

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de la Energía

Pilas de Combustible de Alta Temperatura
Reversibles

Autor: Francisco Javier Rodríguez Balboa

Tutor: Manuel Felipe Rosa Iglesias

Dpto. Ingeniería Energética. Grupo de Termotecnia
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de la Energía

Pilas de Combustible de Alta Temperatura Reversibles

Autor:

Francisco Javier Rodríguez Balboa

Tutor:

Manuel Felipe Rosa Iglesias

Catedrático de Universidad

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2019

Trabajo Fin de Grado: Pilas de Combustible de Alta Temperatura Reversibles

Autor: Francisco Javier Rodríguez Balboa

Tutor: Manuel Felipe Rosa Iglesias

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

A mi padre

Agradecimientos

Cuando estas al final de esta etapa, te vienen muchos recuerdos buenos a la cabeza. Aún así, no hay que olvidar que no ha sido un camino de rosas, y en los peores momentos es donde más brillan esas personas fundamentales en tu vida. Por ello, quiero darle las gracias:

En primer lugar, a mi familia. Mi madre, la que vela por todos nosotros y alberga un amor inmensurable hacia su familia, sin ninguna duda, sin ella no habría llegado hasta aquí. Mi hermano, que cuida de mí desde que nací y creo firmemente que lo seguirá haciendo toda la vida, por esto le doy las gracias y aunque él no lo sepa, yo también cuidó de él, o al menos eso intento. Mi padre, sobran las palabras. Sacrificio, trabajo, cariño, humildad, respeto, honestidad...y podría seguir sin cansarme describiendo lo que he aprendido de él, lo que me ha inculcado y lo que representa para mí. Gracias por todo lo que me has dado, espero que estés orgulloso de mí. Mi abuela Ana, el pilar donde se sustenta toda una familia y la que la une, junto a mis tías Pilar y Anamari, que también son protagonistas en esta historia. Simplemente, gracias por existir y por estar ahí siempre.

En segundo lugar, me gustaría darle las gracias a Cristina, la cual me ha levantado cada vez que he tropezado, y he de admitir que algunas de esas caídas han sido para quedarme en el suelo arrastrándome, pero ella, aún no se cómo, siempre lo consigue, siempre me ofrece la mano y me ayuda a seguir. Mil gracias. Y a su familia, la cuál me ha acogió desde el primer momento como un miembro más, y me ha ayudado en todo lo que he necesitado. Gracias.

Por último, agradecer a los compañeros que he conocido durante este viaje y he tenido la suerte de que me acompañen. Y sobretodo, agradecer a los que pasaron de compañeros a amigos, y de amigos a familia. Gracias por vuestra ayuda, apoyo y amistad.

Francisco Javier Rodríguez Balboa

Sevilla, 2019

Resumen

Nuestro planeta está sufriendo un agotamiento de los recursos fósiles y una elevada contaminación ambiental debido al uso de estos. El momento de actuar no es en un futuro próximo, el momento de actuar es ahora. Cada vez se disponen de más recursos tecnológicos para poder afrontar esta situación, y se debe intentar implantar paulatinamente las nuevas tecnologías que provean de la energía necesaria para abastecer a la población sin necesidad de altas contaminaciones ni repercusiones sobre el medio ambiente.

Una de las tecnologías en auge en los últimos años es la tecnología del hidrógeno. Este elemento químico no se puede considerar una fuente de energía, pero si un vector energético mediante el cual se puede almacenar, transportar y posteriormente producir energía de cero emisiones.

Aunque en la actualidad la mayor parte del hidrógeno se obtiene a partir del reformado de gas natural, existe la posibilidad de utilizar la electrólisis para que una cierta corriente o cantidad de agua, mediante la aplicación de una corriente eléctrica, se pueda disociar en hidrógeno y oxígeno, sus componentes principales. De esta manera se puede transformar la energía eléctrica en energía química en forma de hidrógeno. Este hidrógeno producido puede ser comprimido, licuado o mezclado con compuestos metálicos para posteriormente almacenarlo y/o transportarlo.

En el momento que se quiera revertir el proceso, se puede hacer uso de una pila de combustible para hacer reaccionar al hidrógeno almacenado con oxígeno (o aire) y así transformar la energía química del hidrógeno en energía eléctrica de nuevo, produciendo residuos inocuos tales como el vapor de agua y el calor.

Si todos estos procesos se agrupan en un mismo equipo, se obtiene el objeto de este trabajo: La pila de combustible de alta temperatura reversible. Un dispositivo que combina la celda electrolítica con la que se produce el hidrógeno, el sistema de almacenamiento de éste, y la pila de combustible para volver a transformar la energía química en electricidad.

Por lo tanto, el presente trabajo comienza explicando la tecnología del hidrógeno y los tipos de producción de hidrógeno, almacenamiento de hidrógeno y pilas de combustible. Continúa en el segundo bloque centrándose en los equipos de alta temperatura, y termina dando un repaso al estado actual de los sistemas de alta temperatura reversibles poniendo especial interés en las limitaciones de esta tecnología y en cuales son las líneas de investigación actuales.

Abstract

Our planet is suffering from depletion of fossil resources and high environmental pollution due to their use. The time to act is not in the near future, the time to act is now. Every time more technological resources are available to be able to face this situation, and efforts should be made to gradually introduce new technologies that provide the energy needed to supply the population without the need for high pollution or environmental impact.

One of the technologies booming in recent years is hydrogen technology. This chemical element cannot be considered an energy source, but an energy vector through which it can be stored, transported and then produce zero emissions energy.

Although at present most hydrogen is obtained from natural gas refurbishment, there is the possibility of using electrolysis so that a certain current or quantity of water through the application of an electric current can be dissociated into hydrogen and oxygen, its main components. This way electrical energy can be transformed into chemical energy in the form of hydrogen. This hydrogen produced can be compressed, liquefied or mixed with metal compounds for later storage and/or transport.

At the time you want to reverse the process, you can make use of a fuel cell to react to the hydrogen stored with oxygen (or air) and thus transform the chemical energy of hydrogen into electrical energy again, producing safe waste such as water vapour and heat.

If all these processes are grouped together in one piece of equipment, the object of this work is obtained: The high temperature reversible fuel cell. A device that combines the electrolyte cell with which hydrogen is produced, the storage system of the hydrogen, and the fuel cell to transform the chemical energy back into electricity.

This work therefore, begins by explaining the technology of hydrogen and the types of hydrogen production, hydrogen storage and fuel cells. It continues in the second block focusing on high temperature equipment, and ends by reviewing the current state of reversible high temperature systems by putting special interest in the limitations of this technology and which are the current lines of research.

Índice

Agradecimientos	9
Resumen	11
Abstract	13
Índice	15
Índice de Tablas	17
Índice de Ilustraciones	19
Índice de Ecuaciones	21
1 Introducción a la Economía del Hidrógeno	23
1.1 <i>Producción de Hidrógeno</i>	24
1.1.1 Reformado de Combustibles	24
1.1.1.1 Reformado con vapor – RV (Steam reforming – SR)	25
1.1.1.2 Oxidación Parcial – OXP (Partial oxidation – POX)	25
1.1.1.3 Reformado autotérmico (Autothermal Reforming – ATR)	26
1.1.1.4 Water gas shift (WSG)	26
1.1.2 Electrólisis	27
1.2 <i>Almacenamiento de Hidrógeno</i>	28
1.2.1 Hidrógeno Comprimido	30
1.2.2 Hidrógeno Licuado	32
1.2.3 Hidruros Metálicos	34
1.3 <i>Pilas de Combustible</i>	35
1.3.1 Funcionamiento	35
1.3.2 Rendimiento	36
1.3.3 Tipos de Pilas de Combustible	36
1.3.3.1 PEMFC (Proton Exchange membrane fuel cell): Pilas de combustible de intercambio protónico	37
1.3.3.2 AFC (Alkaline fuel cell): Pilas de combustible alcalinas.	38
1.3.3.3 PAFC (Phosphoric acid fuel cell): Pilas de combustibles de ácidos fosfóricos.	39
1.3.3.4 MCFC (Molten carbonate fuel cell): Pilas de combustible de carbonatos fundidos.	40
1.3.3.5 SOFC (Solid oxide fuel cell): Pilas de combustible de Óxidos Sólidos	41
1.3.3.6 DMFC (Direct methanol fuel cell): Pilas de combustible de metanol directo.	42
2 Electrolizadores y Pilas de Combustible de Alta Temperatura	43
2.1 <i>Electrolizadores de Alta Temperatura</i>	43
2.1.1 Principios de Funcionamiento	44
2.1.2 Requisitos para los componentes SOEC	46
2.2 <i>Pilas de Combustible de Alta Temperatura – SOFC</i>	47
2.2.1 Funcionamiento	47
2.2.2 Características	48
2.2.3 Diseños de SOFC	48

2.2.3.1	Requisitos para el Diseño de Pilas SOFC	48
2.2.3.2	Configuración de Celda Única	50
2.2.3.3	Configuración de Pilas (Celdas Interconectadas)	51
2.2.3.3.1	Diseño Tubular (Seal-less)	54
2.2.3.3.2	Diseño Microtubular	54
2.2.3.3.3	DISEÑO PLANAR (BIPOLAR/PLACA PLANA)	55
2.3	<i>Interés de los Sistemas Reversibles</i>	57
3	Sistemas Reversibles de Alta Temperatura	61
3.1	<i>Estado del Arte</i>	63
3.2	<i>Limitaciones</i>	65
3.3	<i>Líneas de Investigación</i>	66
	Conclusiones	67
	Bibliografía	69
	Referencias de figuras	73

