ánodo o cátodo.

$$\eta = \Delta\Phi - E_{rev}$$

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2,a}}{p_{H_2O,a}} \right) + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2,c}$$

⁷⁷ Ho, T. X., Kosinski, P., Hoffmann, A. C., & Vik, A. (2008). Numerical modeling of solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 63(21), 5356-5365.

Con estos balances, las características de la pila, las propiedades de los materiales, las condiciones de operación y las densidades de corriente del combustible podemos obtener modelos del comportamiento de una pila SOFC.

Por último, sería necesario un balance de transferencia de calor en caso de que quisiéramos obtener el calor cedido por la pila para su uso en otras aplicaciones, así como el gradiente de temperaturas o flujos de calor en la pila.

A continuación, se presenta un ejemplo práctico de estas ecuaciones aplicadas al ánodo de una pila SOFC. Para calcular el modelo en el cátodo basta con aplicar estas mismas ecuaciones pero haciendo referencia a las reacciones que ocurren en el cátodo. En primer lugar, se ha calculado la concentración de hidrógeno que no reacciona a distintas temperaturas de operación según la densidad de corriente de la pila. Esta concentración no es más que la diferencia entre la concentración de hidrógeno a la entrada de la pila y la cantidad de hidrógeno que pasa por el ánodo. En la siguiente tabla se muestran las propiedades de la pila SOFC calculada.

Coefficiente de película (h_i)	0.6 kJ/m ² ·s·K
Espesor ánodo	1 mm
Tortuosidad	2.75
Porosidad	0.375
Radio poros en el ánodo	0.75 μm
Peso molecular H ₂	2 g/mol
Peso molecular H ₂ O	18 g/mol
Presión	1 atm
V _{H₂}	7.07
V _{H₂O}	12.7
Densidad de corriente de intercambio (j_o)	0.13 A/cm ²
Constante de los gases (R)	8.314
Coefficiente de transferencia de carga (β)	0.5
Número de cargas en la reacción	2

Tabla 4-1 Propiedades de pila SOFC estudiada (Chinda, P., *A solid oxide fuel cell micro-scale modeling with spherical particle shaped electrodes*)

En la siguiente figura podemos apreciar como la concentración que no se deposita en la superficie del ánodo y que por tanto no reacciona, es mayor cuanto menor es la temperatura. Esto demuestra que a menores temperaturas de operación en las pilas

SOFC la reacción es menor ya que aumenta la polarización.

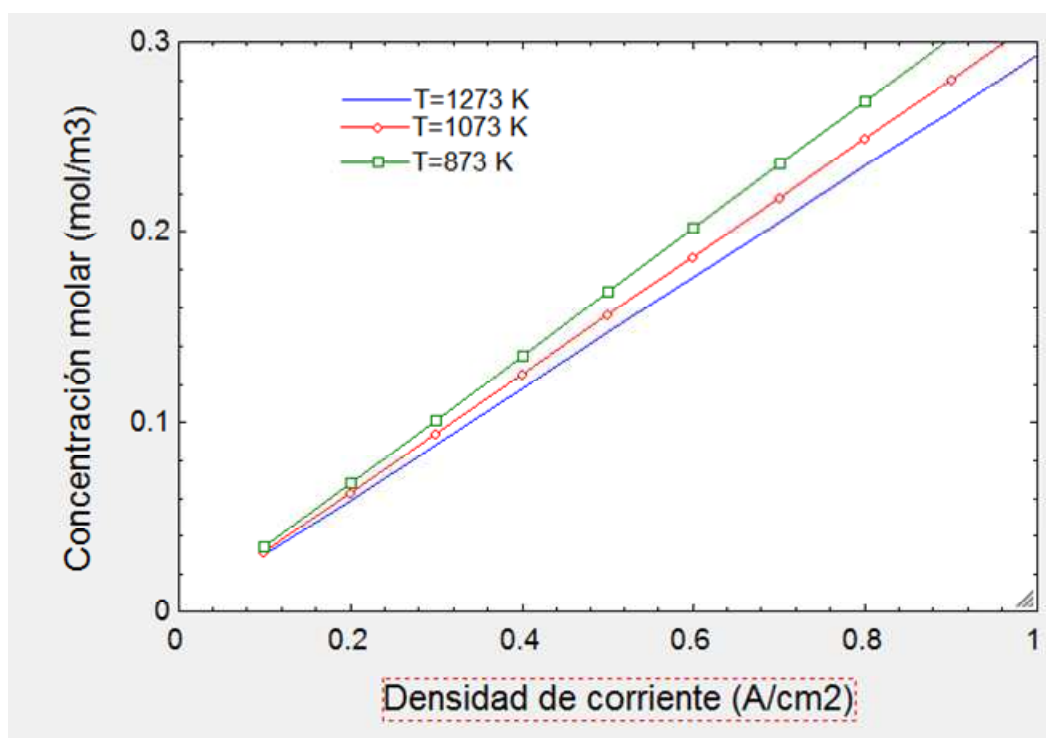


Figura 4-2 Concentración molar frente a densidad de corriente

Tras ello, he calculado la polarización de activación para calcular un modelo del voltaje que puede dar la pila de combustible en función de su densidad de corriente y para distintas temperaturas de operación. El voltaje que puede dar la pila será la diferencia entre el voltaje en circuito abierto, 1.1 V, y las pérdidas de potencial. Las únicas pérdidas de potencial estudiadas son las debidas a la polarización de activación, despreciándose las pérdidas de concentración y óhmicas.

En la figura 4-2 se puede apreciar como el voltaje de la pila disminuye conforme la densidad de corriente es mayor al igual que en la figura 3-9. Sin embargo, se aprecia como para menores temperaturas de operación la polarización es menor por lo que se obtiene más voltaje. Esto se puede deber a que no hemos tenido en cuenta las pérdidas de concentración y las óhmicas y estas tienen mayor peso en el voltaje suministrado de lo que esperaba. Como vimos en la figura 4-1 para menores temperaturas hay mayor concentración en la superficie del ánodo por lo que las pérdidas por concentración serán mayores para estas temperaturas. Es por ello que para un futuro estudio es necesario tener en cuenta estas pérdidas en el caso de estudiar pilas con temperaturas bajas.

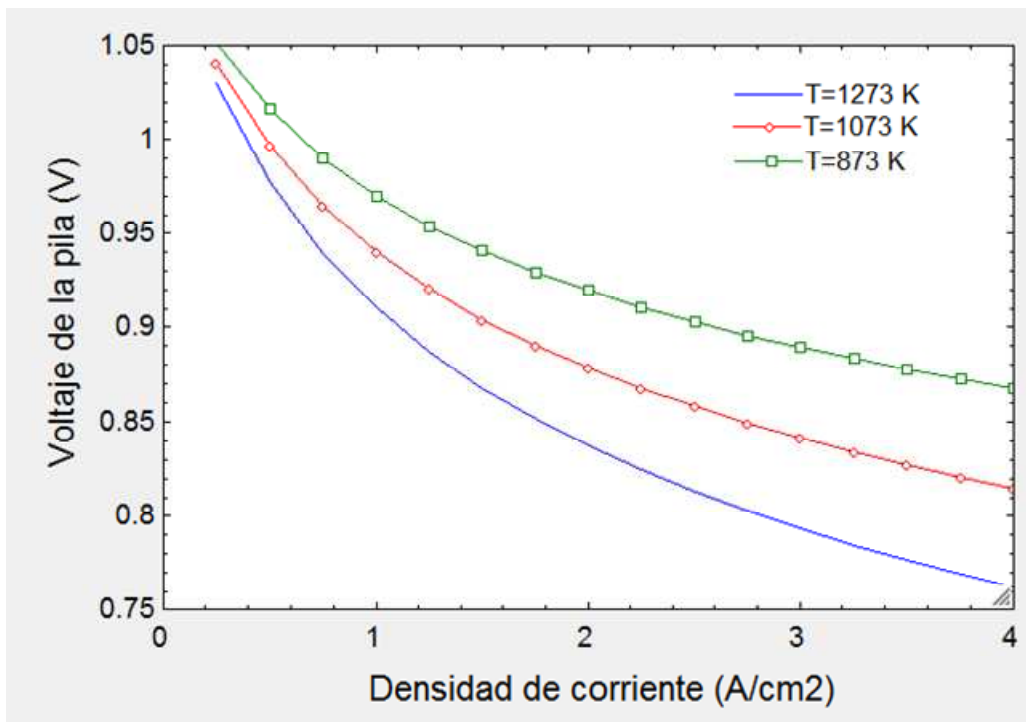


Figura 4-3 Voltaje frente a densidad de corriente

4.2 Inconvenientes y problemas para la comercialización

En la actualidad este tipo de pilas todavía no se encuentra totalmente en la fase comercial. Lo más cercano a pilas SOFC implantadas en la sociedad que podemos encontrar son los sensores de oxígeno en la automoción. Estos son capaces de predecir la cantidad de oxígeno de los gases de escape del motor a través del voltaje que muestre la pila. Para conseguir una comercialización de este producto necesitamos que las técnicas de fabricación sean más simples, rápidas y asequibles. Los métodos para la fabricación de estas pilas se distinguen entre los de fase gaseosa y los de tipo mojado.