Índice de Tablas

<i>Tabla 1: Densidades gravimétricas y volumétricas de diferentes hidruros, en comparación con la densidad del hidrógeno líquido y del hidrógeno gaseoso a alta presión.</i>	34
<i>Tabla 2: Tipos de Pilas de Combustible</i>	37

Índice de Ilustraciones

<i>Ilustración 1: Esquema básico reformado de combustibles</i>	24
<i>Ilustración 2 : Reactor de Reformado Autotérmico</i>	26
<i>Ilustración 3 : Producción primaria y secundaria de Hidrógeno</i>	27
<i>Ilustración 4: Esquema básico de la electrólisis del agua</i>	27
<i>Ilustración 5: Comparación de la energía por unidad de masa y la energía por unidad de volumen de varios combustibles en base a su poder calorífico inferior.</i>	28
<i>Ilustración 6: Volumen que ocupa una masa de hidrógeno (4 kg) en función del tipo de almacenamiento</i>	29
<i>Ilustración 7: Tipos de almacenamiento de hidrógeno</i>	30
<i>Ilustración 8: Esquema de los distintos tipos de depósitos para el almacenamiento de hidrógeno comprimido.</i>	31
<i>Ilustración 9: Método Linde para licuefacción de hidrógeno</i>	32
<i>Ilustración 10: Composición de un contenedor de Hidrógeno Líquido</i>	33
<i>Ilustración 11: Comparación de conversión de energía</i>	36
<i>Ilustración 12: Esquema de funcionamiento de una Pila PEM</i>	37
<i>Ilustración 13: Esquema de funcionamiento de una Pila Alcalina</i>	38
<i>Ilustración 14: Esquema de funcionamiento de una Pila de Ácido Fosfórico</i>	39
<i>Ilustración 15: Esquema de funcionamiento de una pila de carbonato fundido</i>	40
<i>Ilustración 16: Esquema de funcionamiento de una pila de óxidos sólidos</i>	41
<i>Ilustración 17: Esquema de funcionamiento de una pila de Metanol Directo</i>	42
<i>Ilustración 18: Esquema de la producción de hidrógeno mediante SOEC</i>	44
<i>Ilustración 19: Variación de las demandas energéticas en la producción electrolítica de H₂</i>	45
<i>Ilustración 20: Esquema funcionamiento SOFC</i>	47
<i>Ilustración 21: Requisitos para el diseño SOFC</i>	49
<i>Ilustración 22: Configuraciones de Celda Única para SOFC</i>	50
<i>Ilustración 23: Diseños de apilamientos para SOFC</i>	51
<i>Ilustración 24: Diferentes patrones de flujo para SOFC. (a: Espiral ; b: Serpentin ; c: Radial ; d: Biflujo)</i>	52
<i>Ilustración 25: Demostración de la trayectoria de la corriente en diseño Monolítico de SOFC</i>	53
<i>Ilustración 26: Diseño tubular SOFC</i>	54

Ilustración 27: Esquema de una Celda Microtubular	55
Ilustración 28: Configuración plana de SOFC con interconexiones acanaladas	56
Ilustración 29: Ciclo del Hidrógeno con Pila de Combustible	57
Ilustración 30: Ciclo del Hidrógeno con Motor de Hidrógeno	58
Ilustración 31: Esquema de funcionamiento de una Pila de Combustible de Óxido Sólido Reversible	58
Ilustración 32: Sistema RSOFC de la arma de EE.UU	62
Ilustración 33: Sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido en el RSOFC de la marina de los EE.UU	63

Índice de Ecuaciones

<i>Ecuación 1: Reacción Water-Gas shift</i>	26
<i>Ecuación 2: Ecuación global de la electrólisis del agua</i>	28
<i>Ecuación 3: Ecuación Electrolizador Óxido Sólido Alta Temperatura</i>	44
<i>Ecuación 4: Ecuación energética Proceso SOEC</i>	45

1 INTRODUCCIÓN A LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón?, pregunto Pencroft. Agua, respondió Harding.

La electricidad ha permitido descomponer el agua en sus elementos primitivos, lo cual hará que se convierta en una fuerza poderosa y manejable.

Si, amigos míos, creo que algún día se empleará agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que esta formada, usados por separado o en forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor, de una intensidad de la que el carbón no es capaz.

El agua será el carbón del futuro.

-Julio Verne-

La Isla Misteriosa, 1874.

El hidrógeno es el elemento más simple de la tabla periódica y el más abundante en el universo. Sin embargo, éste tan sólo se encuentra combinado con otros elementos en la naturaleza, como pueden ser el oxígeno, formando así el agua (H₂O), o compuestos orgánicos, formando así los hidrocarburos que hoy en día componen los combustibles más usados (gasolina, propano, metanol, gas natural).

El hidrógeno almacena hasta el triple de energía por unidad de masa que el resto de combustibles, sin embargo, al poseer una densidad muy baja, la energía por unidad de volumen es muy pequeña. Debido a esto, el hidrógeno presenta algunos problemas en sus etapas de almacenamiento, transporte y distribución.

Debido a que el hidrógeno no se encuentra de forma aislada en la naturaleza, es preciso obtenerlo por medio de distintos métodos.

En los hidrocarburos se puede separar el hidrógeno usando un método llamado “reformado de combustible”, el cual consiste someramente en la aplicación de calor para la disociación de dichos elementos. De hecho, la mayor parte del hidrógeno producido actualmente en el mundo procede del reformado del gas natural.

Pero esto no es todo, ya que también se puede producir hidrógeno a través de la “Electrólisis”, la cual consiste en el sometimiento al paso de una corriente eléctrica a una cierta cantidad de agua para separarla en hidrógeno y oxígeno. Este método presenta una ventaja esencial frente al reformado de combustibles, y es que no produce ningún residuo contaminante y prescinde del uso de combustibles fósiles los cuáles están condenados a agotarse en un corto periodo de tiempo.

Una vez se ha obtenido el hidrógeno, tenemos varias opciones para su aprovechamiento. Una de ellas es producir su combustión en un motor de combustión de hidrógeno, el cual no produciría contaminación a pesar de la gran cantidad de energía que posee el Hidrógeno. De hecho, la NASA lleva varias décadas usando hidrógeno para la propulsión de sus cohetes espaciales.

Otra opción es volver a producir energía eléctrica introduciendo el hidrógeno en una pila de combustible, la cual invierte el proceso ocurrido en el electrolizador, es decir, mediante las moléculas

de hidrógeno y oxígeno por separado, se pueden combinar para convertir la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. También se puede obtener esta corriente introduciendo directamente un hidrocarburo en la pila de combustible, dentro de la cual se produciría en primer lugar el reformado de combustible, para proceder a continuación a combinar el hidrógeno obtenido con oxígeno (o aire).

Centrándonos en las características que definen al Hidrógeno, una de las principales ventajas es que se puede convertir directamente en energía eléctrica, sin necesidad de utilización de un ciclo de potencia intermedio. Debido a que no se posee este ciclo termodinámico intermedio se pueden alcanzar rendimientos energéticos muy altos, ya que el proceso no está limitado por el rendimiento del ciclo de Carnot.

Otra de las principales ventajas es que, sin ser un recurso energético, es útil en el transporte y almacenamiento de energía. El hidrógeno puede jugar un papel importante en la reducción de la dependencia energética en el caso en el que la energía esté producida por medios alternativos a los combustibles convencionales.

En definitiva, el hidrógeno no es un recurso energético, si no un VECTOR energético, es decir un portador de energía ya que se debe obtener a partir de alguna fuente energética, y cuando está producido, éste contiene una cierta cantidad de energía. El hidrógeno, en definitiva, sirve para transportar y almacenar energía.

1.1 Producción de Hidrógeno

La producción de hidrógeno consiste en la obtención de este elemento mediante el uso de algún método y a partir de alguna de las sustancias mencionadas anteriormente, las cuales pueden ser agua, hidrocarburos o biomasa.

A continuación, se procede a explicar los métodos más comunes de producción de hidrógeno tanto a partir de hidrocarburos como a partir de agua, es decir, mediante reformado de combustible y mediante electrólisis.

1.1.1 Reformado de Combustibles

El reformado de combustible tiene unos pasos bien diferenciados y con distintos objetivos.

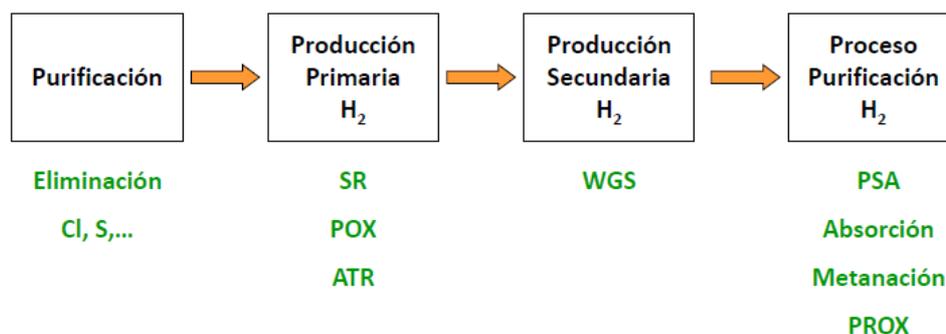


Ilustración 1: Esquema básico reformado de combustibles

El primer paso es el de purificación, es decir, se eliminan sustancias indeseables de los combustibles las cuales no se pueden aprovechar e incluso pueden dañar los equipos o contaminar el medio ambiente, tales como el cloro o el azufre.

Tras esto, se realiza la producción primaria de Hidrógeno donde se obtiene la mayor parte del hidrógeno que posee el hidrocarburo.

Una vez realizada la producción primaria, se intenta obtener el resto del hidrógeno que posee el combustible mediante la producción secundaria, en la cuál mediante la aplicación de más temperatura a los hidrocarburos resultados de la producción primaria se consigue obtener el Hidrógeno restante.

Por último, se realiza la purificación del Hidrógeno ya que las pilas de combustible necesitan que el hidrógeno con el que se les vaya a alimentar tenga bajos niveles de CO, lo que se obtiene sometiendo al Hidrógeno a altas temperaturas y haciéndolo pasar por alguno de los procesos que se detallarán más adelante.

1.1.1.1 Reformado con vapor – RV (Steam reforming – SR)

El reformado con vapor se utiliza mayoritariamente con gas natural (metano) aunque también se puede alimentar este proceso con gas licuado del petróleo. Es el método más usado para la producción de hidrógeno, de hecho, el 90% de la producción mundial de hidrógeno se realiza a través del reformado de metano con vapor.

En el reformado, se utiliza una corriente de vapor de agua a alta temperatura (600°C – 900°C) para hacerlo reaccionar con el metano a una presión moderada en presencia de un catalizador para así producir hidrógeno. Además del hidrógeno, en esta reacción se obtiene también monóxido de carbono, dióxido de carbono y otros compuestos minoritarios. En este proceso se utiliza parte del combustible para generar el calor que precisan las reacciones del reformado, ya que éstas son reacciones endotérmicas.

1.1.1.2 Oxidación Parcial – OXP (Partial oxidation – POX)

En la oxidación parcial, el metano y otros hidrocarburos en el gas natural reaccionan con una cantidad limitada de oxígeno (normalmente del aire), a una temperatura de unos 1100°C, la cual no es suficiente para oxidar completamente los hidrocarburos a dióxido de carbono y agua. Con menos de la cantidad estequiométrica de oxígeno en la reacción, los productos de ésta son principalmente hidrógeno y monóxido de carbono (más nitrógeno si la reacción se ha llevado a cabo con aire en lugar de oxígeno puro) y una cantidad pequeña de dióxido de carbono con otros compuestos.

La eficiencia de este método es elevada, aunque menor que la del reformado con vapor debido a las altas temperaturas y a los problemas de recuperación de calor. Por otra parte, debido a que la reacción es exotérmica, no se necesita aporte de energía externa para que se produzca la reacción.

1.1.1.3 Reformado autotérmico (Autothermal Reforming – ATR)

El reformado autotérmico es la combinación del reformado con vapor endotérmico y la oxidación parcial exotérmica en un solo reactor. Se considera que este proceso es térmicamente autosuficiente y no requiere de una fuente de calor externa.

En primer lugar, el hidrocarburo y el vapor se oxidan parcialmente con el oxígeno cerca de la parte superior del reactor, mediante una reacción exotérmica. Esta reacción proporciona el calor requerido para que el CO₂ producido reaccione con el hidrocarburo y produzca un gas rico en hidrógeno y monóxido de carbono llamado Gas de Síntesis o Sintegas (Syngas, en inglés).

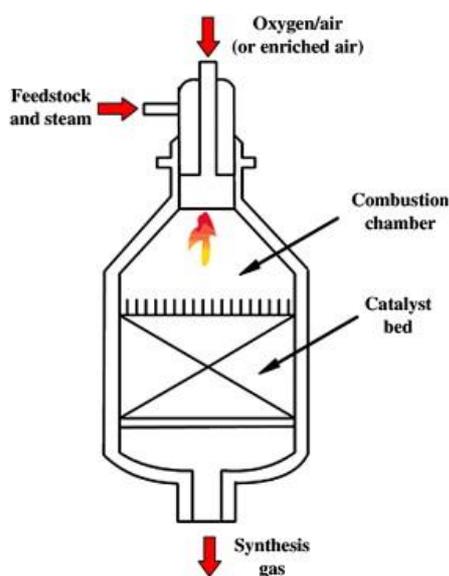


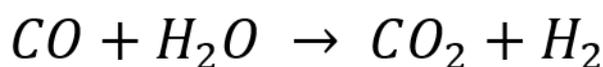
Ilustración 2 : Reactor de Reformado Autotérmico

1.1.1.4 Water gas shift (WSG)

La reacción de Water gas shift es necesaria porque el gas de síntesis producto de la producción primaria contiene grandes cantidades de monóxido de carbono e hidrógeno, además de otros gases en menores proporciones.

El método “Water Gas shift” y el reformado con vapor son las principales reacciones utilizadas para la producción de hidrógeno.

Una vez se ha realizado el reformado con vapor, o cualquiera de los otros métodos de producción primaria, se obtiene un gas que contiene hidrógeno y altas cantidades de monóxido de carbono. La reacción Water Gas Shift produce la reacción de dicho monóxido de carbono con agua, para dar lugar a dióxido de carbono e hidrógeno.



Ecuación 1: Reacción Water-Gas shift

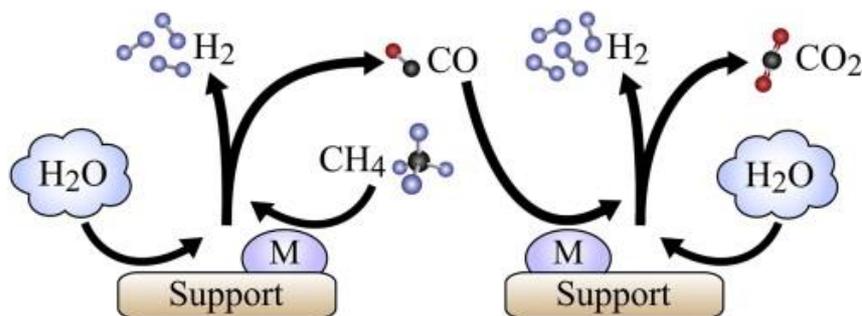


Ilustración 3 : Producción primaria y secundaria de Hidrógeno

1.1.2 Electrólisis

La RAE define la electrólisis como “Descomposición en iones de una sustancia en disolución mediante la corriente eléctrica”. A raíz de esta definición es deducible que la electrólisis del agua consiste en la descomposición de esta sustancia (H_2O) en sus iones Hidrógeno (H) y Oxígeno (O) mediante la aplicación de una corriente eléctrica.

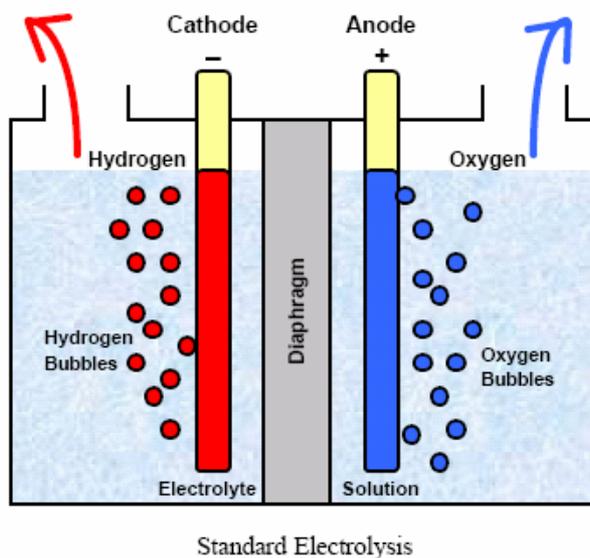


Ilustración 4: Esquema básico de la electrólisis del agua

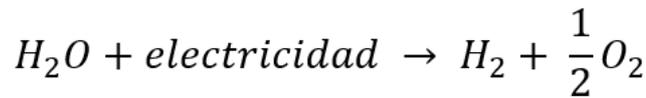
En primer lugar, para que la electrólisis pueda darse, es necesario que el agua que se utilice no sea pura, es decir agua destilada, ya que se precisa que contenga una mínima cantidad de sales y minerales para que ésta sea conductora de la electricidad. Aun así, a temperatura ambiente la conductividad del agua es muy pobre, por lo que se utiliza un ácido o una base para mejorar la conductividad de ésta. A esta sustancia se le llama electrolito y existen varios tipos en función de su composición.

Típicamente, una unidad de electrólisis de agua consiste en un ánodo y un cátodo separado con un electrolito y una fuente de alimentación. El electrolito puede estar hecho de una solución acuosa que

contiene iones, una membrana de intercambio de protones (PEM) o una membrana cerámica de intercambio de iones de oxígeno.

Se aplica una corriente continua (CC) desde el terminal negativo de la fuente de CC al cátodo (reacción de reducción), donde se produce el hidrógeno. En el ánodo, los electrones producidos por la reacción electroquímica vuelven al terminal positivo de la fuente de CC.

La electrólisis del agua no es un fenómeno espontáneo porque el potencial de reacción global estándar es negativo. Por lo tanto, necesita una intervención externa (fuente de energía) y aunque en función del electrolito utilizado, las semirreacciones en los terminales serán distintas, la reacción global no varía y se puede escribir como:



Ecuación 2: Ecuación global de la electrólisis del agua

1.2 Almacenamiento de Hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno es uno de los puntos clave en la tecnología del hidrógeno ya que está suponiendo una de las principales trabas en su desarrollo. Para las posibles aplicaciones del hidrógeno, como el uso de éste como vector de energía proveniente de fuentes renovables, se necesita un almacenamiento eficiente, fiable y económico. También son muy importantes estas características para el uso del hidrógeno en el sector transportes, ya que es necesario el desarrollo de un sistema de almacenamiento a bordo que permita proporcionar una cantidad de hidrógeno suficiente para una larga autonomía con un peso y volumen bajos y una gran seguridad.