El método de fase gaseosa más común es la deposición de vapor electroquímico (EVD) que es la más estudiada y desarrollada por Westinghouse. Este método es capaz de depositar capas muy finas de electrolitos e interconexiones en superficies porosas. Para conseguir esto se volatilizan los cloruros metálicos como $ZrCl_4$ y YCl_3 y se depositan en las superficies porosas del tubo⁷⁸. Sin embargo, esta técnica presenta

⁷⁸Viswanathan, B., & Scibioh, M. A. (2007). *Fuel cells: Principles and applications*. Hyderabad: Universities Press.

ciertos inconvenientes como la presencia de gases corrosivos y la baja cantidad de deposiciones eficientes. Otras técnicas como el espray de plasma o laser, la pulverización mediante radiofrecuencia y la evaporación de haces de electrones todavía están en fase de investigación.

El método de fase mojada se usa para los cuatro componentes principales de la pila y consiste en la pulverización de los materiales a usarse, sobre capas finas que más tarde se unen.

4.3 Impacto medioambiental

Por otra parte, hay que tener en cuenta el impacto medioambiental, donde cuanto más enriquecido sea el hidrógeno que usemos menor serán las emisiones emitidas. Pero en la actualidad el uso de hidrógeno puro para potenciar las pilas de tipo SOFC es muy bajo, por lo que han de usarse combustibles convencionales. Por tanto, al no ser una tecnología libre de emisiones se considera más como un vector energético de transición y no se potencia más su comercialización. Las pilas de tipo SOFC emiten 0.021 g/kWh mientras que otros motores de combustión interna o ciclos combinados con turbinas de gas pueden emitir cantidades de varios órdenes de magnitud mayor, desde 0.2 g/kWh a 4.4 g/kWh⁷⁹.

Los esfuerzos actuales se concentraran en la posibilidad de usar SOFCs con hidrógeno puro de gases naturales para que las emisiones sean nulas ya que dióxido de carbono ha sido obtenido de la atmósfera mediante la fotosíntesis de las plantas. Se estima que se puede reducir en dos millones de kilogramos de dióxido de carbono al año mediante esta tecnología, lo que supondría la eliminación de 20,000 kg de lluvia ácida⁸⁰.

Podemos considerar como impacto medioambiental el calor residual producido por las altas temperaturas de operación sino es aprovechado. Para ello se pueden usar células fotovoltaicas (TPVC) para producir electricidad. El mecanismo por el cual funciona este sistema híbrido consiste en ceder el calor residual de la SOFC a un emisor que se encarga de radiar fotones a la célula fotovoltaica y esta consigue

⁷⁹ Arduino, F., & Santarelli, M. (2016). Total cost of ownership of CHP SOFC systems: Effect of installation context. *Energy Policy*, 93, 213-228.

⁸⁰ Viswanathan, B., & Scibioh, M. A. (2007). *Fuel cells: Principles and applications*. Hyderabad: Universities Press.

generar potencia eléctrica⁸¹. Como se puede ver en la figura 4-1 las densidades de potencia obtenida con el sistema híbrido de SOFC-TPVC es mucho mayor que la de otros sistemas para temperaturas de escape muy elevadas. Además, estos sistemas son de menor tamaño, diseño sencillo y fácil mantenimiento comparado con otros sistemas híbridos⁸².

Otra opción consiste en el uso de materiales termoeléctricos para generar electricidad a través del calor residual pero estos tienen precios elevados y elementos poco comunes. De entre varios materiales termoeléctricos comerciales, el Zn4Sb3 es el que presenta mejor rendimiento por unidad de coste pero, por el contrario, su estabilidad a ciclo térmico es baja y ha de doparse con ciertos elementos para mejorar esta propiedad⁸³.

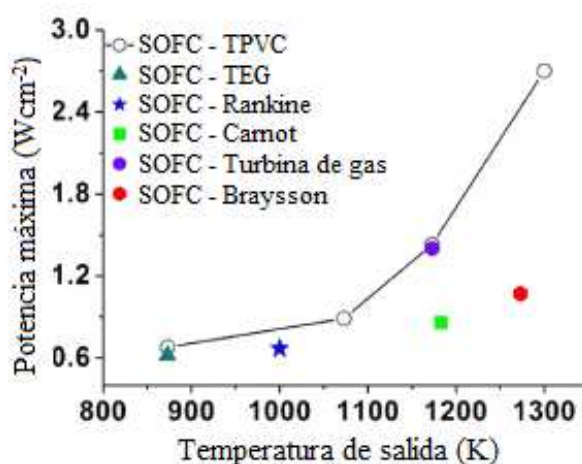


Figura 4-4 Potencia máxima frente a Temperatura de salida. (Liao, T. *Efficiently exploiting the waste heat in solid oxide fuel cell by means of thermophotovoltaic cell*)

El futuro más reciente de esta tecnología pasa por su utilización para la generación de energía ya sea en grandes plantas, de hasta 1 MW, o pequeñas plantas, de hasta 10 W. Las pequeñas plantas se presentan como buena alternativa para dar potencia a residencias así como potencia auxiliar en la industria automovilística. Mientras que, las grandes plantas con turbinas de gas combinadas podrían dar una eficiencia cercana

⁸¹ Liao, T., Cai, L., Zhao, Y., & Chen, J. (2016). Efficiently exploiting the waste heat in solid oxide fuel cell by means of thermophotovoltaic cell. *Journal of Power Sources*, 306, 666-673.