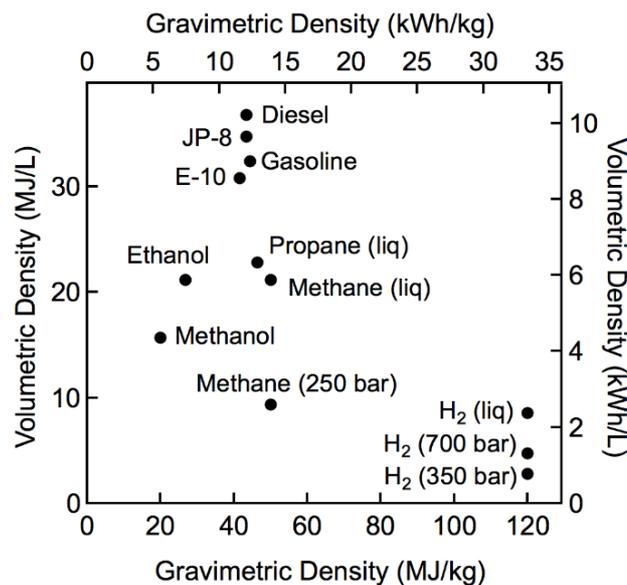


Ilustración 5: Comparación de la energía por unidad de masa y la energía por unidad de volumen de varios combustibles en base a su poder calorífico inferior.

Las características físicas y químicas del hidrógeno son el principal inconveniente a la hora de almacenarlo. Esto es debido a diversos motivos, entre ellos que este compuesto posee una gran densidad energética por unidad de masa, sin embargo, debido a su baja densidad cuenta con una densidad energética por unidad de volumen muy baja respecto a la mayoría de los combustibles fósiles (ver ilustración 5). Si a este inconveniente le sumamos que el hidrógeno tiene una gran difusividad y permeabilidad, lo que provoca que sea capaz de difundirse incluso a través de sólidos, nos resulta que el almacenamiento de hidrógeno se dificulta en gran medida ya que éste último inconveniente puede provocar la pérdida del combustible almacenado y la posible fragilización de los metales que se hayan empleado para confinarlo.

Por lo tanto, podemos concluir que para que el almacenamiento sea eficiente y no sean necesarios grandes volúmenes de hidrógeno para proporcionar una cantidad de energía relativamente grande, tenemos que aplicar algún proceso antes de almacenarlo. Estos procesos pueden ser físicos, ya que se puede comprimir el hidrógeno o se puede pasar de estado gaseoso a estado líquido, y también pueden ser químicos, incluyendo el hidrógeno dentro de algunas estructuras sólidas. En la ilustración 6 se puede observar la diferencia de volumen que ocupa la misma masa de hidrógeno en función de la técnica utilizada para su almacenaje, incluyendo el almacenamiento como hidrógeno comprimido, hidrógeno licuado e hidruros metálicos, en definitiva los más importantes y utilizados actualmente.



Ilustración 6: Volumen que ocupa una masa de hidrógeno (4 kg) en función del tipo de almacenamiento

Por tanto, el almacenamiento físico incluye almacenamiento en forma de gas comprimido o licuado, y el almacenamiento químico incluye entre otros el almacenamiento en forma de hidruros metálicos, hidruros químicos y nanotubos de carbono. Se puede observar esta clasificación en la ilustración 7.

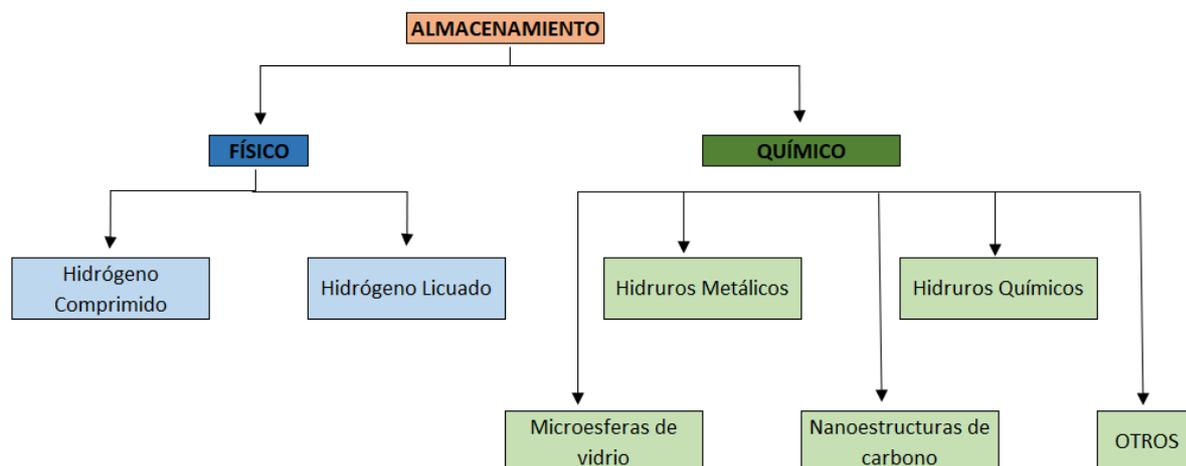


Ilustración 7: Tipos de almacenamiento de hidrógeno

Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno también se pueden clasificar atendiendo a su tiempo de almacenamiento y al tipo de uso:

- En función del tiempo podemos distinguir entre almacenamiento a corto plazo (diario y semanal) y almacenamiento a medio plazo o estacional (por ejemplo, de verano a invierno).
- En función del uso se puede clasificar en almacenamiento estacionario principalmente para uso industrial, y almacenamiento móvil para sector transporte o para distribución.

1.2.1 Hidrógeno Comprimido

A temperatura ambiente el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso, pero con una densidad energética por unidad de volumen muy baja. Es por esto por lo que se suele almacenar a altas presiones, en un rango de 200-700 bar.

Para el almacenamiento a tan altas presiones es necesario el uso de recipientes preparados especialmente para este fin, ya que éstos tienen que soportar grandes tensiones además de un gran número de ciclos de carga y descarga, por lo cual están sometidos a fatigas muy severas. A parte de la presión, estos recipientes deben ser capaces de retener el hidrógeno, ya que éste es capaz de permear a través de múltiples materiales debido al tamaño tan reducido de sus moléculas.

Hasta ahora se han desarrollado cuatro tipos de tanques para el almacenamiento y transporte de hidrógeno a presión, los cuáles se muestran en la siguiente ilustración:

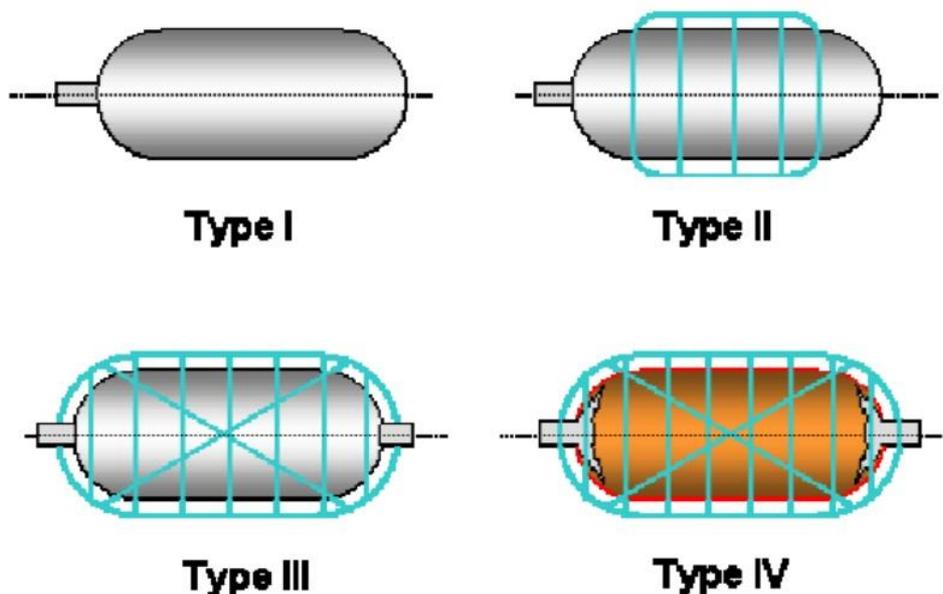


Ilustración 8: Esquema de los distintos tipos de depósitos para el almacenamiento de hidrógeno comprimido.

- Tipo I: Sin costuras, fabricados de aluminio o acero. Presiones no superiores a 175 bar (aluminio) y 200 bar (acero). Paredes muy gruesas, por lo tanto, depósitos muy pesados. Son una opción económica para el almacenamiento en aplicaciones estacionarias.
- Tipo II: Sin costuras, de acero o aluminio y reforzados con materiales compuestos de fibra de carbono o vidrio. Presiones de hasta 1000 bar. Siguen siendo depósitos muy pesados, por lo que se suelen utilizar en aplicaciones estacionarias y no en la automoción. También suelen utilizarse en las hidrogeneras, debido a las elevadas presiones que soportan.
- Tipo III: Posee un forro metálico interno de acero o aluminio (con o sin costuras), el cual ayuda a evitar fugas de hidrógeno por difusión. Este forro está recubierto de un material compuesto con una disposición en distintas direcciones. Cuando el material compuesto es fibra de carbono, consiguen soportar presiones de hasta 700 bar. Debido al uso de los materiales compuestos, los cuáles poseen una baja densidad, se reduce el peso de estos depósitos por debajo de los de tipo I y II.
- Tipo IV: Se compone de un forro interno que evita la pérdida de hidrógeno por difusión, pero en este caso dicho forro está fabricado con un material plástico y reforzado con fibras de carbono dispuesto en distintas direcciones recubriendo la totalidad del forro. En la parte exterior se recubre el tanque con fibra de vidrio para poder proteger la superficie externa. Este tipo de tanques son capaces de almacenar hidrógeno con una presión de hasta 700 bar, como en el caso de los tanques tipo III, pero a diferencia de éstos, los de tipo IV eliminan prácticamente todo el material metálico, por lo que su peso se sitúa por debajo de los otros tres tipos de tanques. En contrapartida, el uso de plásticos tiene peores resultados que el metal a la hora de evitar los escapes por difusión.