⁸² Liao, T., Cai, L., Zhao, Y., & Chen, J. (2016). Efficiently exploiting the waste heat in solid oxide fuel cell by means of thermophotovoltaic cell. *Journal of Power Sources*, 306, 666-673.

⁸³ Segarra, M., Espiell, F., & Morales, M. (2015). Selection of Thermoelectric Materials to Improve the Efficiency of SOFC Devices Through Cogeneration. *Materials Today: Proceedings*, 2(2), 858-864.

al 70 % en la conversión de combustible en electricidad⁸⁴.

4.4 Instalaciones y empresas

Una planta de potencia con SOFC para CHP típica consiste en un sistema con varios recuperadores de calor. En este sistema se introduce un porcentaje del combustible (85%) en el reformador donde se convierte en hidrocarburos simples y junto con el vapor se llevan al ánodo. El combustible no introducido en el reformador se combustiona en un recuperador y se introduce en un intercambiador donde se produce el vapor que entra en la pila SOFC. Los gases de combustión salientes se introducen en otro intercambiador para precalentar el aire que se introduce en el cátodo. El último componente de la instalación es un sistema para condicionar la potencia eléctrica de salida de la pila SOFC.

Mientras que para una planta híbrida estándar de producción de potencia con SOFC varía un poco. Principalmente se usa un compresor para presurizar el aire que entra en la pila y con ello mejorar la eficiencia eléctrica. El combustible y el aire entran independientemente a un intercambiador para aumentar su temperatura. El gas natural pasa por un equipo de desulfurización antes de entrar en la pila SOFC. Los gases de escape de la pila de combustible se introducen en la turbina donde se expande y se produce potencia. El gas expandido es el que sirve para precalentar el combustible y el aire.

Las empresas líderes en este sector son Siemens Westinghouse Systems, dedicada principalmente a pilas SOFC de diseño tubular, y Sulzur Hexis, dedicada a diseño plano. En cuanto a pilas de diseños alternativo encontramos a MHI y Chubu Electric cuyo esfuerzo conjunto dio como resultado el primer prototipo de pila SOFC de diseño monolítico y que han llegado a desarrollar una pila con una potencia de 2.5 kW con este diseño. Otras empresas importantes son la división de pilas de combustible de Rolls Royce, recientemente absorbida por LG Fuel Cells Systems, General Electric Fuel Cell Systems, SOFCo y Tokyo Gas. También, cabe reseñar que otras empresas han tenido que finalizar su actividad como Haldor Topsoe Fuel Cells o la empresa CFCL basada en Australia que, aunque destacó en el sector durante unos años, la pérdida de subvenciones concedidas a esta tecnología y la poca competitividad

⁸⁴ Viswanathan, B., & Scibioh, M. A. (2007). *Fuel cells: Principles and applications*. Hyderabad: Universities Press.

del producto frente a otras tecnologías como las renovables provocaron el cese de su actividad.

4.5 Números índice

Como ya sabemos las pilas de tipo SOFC tienen aplicaciones para plantas grandes y pequeñas. Se estima que la implantación de las SOFC en el mercado residencial será factible cuando se consigan costes de 1000\$/kW⁸⁵. La siguiente tabla 4-1 detalla los costes de una pila SOFC por Material Science & Research Incorporation:

Componente	Material (Coste\$/kg)	Espesor (μm)/ Peso (g)	Coste Total (\$) por kW y componente
Electrolito	YSZ (10)	10/12.1	0.12
Ánodo	Ni+YSZ (15)	1500/1365	20.5
Cátodo	LSM	100/600	1.5
Interconexión	Aleación Metálica	125/200	3
Total		1735	25.12

Tabla 4-2 Costes materiales de SOFC. (Viswanathan, B. *Fuel cells: Principles and applications*)

En esta tabla se puede apreciar a primera vista como el componente más caro es el ánodo ya que aunque su precio es cercano al del electrolito necesitamos mucho más espesor. Esta es otra razón por la cual es muy importante reducir el espesor del ánodo, como hemos estudiado con anterioridad, de cara a obtener costes totales mucho menores y que sea más factible su comercialización.

El siguiente componente de mayor peso en el coste total es la interconexión que podremos reducir conforme utilicemos temperaturas de operación menores dando lugar a la posibilidad de usar materiales metálicos más asequibles y por tanto reduciendo de nuevo el coste total por kW. Además, una reducción de temperatura

⁸⁵ Viswanathan, B., & Scibioh, M. A. (2007). *Fuel cells: Principles and applications*. Hyderabad: Universities Press.

mejoraría el sellado hermético de la célula y disminuiría el coste de las técnicas de procesado de los compuestos cerámicos⁸⁶.

En la tabla 4-2 podemos apreciar los costes asociados a un sistema híbrido de ciclo combinado de calor y potencia (CHP) con una pila de combustible SOFC para potenciar un hospital en distintas ciudades americanas. En este estudio la potencia anual generada por cada instalación esta entre los 6700-8300 MWh/año⁸⁷. Los costes de mantenimiento y operación son muy similares en cada ciudad debido a que el mayor coste de mantenimiento es una parada que ha de realizarse tras 24000 horas de operación⁸⁸. Sin embargo, el mayor coste es el gas natural (SOFC NG Cost) para potenciar la instalación. Por tanto resulta imprescindible la búsqueda de combustibles que reduzcan los costes totales de la instalación y faciliten la inmersión de esta tecnología en nuestra sociedad.

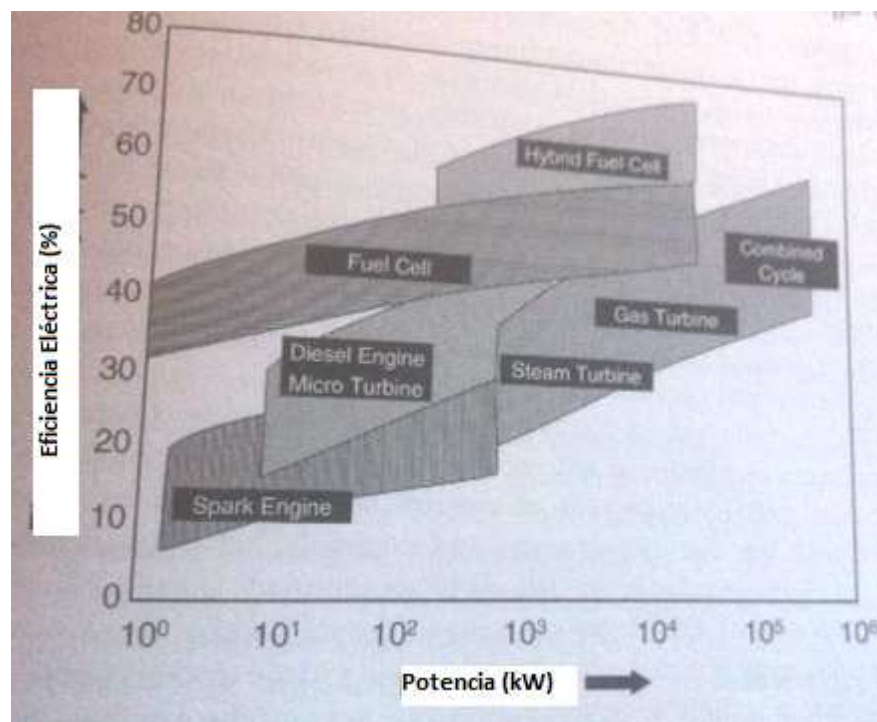


Figura 4-5 Eficiencia eléctrica frente a potencia para distintos sistemas. (Singhal,S. *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applicatons.*)

Como podemos ver en la Figura 4-2 la eficiencia eléctrica de los sistemas con pilas de combustible respecto a otros sistemas es mucho mayor para valores de potencias

⁸⁶ Viswanathan, B., & Scibioh, M. A. (2007). *Fuel cells: Principles and applications*. Hyderabad: Universities Press.

⁸⁷ Arduino, F., & Santarelli, M. (2016). Total cost of ownership of CHP SOFC systems: Effect of installation context. *Energy Policy*, 93, 213-228.

⁸⁸ Arduino, F., & Santarelli, M. (2016). Total cost of ownership of CHP SOFC systems: Effect of installation context. *Energy Policy*, 93, 213-228.

intermedios. Sin embargo, los ciclos combinados pueden alcanzar mayores potencias y por tanto son la mayor competición para los sistemas híbridos de SOFC con turbinas. Además, los costes de inversión y mantenimiento son bajos por lo que el precio de la electricidad es muy bajo, aproximadamente de 2.5 c\$/kWh⁸⁹.