1.2.2 Hidrógeno Licuado

El hidrógeno en estado líquido es otra de las formas de almacenamiento de hidrógeno, y en este caso se aumenta aún más que en el caso del hidrógeno comprimido la densidad energética por unidad de volumen, como se puede observar en las ilustraciones 5 y 6.

El mayor problema de esta tecnología es que la temperatura crítica del hidrógeno es de $20,38\text{K}$, es decir, $-252,77\text{C}$, por ello también se llama a esta tecnología almacenamiento criogénico. Al tener que alcanzar esta temperatura para licuarse y mantenerse por debajo de ella para que no se evapore durante el periodo de almacenamiento, este proceso conlleva un gasto bastante relevante en cuanto a energía se refiere. En concreto, alrededor del 33% del poder calorífico inferior (PCI) del hidrógeno es la energía que se usa para este proceso. Por lo que realmente se estaría aprovechando un 67% del poder calorífico que contiene el combustible. Normalmente una tecnología empieza a ser competitiva energéticamente hablando cuando dicho consumo baja del 20% del PCI del combustible utilizado.

Existen varios métodos de licuefacción de hidrógeno, pero el más usado en la actualidad es el “Método Linde”. Este método usa un compresor de múltiples etapas, una válvula de expansión, un intercambiador de calor y un depósito para el gas ya licuado como se puede observar en la ilustración 9.

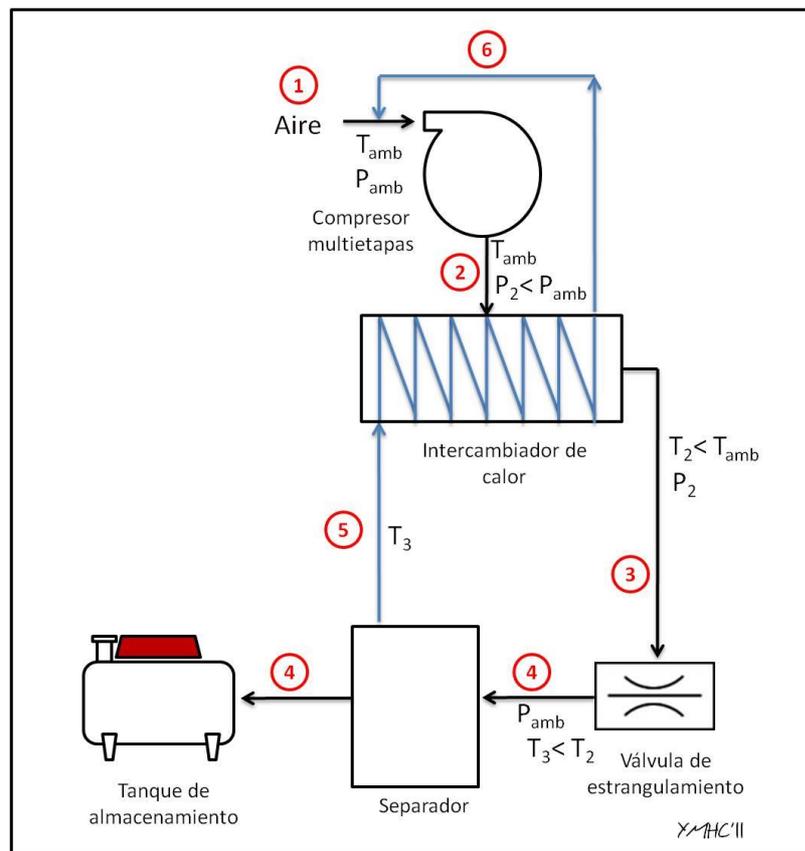


Ilustración 9: Método Linde para licuefacción de hidrógeno

En primer lugar, el gas entra al compresor de múltiples etapas aumentando así su presión isotérmicamente. Tras esto, pasa por un intercambiador que enfría la corriente gaseosa manteniendo constante la presión, para llevarlo a una válvula de estrangulamiento donde el gas se expande de forma isoentálpica. Cuando un gas baja su presión súbitamente (expansión súbita), también lo hace su temperatura debido al efecto Joule-Thomson, y el gas pasa a ser una corriente saturada. Es decir, conviven en la misma corriente líquido saturado con vapor saturado. El líquido se lleva al tanque de almacenamiento y el gas, al estar a la misma temperatura que el líquido se aprovecha para recircularlo por el intercambiador y enfriar la corriente gaseosa que sale del compresor. Una vez aprovechada esta baja temperatura del gas resultante, se vuelve a introducir en el compresor y se repite el ciclo.

Para almacenar este hidrógeno licuado, son necesarios contenedores o tanques almacenamiento criogenizados y aislados ya que el mayor problema del almacenamiento de hidrógeno como líquido son las pérdidas por evaporación flash. Es decir, al almacenarlo como líquido saturado, éste se encuentra en su punto de evaporación, por lo que cualquier aporte de calor al líquido supone la evaporación de una parte de éste y una reducción en la eficiencia del proceso, sobre todo si el hidrógeno evaporado se libera a la atmósfera y no se recupera.

Los tanques de almacenamiento criogénicos que se usan para este tipo de almacenamiento se construyen con el objetivo de minimizar las transferencias de calor, tanto por conducción, como convección y radiación.

Para evitar las pérdidas o la transferencia de calor al líquido mediante conducción y convección se construyen con dos paredes entre las cuales se realiza el vacío. De esta forma minimizamos la transferencia por conducción a través de las paredes, las cuales son aislantes, y por convección mediante el vacío.

Mediante la colocación de hasta 100 capas reflexivas de baja emitancia, normalmente plástico aluminado Mylar, se evita la transferencia de calor por radiación al hidrógeno.

A veces, para disminuir aun más la transferencia de calor, se dispone de nitrógeno líquido en la pared más externa del depósito.

En la siguiente ilustración se puede observar las partes que componen este contenedor.

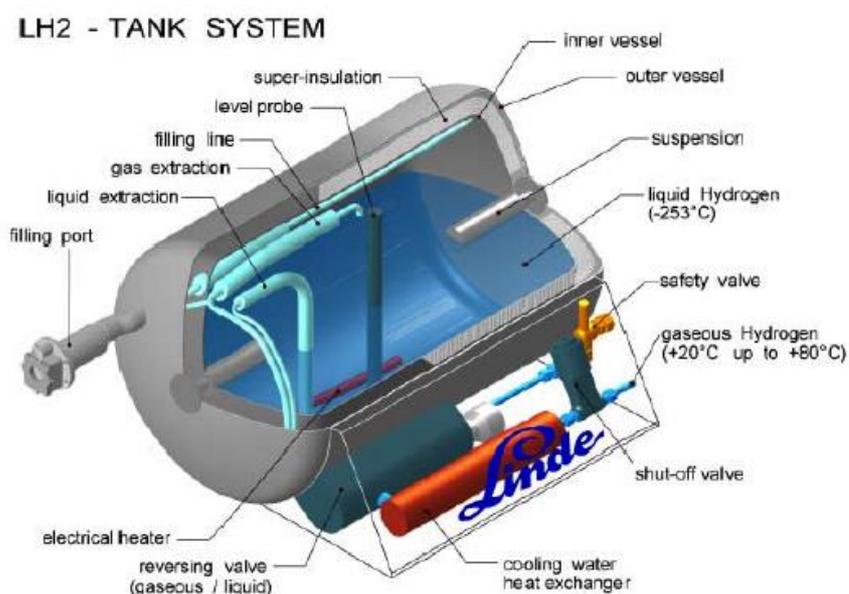


Ilustración 10: Composición de un contenedor de Hidrógeno Líquido

Normalmente se usan tanques esféricos para almacenar el hidrógeno líquido, ya que esta forma es la que posee menos superficie de transferencia por unidad de volumen, aunque a menudo se usan tanques cilíndricos ya que son más baratos de fabricar y la relación área de transferencia volumen es casi la misma.

Aún estando bien aislados los depósitos de almacenamiento, siempre hay una parte del hidrógeno que se evapora. Si el hidrógeno es licuado en el mismo sitio donde es almacenado, cabe la posibilidad de capturar el hidrógeno evaporado que sigue estando frío para volverlo a introducir en el proceso de licuación, si no es el caso, hay que purgar el hidrógeno, lo cual no conlleva grandes problemas de seguridad ya que el hidrógeno se difunde rápidamente.

1.2.3 Hidruros Metálicos

Los hidruros metálicos se forman a partir de unos compuestos metálicos que absorben hidrógeno reversiblemente bajo unas condiciones determinadas de presión y temperatura.

Estos hidruros metálicos presentan dos problemas principales. El primero es que generalmente se rompen en finas partículas después de repetidas absorciones y liberaciones de hidrógeno. El segundo de los problemas es que estos compuestos son muy sensibles a impurezas tales como el oxígeno o el monóxido de carbono, por lo que una minúscula cantidad de estas impurezas puede provocar que estos compuestos dejen de absorber hidrógeno.