⁸⁹ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

Parameters	Minneapolis	Phoenix	Houston	New York	Chicago
Building type	Hospital				
Case	With Fuel Cell				
Capital Cost [\$y]	223,577	223,577	223,577	223,577	223,577
Total O&M Cost [\$y]	204,142	246,000	250,300	211,800	215,823
SOFC NG Cost [\$y]	341,973	569,134	429,153	451,302	406,236
Electricity Cost [\$y]	66,711	76,939	37,643	63,940	53,717
Demand Charge [\$y]	8080	15,252	55,880	30,470	16,658
Fixed Charge [\$y]	131	150	295	2280	348
Auxiliary NG Cost [\$y]	31,749	4005	3116	33,866	24,139
Grand Cost Sum [\$y]	876,364	1,135,067	1,000,011	1,017,324	940,497
GHG Damage [\$y]	137,891	150,289	160,703	130,432	140,902
Grand Cost Sum with GHG Damage [\$y]	1,014,255	1,285,356	1,160,714	1,147,756	1,081,400
Health & Environmental Damage [\$y]	13,166	1807	3935	6777	18,617
Grand Cost Sum with H&E Damage [\$y]	1,027,421	1,287,163	1,164,649	1,154,533	1,100,017

Tabla 4-3 Costes planta SOFC-CHP. (Arduino,F. Total cost of ownership of CHP SOFC systems: Effect of installation context.)

Esta es una razón por la que el futuro a corto plazo de la tecnología SOFC pasa por centrarse en suministrar potencias intermedias ya sea para generación eléctrica o para CHP que componen aproximadamente el 7% de la generación total en USA lo que suponen unos 163 GW⁹⁰. Otros mercados que requieran de potencia ininterrumpida o con demanda variante no interesan a los sistemas SOFC debido a que necesitan de arranques rapidos, inversiones bajas y seguras y no lo que ofrece este sistema que es gran eficiencia y menores emisiones⁹¹.

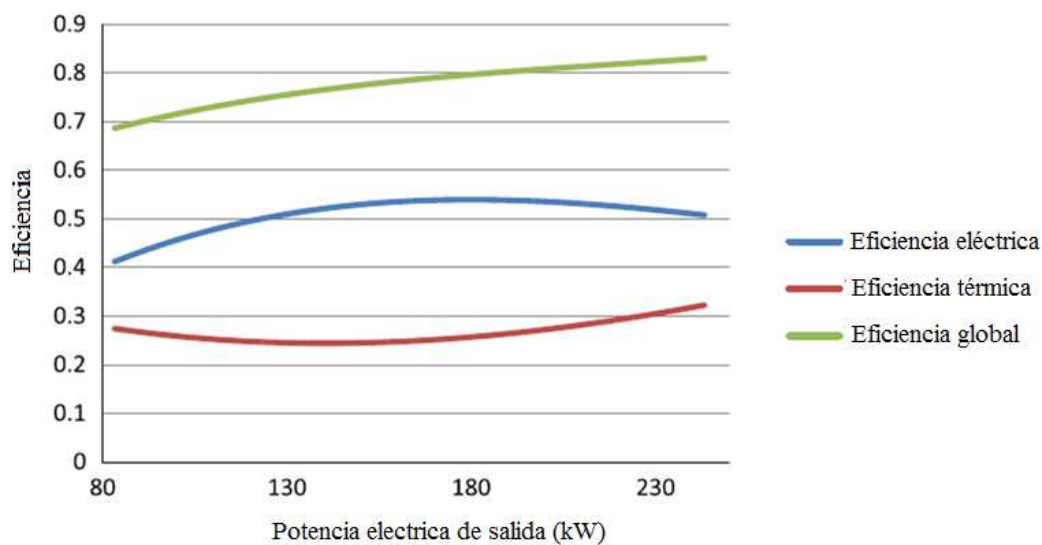


Figura 4-6 Eficiencias frente a potencia eléctrica. (Arduino, F.). Total cost of ownership of CHP SOFC systems: Effect of installation context)

Aún así, existen algunos sistemas combinados de SOFC y turbinas de gas con potencias de 300 kW y 1MW fabricados por Siemens Westinghouse con unas eficiencias eléctricas del 55% para ambas y unas emisiones menores de 350 kg de CO₂ por MWh⁹². Se esperan alcanzar eficiencias eléctricas entre 60-75 % en el futuro con tecnologías y materiales novedosos⁹³. En la Figura 4-3 podemos apreciar los valores de las distintas eficiencias dependiendo de la potencia de salida de un sistema SOFC con CHP.

⁹⁰ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

⁹¹ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

⁹² Viswanathan, B., & Scibioh, M. A. (2007). *Fuel cells: Principles and applications*. Hyderabad: Universities Press.

⁹³ Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.

En estos sistemas híbridos de SOFC con turbinas de gas es interesante ver el estudio de la exergía destruida para entender el trabajo perdido por irreversibilidad. Un estudio realizado para un sistema con SOFC dos turbinas de gas y una de vapor y un sistema de recuperación de calor demostró que al aumentar el porcentaje de calor recuperado en la SOFC a distintas potencias totales se consigue mejorar la eficiencia exergetica así como el coste de la unidad de producto⁹⁴. Mientras, que si se dedicaba mayor porcentaje de electricidad a las aplicaciones de calor y enfriamiento decrecí la eficiencia exergética y crecía el coste de la unidad de producto.

Se puede ver como es necesaria la optimización de estos parámetros para así mejorar el rendimiento de la instalación. En el estudio realizaron una optimización y consiguieron incrementar la eficiencia exergética de un 62.85% a un 64.5% así como reducir la unidad de coste del producto en un 14%⁹⁵. También, consiguieron reducir el coste de la exergía destruida y el coste de las emisiones de CO₂ en 17% y 18% respectivamente⁹⁶.

⁹⁴ Baghernejad, A., Yaghoubi, M., & Jafarpur, K. (2015). Optimum power performance of a new integrated SOFC-trigeneration system by multi-objective exergoeconomic optimization. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 73, 899-912.

⁹⁵ Baghernejad, A., Yaghoubi, M., & Jafarpur, K. (2015). Optimum power performance of a new integrated SOFC-trigeneration system by multi-objective exergoeconomic optimization. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 73, 899-912.

⁹⁶ Baghernejad, A., Yaghoubi, M., & Jafarpur, K. (2015). Optimum power performance of a new integrated SOFC-trigeneration system by multi-objective exergoeconomic optimization. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 73, 899-912.

5

CONCLUSIONES

En este documento se ha profundizado en la actualidad de la tecnología de pilas de combustibles así como de una introducción a este sector. Se ha particularizado en las pilas de combustibles de sólidos óxidos estudiando cada uno de los componentes principales planteándose nuevos materiales y técnicas para mejorar las propiedades del sistema. También, se ha investigado en diseños alternativos que mejoran las características de los diseños convencionales o que se pueden usar en aplicaciones que requieran un menor tamaño. Se han estudiado combustibles nuevos capaces de mejorar las prestaciones globales así como disminuir el coste de combustible y tipos de reformado novedosos que disminuyen costes energéticos. Además, se han planteado dispositivos capaces de aprovechar el calor disipado de la pila y produciendo mayor potencia. También, se han detallado maneras de reducir la unidad de coste por unidad de energía como estudios exergéticos o sistemas combinados. Estos estudios descritos tienen como objetivo la reducción de costes y mejora de eficiencias que hagan a esta tecnología más competente frente a otros sistemas de generación de energía y que posibiliten una mayor comercialización e implantación de ella en nuestra sociedad actual.

REFERENCIAS

- Yolanda, M. S., & Becerra, J. O. (2010). *Hidrógeno y pilas de combustible: Estado actual y perspectiva inmediata*. Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.
- Grosz, F. (1991). *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells: Held from 2 to 5 July 1991 in Athens, Greece*. Brussels, Belgium: Commission of the European Communities.
- EL HIDRÓGENO Y LAS PILAS DE COMBUSTIBLE. (2007). Manuscript, Junta de Castilla y León
- Paloma, A. (n.d.). *Energías Renovables para todos*. Manuscript, Iberdrola.
- Alves, H. J., Junior, C. B., Niklevicz, R. R., Frigo, E. P., Frigo, M. S., & Coimbra-Araújo, C. H. (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(13), 5215-5225
- FuelCellToday - The leading authority on fuel cells. (n.d.). Retrieved March 02, 2016, from <http://www.fuelcelltoday.com/history>
- Antonio, L. S., Israel, D. G., & García, C. R. (2004). *La pila de combustible*. Valladolid: Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.
- Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Chichester, West Sussex: J. Wiley.
- Hacquard, A. Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance. Retrieved from <https://www.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-051205-151955/unrestricted/A.Hacquard.pdf>
- Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. New York: Elsevier Advanced Technology.
- Medvedev, A., & Demin, A. (n.d.). Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Progress in Materials Science*.
- Timurkutluk, B. (n.d.). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Bagotskiĭ, V. S. (2009). *Fuel cells: Problems and solutions*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- Park, K., Lee, S., Bae, G., & Bae, J. (2015). Performance analysis of Cu, Sn and Rh impregnated NiO/CGO91 anode for butane internal reforming SOFC at intermediate temperature. *Renewable Energy*, 83, 483-490.