Material	Gravimetric Density(%mass)	Volumetric Density (kg/m ³)
H₂ gas at 700 b	100	50
H₂ liquid	100	70
LaNi₅	1.5	120
FeTi	1.5	110
MgH₂	7.6	105
LiH	12.6	100
NaAlH₄	7.5	95
NH₃BH₃	19.6	100
LiBH₄	18.4	120

Tabla 1: Densidades gravimétricas y volumétricas de diferentes hidruros, en comparación con la densidad del hidrógeno líquido y del hidrógeno gaseoso a alta presión.

Esta es una alternativa atractiva debido a su versatilidad y porque los compuestos sólidos pueden almacenar más hidrógeno por unidad de volumen que el hidrógeno líquido en sí mismo (Tabla 1), además de aumentar la seguridad.

Un compuesto es adecuado si puede absorber / expulsar hidrógeno a una presión y temperatura moderadas que oscilan entre 0-100°C. Los compuestos más adecuados son los conocidos como compuestos intermetálicos cuya fórmula química es AB₅, AB₂ y AB (A y B son elementos con alta y baja afinidad con el hidrógeno, respectivamente) y que presentan un enlace metálico débil con el hidrógeno. Dichos compuestos han sido investigados y pueden absorber / expulsar el hidrógeno en solo unos minutos. Presentan una buena reversibilidad y son ideales para aplicaciones estacionarias como el almacenamiento de hidrógeno generado a partir de fuentes de energía renovables como la solar y la eólica.

En resumen, el problema de almacenar una gran cantidad de hidrógeno de una manera segura y económica aún no se ha resuelto y es un cuello de botella implementar la economía del hidrógeno como una alternativa viable. En este sentido, el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido presenta buenas oportunidades, ya que existe una amplia gama de familias de hidruros que se podrían usar en diferentes aplicaciones (estacionarias, móviles, de un solo uso, altas temperaturas ...). También tienen ventajas añadidas como el aumento en la seguridad, la eficiencia y la capacidad en comparación con los métodos convencionales. Actualmente existen compuestos que pueden almacenar hasta 150 kg H₂/m³ en un 20% en peso. La tecnología en la mayoría de estos hidruros es madura y las unidades de almacenamiento comerciales se han ido desarrollando durante años. Sin embargo, en otras familias (hidruros iónicos y complejos) se necesita más investigación y desarrollo técnico para encontrar soluciones factibles al problema de almacenamiento y, en consecuencia, avanzar en el terreno de la economía del hidrógeno.

1.3 Pilas de Combustible

Una pila de combustible es un dispositivo que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica mediante el uso de reacciones electroquímicas.

Las pilas de combustibles pueden asemejarse a las baterías, aunque las pilas pueden suministrar energía eléctrica durante un periodo de tiempo mucho más largo. Esto se debe a que las pilas reciben continuamente de forma externa combustible y aire (u oxígeno) mientras que una batería contiene solo una cierta cantidad limitada de material combustible y oxidante que se agotan con el uso. Por esto las pilas de combustible se han usado durante décadas en sondas espaciales, satélites y naves espaciales tripuladas.

1.3.1 Funcionamiento

Una celda de combustible (en realidad un grupo de celdas, que conforman una pila) tiene esencialmente los mismos tipos de componentes que una batería. Como en este último, cada celda de un sistema de pila de combustible tiene un par de electrodos coincidentes. Estos son el ánodo, que suministra electrones, y el cátodo, que absorbe electrones. Ambos electrodos deben estar sumergidos y separados por un electrolito, que puede ser un líquido o un sólido, pero que en cualquier caso debe conducir iones entre los electrodos para completar la reacción química del sistema. Un combustible, como el hidrógeno, se suministra al ánodo, donde se oxida, produciendo iones de hidrógeno y electrones. Se suministra un oxidante, como el oxígeno, al cátodo, donde los iones de hidrógeno del ánodo absorben los electrones de este último y reaccionan con el oxígeno para producir agua. La diferencia entre los niveles de energía de los electrodos (fuerza electromotriz) es el voltaje por celda. La cantidad de corriente eléctrica disponible para el circuito externo depende de la actividad química y la cantidad de sustancias suministradas como combustibles. El proceso de producción de corriente continúa mientras exista un suministro de reactivos, ya que los electrodos y el electrolito de una celda de combustible, a diferencia de los que se encuentran en una batería normal, están diseñados para permanecer sin cambios debidos a las reacciones químicas.

1.3.2 Rendimiento

El rendimiento máximo teórico de una pila de combustible es un 94,5% considerando un proceso a temperatura constante próxima a la temperatura ambiente. Sin embargo, las pilas que se usan hoy en día alcanzan unos rendimientos máximos de un 60%.

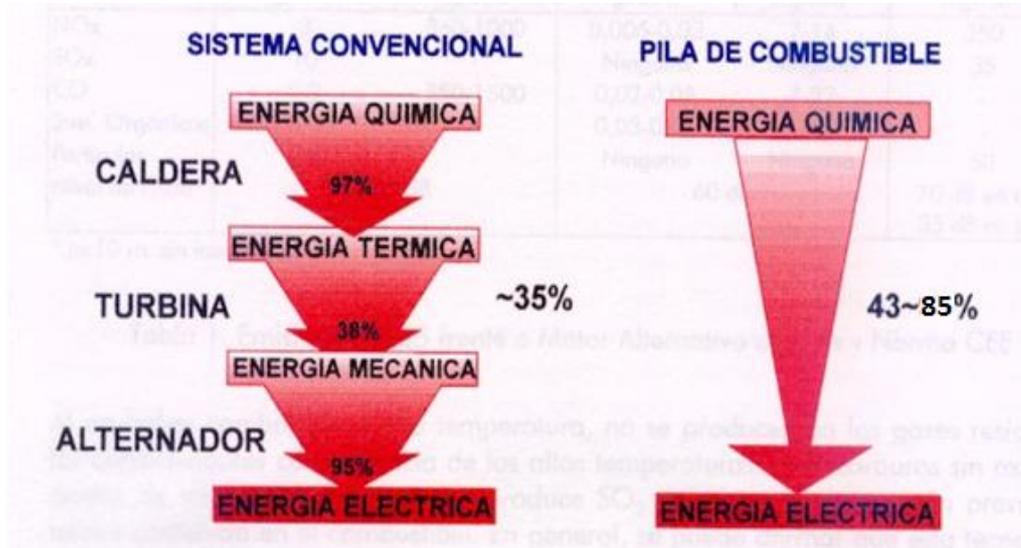


Ilustración 11: Comparación de conversión de energía

Como se puede observar en la ilustración 11, en las pilas de combustible no se pasa de energía térmica a energía mecánica (usualmente en una turbina), proceso el cual tiene un rendimiento muy bajo, por lo que el rendimiento total del ciclo resulta mayor que en el sistema convencional, ya que como se ha indicado anteriormente, el rendimiento de la conversión de energía química a energía eléctrica es bastante mayor, en torno al 60% actualmente.

Ahora bien, se pueden conseguir rendimientos de incluso un 80-85% en las pilas de combustible si se logra aprovechar el calor restante para calentar agua y se combina con sistemas de cogeneración, lo que viene a ser la combinación de pila de combustible y turbina de gas. Por ello se consiguen unos rendimientos bastantes elevados al trabajar con pilas de combustible de alta temperatura.

1.3.3 Tipos de Pilas de Combustible

Existen muchos tipos de pilas de combustible en la actualidad y se clasifican según el electrolito utilizado, ya que éste determina características como pueden ser el tipo de reacciones químicas que tienen lugar en la celda, el tipo de catalizadores que se requieren, el rango de temperaturas de operación y el combustible utilizado.

En la tabla 2 se presenta un resumen de los tipos de pilas de combustible más conocidas y sus principales características como la temperatura de operación, el rango de potencia o el electrolito utilizado.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana de Polímero Sólido	Solución Alcalina	Ácido Fosfórico	Carbonatos Fundidos	Óxido Sólido	Membrana de Polímero Sólido
Temperatura Operación (°C)	60 - 80	100 - 120	200 - 250	600 - 700	800 - 1000	50 - 120
Rango potencia	5 - 250 kW	5 - 150 kW	50 kW - 11 MW	100 kW - 2 MW	100 - 250 kW	5 kW
Ventajas	Baja Temperatura Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta H ₂ impuro	Reformado interno Cogeneración	Reformado interno Cogeneración	No necesita reformador de combustible
Aplicaciones	Transporte Portátiles Residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor	Portátiles

Tabla 2: Tipos de Pilas de Combustible

1.3.3.1 PEMFC (Proton Exchange membrane fuel cell): Pilas de combustible de intercambio protónico

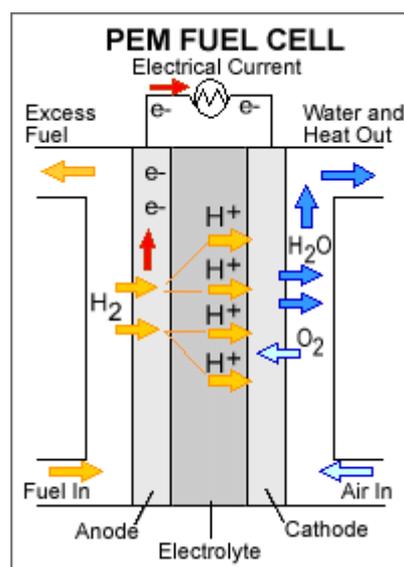


Ilustración 12: Esquema de funcionamiento de una Pila PEM

Las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM), también llamadas celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, ofrecen una densidad de alta potencia y ofrecen las ventajas de bajo peso y volumen, en comparación con otras celdas de combustible.

Las células de combustible PEM utilizan un polímero sólido como electrolito y electrodos de carbono porosos que contienen un catalizador de platino. Solo necesitan hidrógeno, oxígeno del aire y agua para funcionar y no requieren fluidos corrosivos como otras celdas de combustible.

Por lo general, se alimentan con hidrógeno puro suministrado desde tanques de almacenamiento o reformadores a bordo.

Las celdas de combustible PEM funcionan a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 80°C. El funcionamiento a baja temperatura les permite arrancar de forma muy rápida (menos tiempo de

calentamiento) y reduce el desgaste de los componentes del sistema, lo que se traduce en una mayor durabilidad. Sin embargo, requiere que se use un catalizador de un metal noble (típicamente platino) para separar los electrones y protones del hidrógeno, lo que aumenta el coste del sistema. El catalizador de platino también es extremadamente sensible al envenenamiento por monóxido de carbono (CO), por lo que es necesario emplear un reactor adicional para reducir el CO en el gas combustible si el hidrógeno se deriva de un alcohol o de un hidrocarburo. Esto también agrega un coste adicional. Los desarrolladores actualmente están explorando catalizadores de platino / rutenio que son más resistentes al CO.

Las celdas de combustible PEM se utilizan principalmente para aplicaciones de transporte y algunas aplicaciones estacionarias. Debido a su rápido tiempo de puesta en marcha, baja sensibilidad a la orientación y favorable relación de potencia-peso, las celdas de combustible PEM son particularmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros, como automóviles y autobuses.

Una barrera importante para el uso de estas celdas de combustible en vehículos es el almacenamiento de hidrógeno. La mayoría de los vehículos de celdas de combustible propulsados por hidrógeno puro deben almacenar el hidrógeno a bordo como un gas comprimido en tanques presurizados. Debido a la baja densidad de energía del hidrógeno, es difícil almacenar suficiente hidrógeno a bordo para permitir que los vehículos viajen a la misma distancia que los vehículos de gasolina antes de repostar combustible. Los combustibles líquidos de mayor densidad, como el metanol, el etanol, el gas natural, el gas licuado de petróleo y la gasolina, pueden usarse como combustible, pero los vehículos deben tener un reformador de combustible incorporado para reformar el metanol al hidrógeno. Este requisito aumenta los costes y el mantenimiento del vehículo. El reformador también libera dióxido de carbono (un gas de efecto invernadero), aunque menos que el emitido por los motores de gasolina actuales.

1.3.3.2 AFC (Alkaline fuel cell): Pilas de combustible alcalinas.

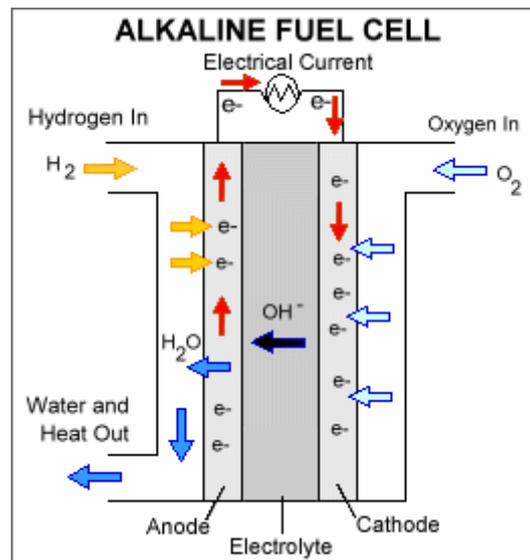


Ilustración 13: Esquema de funcionamiento de una Pila Alcalina

Estas celdas de combustible utilizan una solución de hidróxido de potasio en agua como electrolito y pueden usar una variedad de metales no preciosos como catalizador en el ánodo y el cátodo. Las AFC de alta temperatura operan a temperaturas entre 100°C y 250°C. Sin embargo, los diseños más

nuevos de AFC funcionan a temperaturas más bajas en un rango de 23°C a 70°C.

El alto rendimiento de AFC se debe a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones químicas en la célula. También han demostrado eficiencias cerca del 60% en aplicaciones espaciales.

La desventaja de este tipo de celda de combustible es que se envenena fácilmente con dióxido de carbono (CO₂). De hecho, incluso la pequeña cantidad de CO₂ en el aire puede afectar el funcionamiento de esta célula, por lo que es necesario purificar tanto el hidrógeno como el oxígeno utilizado en la célula. Este proceso de purificación es costoso. La susceptibilidad al envenenamiento también afecta la vida útil de la célula, lo que aumenta aún más el coste.

El coste es un factor menor para ubicaciones remotas, como el espacio o debajo del mar. Sin embargo, para competir de manera efectiva en la mayoría de los mercados comerciales, será necesario que estas celdas resulten más rentables. Se ha demostrado que las pilas de AFC mantienen una operación suficientemente estable durante más de 8,000 horas de operación. Para ser económicamente viables en aplicaciones de servicios públicos a gran escala, estas celdas de combustible deben alcanzar tiempos de operación superiores a 40,000 horas, algo que aún no se ha logrado debido a problemas de durabilidad del material. Este obstáculo es posiblemente el más importante en la comercialización de esta tecnología de celda de combustible.

1.3.3.3 PAFC (Phosphoric acid fuel cell): Pilas de combustibles de ácidos fosfóricos.

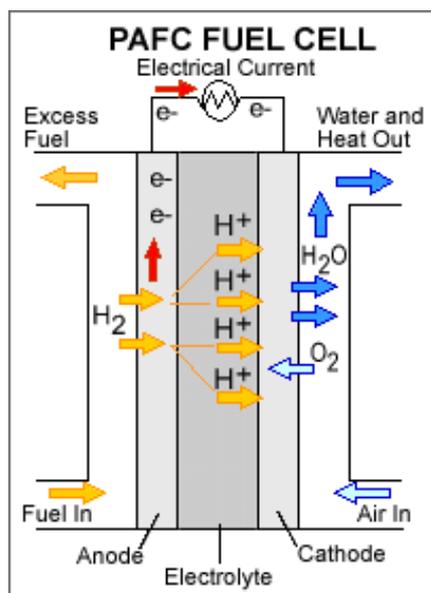


Ilustración 14: Esquema de funcionamiento de una Pila de Ácido Fosfórico

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) son celdas de combustible que usan ácido fosfórico líquido como electrolito (el ácido está contenido en una matriz de carburo de silicio unido al teflón) y electrodos de carbono porosos que contienen un catalizador de platino.

La celda de combustible de ácido fosfórico es considerada la "primera generación" de celdas de combustible modernas. Es uno de los tipos de células más maduras y el primero en ser utilizado comercialmente. Este tipo de celda de combustible se utiliza normalmente para la generación de energía de forma estacionaria, pero algunas PAFC se han utilizado para impulsar vehículos grandes como los autobuses urbanos.

Los PAFC son más tolerantes a las impurezas en los combustibles fósiles que se han transformado en

hidrógeno que las células PEM, que se "envenenan" fácilmente con monóxido de carbono porque éste se une al catalizador de platino en el ánodo, disminuyendo la eficiencia de la celda de combustible. Poseen una eficiencia de hasta un 85% cuando se usan en la cogeneración de electricidad y calor, pero menos eficientes para generar electricidad solo (37% –42%). Esto es solo un poco más eficiente que las centrales eléctricas de combustión, que normalmente funcionan con una eficiencia del 33% al 35%. Las PAFC también son menos potentes que otras celdas de combustible, dado el mismo peso y volumen. Como resultado, estas celdas de combustible son típicamente grandes y pesadas. Los PAFC también son caras. Al igual que las celdas de combustible PEM, los PAFC requieren un costoso catalizador de platino, que aumenta el coste de la celda de combustible.

1.3.3.4 MCFC (Molten carbonate fuel cell): Pilas de combustible de carbonatos fundidos.

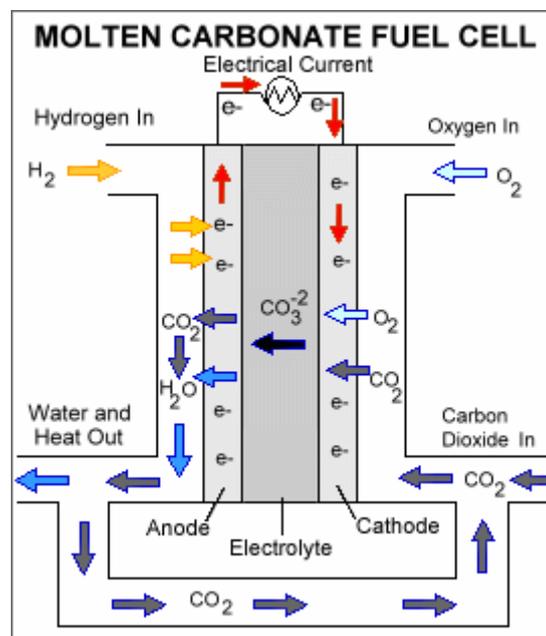


Ilustración 15: Esquema de funcionamiento de una pila de carbonato fundido

Las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) se están desarrollando actualmente para aplicaciones eléctricas, industriales y militares. Las MCFC son celdas de combustible de alta temperatura que utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sal de carbonato fundido suspendido en una matriz porosa de óxido de litio y cerámica (LiAlO_2). Debido a que operan a temperaturas extremadamente altas de 650°C y superiores, se pueden usar metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y el cátodo, lo que reduce los costes.

La eficiencia mejorada es otra razón por la que las MCFC ofrecen reducciones de costes significativos respecto a las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Las celdas de combustible de carbonato fundido pueden alcanzar eficiencias cercanas al 60%, considerablemente más altas que las eficiencias del 37% al 42% de una planta con celdas de combustible de ácido fosfórico. Cuando se captura y se utiliza el calor residual, las eficiencias pueden llegar al 85%.