- Ozcan, H. (n.d.). Performance evaluation of an SOFC based trigeneration system using various gaseous fuels from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.
- Flavio, M. (n.d.). Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.
- Cinti, G. (n.d.). SOFC fuelled with reformed urea. *Applied Energy*. fuelled with reformed urea
- Fang, Q. (n.d.). SOFC stack performance under high fuel utilization. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015.
- Viswanathan, B., & Scibioh, M. A. (2007). *Fuel cells: Principles and applications*. Hyderabad: Universities Press.
- Arduino, F., & Santarelli, M. (2016). Total cost of ownership of CHP SOFC systems: Effect of installation context. *Energy Policy*, 93, 213-228.
- Liao, T., Cai, L., Zhao, Y., & Chen, J. (2016). Efficiently exploiting the waste heat in solid oxide fuel cell by means of thermophotovoltaic cell. *Journal of Power Sources*, 306, 666-673.
- Ullah, K., Akikur, R., Ping, H., Saidur, R., Hajimolana, S., & Hussain, M. (2015). An experimental investigation on a single tubular SOFC for renewable energy based cogeneration system. *Energy Conversion and Management*, 94, 139-149.
- Baghernejad, A., Yaghoubi, M., & Jafarpur, K. (2015). Optimum power performance of a new integrated SOFC-trigeneration system by multi-objective exergoeconomic optimization. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 73, 899-912.
- Alemo, P. V. (2007). *Progress in fuel cell research*. New York: Nova Science.
- Srinivasan, S. (2006). *Fuel cells: From fundamentals to applications*. New York: Springer.
- Rodríguez-López, S., Comesaña, R., Val, J. D., Durán, A., Justo, V., Serbena, F., & Pascual, M. (2015). Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4475-4484.
- Segarra, M., Espiell, F., & Morales, M. (2015). Selection of Thermoelectric Materials to Improve the Efficiency of SOFC Devices Through Cogeneration. *Materials Today: Proceedings*, 2(2), 858-864.
- Singhal, S. (n.d.). SOLID OX IDE FUEL CELLS: AN OVERVIEW. *Pacific Northwest National Laboratory*.
- Barelli, L., Bidini, G., Cinti, G., & Ottaviano, A. (2016). SOFC regulation at constant temperature: Experimental test and data regression study. *Energy Conversion and Management*, 117, 289-296.
- Lorenzo, G. D., & Fragiaco, P. (2015). Energy analysis of an SOFC system fed by syngas. *Energy Conversion and Management*, 93, 175-186.
- Ho, T. X., Kosinski, P., Hoffmann, A. C., & Vik, A. (2008). Numerical modeling of solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 63(21), 5356-5365.

Liu, H., Akhtar, Z., Li, P., & Wang, K. (2014). Mathematical Modeling Analysis and Optimization of Key Design Parameters of Proton-Conductive Solid Oxide Fuel Cells. *Energies*, 7(1), 173-190.

Chinda, P., Chanchaona, S., Brault, P., & Wechsato, W. (2011). A solid oxide fuel cell micro-scale modeling with spherical particle shaped electrodes. *Eur. Phys. J. Appl. Phys. The European Physical Journal Applied Physics*, 54(2), 23411

ANEXO

A continuación se detallan los códigos escritos en EES para el cálculo del modelo matemático de la pila de combustible SOFC.

"Cálculo de concentración en la superficie"

$$(i \cdot 10000 / (2 \cdot F)) \cdot ((1/h_i) + (\text{esp}_a / D_1)) = Y$$

$$F = 96484.5561$$

$$h_i = 0.6$$

$$\text{esp}_a = 1000 \cdot 10^{-6}$$

$$1/D_1 = ((1/D_{12}) + (1/D_{ik})) \cdot \text{tortuosity} / \text{porosity}$$

$$\text{tortuosity} = 2.75$$

$$\text{porosity} = 0.375$$

$$D_{ik} = 97 \cdot \text{re} \cdot (T/M_1)^{0.5}$$

$$\text{re} = 0.75 \cdot 10^{-6}$$

$$T = 1273$$

$$M_1 = 2$$

$$D_{12} = 0.0101 \cdot (T^{1.75}) \cdot (((1/M_1) + (1/M_2))^{0.5}) / (P \cdot ((V_1^{0.333}) + (V_2^{0.333}))^2)$$

$$M_2 = 18$$

$$V_1 = 7.07$$

$$V_2 = 12.7$$

$$P = 1$$

"Cálculo del voltaje de la pila"

$$i \cdot 10000 = j_o \cdot (\exp((\beta \cdot n \cdot F \cdot \text{rend}) / R \cdot T) - \exp(-((1 - \beta) \cdot n \cdot F \cdot \text{rend}) / R \cdot T))$$

$$j_o = 400 \cdot 0.21^{0.5}$$

$$\beta = 0.5$$

$$n = 2$$

$$F = 96484.5561$$

$$R = 8.314$$

$$T = 1273$$

$$f = 13.29$$

$$\text{Voltaje} = \text{OCV} - \text{rend}$$

$$\text{OCV} = 1.1$$