A diferencia de las AFC, las PAFC y las PEMFC, las MCFC no requieren un reformador externo para convertir combustibles fósiles en hidrógeno. Debido a las altas temperaturas a las que operan los MCFC, estos combustibles se convierten en hidrógeno dentro de la propia celda de combustible.

mediante un proceso llamado reformado interno, que también contribuye a la reducción de costes.

Las celdas de combustible de carbonato fundido no son vulnerables al monóxido de carbono o al "envenenamiento" con dióxido de carbono, incluso pueden utilizar los óxidos de carbono como combustible, lo que las hace más atractivas para la alimentación con gases producidos a partir del carbón. Debido a que son más resistentes a las impurezas que otros tipos de celdas de combustible, los científicos creen que incluso podrían ser capaces de reformar el carbón de forma interna, asumiendo que pueden ser resistentes a las impurezas como el azufre y las partículas que resultan de la conversión del carbón, el combustible fósil más sucio.

La principal desventaja de la tecnología MCFC actual es la durabilidad. Las altas temperaturas a las que operan estas células y el electrolito corrosivo utilizado aceleran la descomposición y corrosión de los componentes, lo que disminuye la vida útil de las células. Los investigadores están buscando materiales resistentes a la corrosión, así como diseños de celdas de combustible que aumenten la vida útil de la celda sin disminuir el rendimiento.

1.3.3.5 SOFC (Solid oxide fuel cell): Pilas de combustible de Óxidos Sólidos

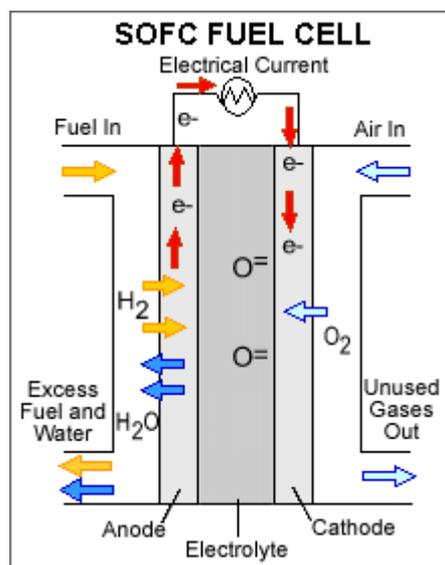


Ilustración 16: Esquema de funcionamiento de una pila de óxidos sólidos

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizan un compuesto cerámico duro y no poroso como electrolito. Debido a que el electrolito es un sólido, las celdas no tienen que construirse en la configuración tipo placa típica de otros tipos de celdas de combustible. Se espera que las SOFC tengan una eficiencia de alrededor de 50% a 60% para convertir el combustible en electricidad. En las aplicaciones diseñadas para capturar y utilizar el calor residual del sistema (cogeneración), estas podrían superar el 80% -85%.

Las celdas de combustible de óxido sólido funcionan a temperaturas muy altas, alrededor de 1.000 °C. La operación a alta temperatura elimina la necesidad de un catalizador de metales preciosos, lo que reduce el coste. También permite a las SOFC reformar los combustibles internamente, como en el caso de las MCFC, lo que permite el uso de una variedad de combustibles y reduce el coste asociado al uso de un reformador externo.

Las SOFC también son el tipo de celda de combustible más resistente al azufre; pueden tolerar varios órdenes de magnitud más de azufre que otros tipos de células. Además, no son vulnerables al monóxido

de carbono (CO), que incluso puede usarse como combustible. Esta propiedad permite a las SOFC usar gases producidos a partir de carbón.

El funcionamiento a alta temperatura tiene desventajas. El resultado es un arranque lento y requiere un importante blindaje térmico para retener el calor y proteger al personal, lo que puede ser aceptable para aplicaciones de servicios públicos, pero no para el transporte y pequeñas aplicaciones portátiles. Las altas temperaturas de funcionamiento también imponen estrictos requisitos de durabilidad en los materiales. El desarrollo de materiales de bajo coste con alta durabilidad a temperaturas de operación de la celda es el desafío técnico clave que enfrenta esta tecnología.

Actualmente, los científicos están explorando el potencial para desarrollar SOFC a temperaturas más bajas que funcionen a 800°C o menos, que tengan menos problemas de durabilidad y cuesten menos. Sin embargo, las SOFC de baja temperatura producen menos energía eléctrica, y no se han identificado los materiales de apilamiento que funcionarían en este rango de temperatura inferior.

1.3.3.6 DMFC (Direct methanol fuel cell): Pilas de combustible de metanol directo.

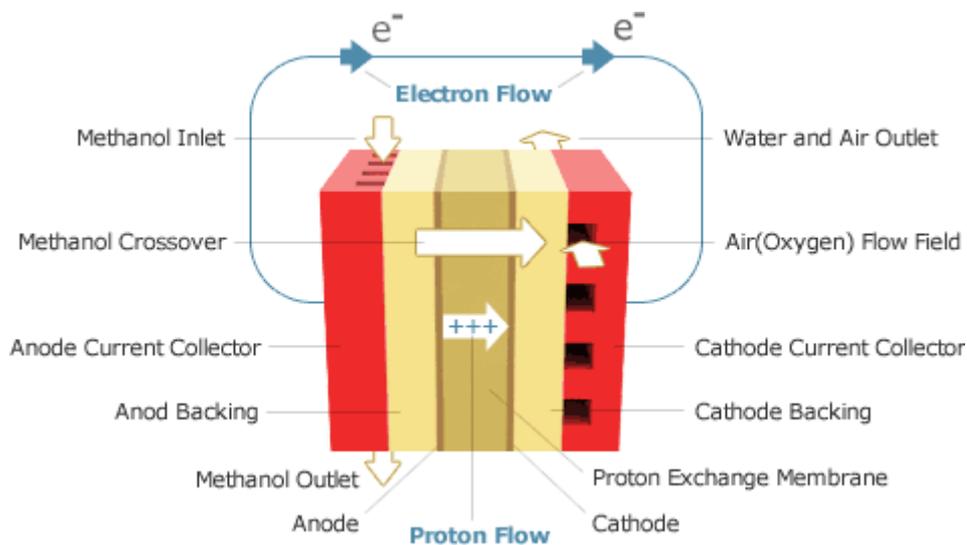


Ilustración 17: Esquema de funcionamiento de una pila de Metanol Directo

La mayoría de las celdas de combustible funcionan con hidrógeno, que puede alimentarse directamente al sistema de celdas de combustible o puede generarse dentro del sistema de celdas de combustible mediante el reformado de los combustibles ricos en hidrógeno, como el metanol, el etanol y los combustibles de hidrocarburos. Sin embargo, las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) son impulsadas por metanol puro, que se mezcla con vapor y se alimenta directamente al ánodo de la celda de combustible.

Las celdas de combustible de metanol directo no tienen muchos de los problemas de almacenamiento de combustible típicos de algunas celdas de combustible porque el metanol tiene una densidad de energía más alta que el hidrógeno, aunque menos que la gasolina o el combustible diésel. El metanol también es más fácil de transportar y suministrar al público utilizando la infraestructura actual porque es un líquido, como la gasolina.

La tecnología de celdas de combustible con metanol directo es relativamente nueva en comparación con la de las celdas de combustible impulsadas por hidrógeno puro, y la investigación y desarrollo de las DMFC llevan aproximadamente una desventaja de 3 o 4 años al resto de tipos de pilas.

2 ELECTROLIZADORES Y PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALTA TEMPERATURA

Si quieres encontrar los secretos del universo, piensa en términos de energía, frecuencia y vibración.

- Nikola Tesla -

2.1 Electrolizadores de Alta Temperatura

Los electrolizadores de alta temperatura de óxidos sólidos (SOEC, del inglés “solid oxide electrolyzer cell”) tienen un gran potencial para una producción de hidrógeno eficiente, económica y sostenible.

Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles, es decir, reformando el vapor de gas natural. Sin embargo, el reformado de los combustibles fósiles no es ni renovable ni limpia. El hidrógeno puede producirse de una manera más respetuosa con el medio ambiente mediante la separación termoquímica del agua, la separación fotocatalítica del agua o la electrólisis del agua. Actualmente, tanto los métodos de producción de hidrógeno termoquímicos como los fotocatalíticos tienen una eficiencia demasiado baja para ser económicamente competitivos. El hidrógeno electrolítico del agua es hasta ahora la tecnología más práctica y prometedora para la producción de hidrógeno renovable a gran escala.

Los electrolizadores de óxido sólido de alta temperatura (SOEC) son más ventajosos que los electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM) de baja temperatura y que los electrolizadores alcalinos, ya que los SOEC pueden producir hidrógeno a una velocidad de reacción química más alta con un menor requerimiento de energía eléctrica.

2.1.1 Principios de Funcionamiento

Los componentes fundamentales de una SOEC son:

- Electrolito conductor iónico denso.
- Dos electrodos porosos.

En la ilustración 18 se pueden observar los mecanismos fundamentales que intervienen en el funcionamiento del SOEC.

En primer lugar, el vapor alimenta al cátodo poroso. Cuando el potencial eléctrico requerido se aplica a la celda, las moléculas de agua se disocian para formar iones de hidrógeno y oxígeno en la frontera cátodo-electrolito. El gas de hidrógeno producido se difunde a la superficie del cátodo, se recoge y se almacena. Los iones de oxígeno se mueven a través del electrolito denso hasta el ánodo. Aquí es donde los iones de oxígeno se oxidan, y el oxígeno resultante se transporta a través de los poros del ánodo a la superficie de éste.

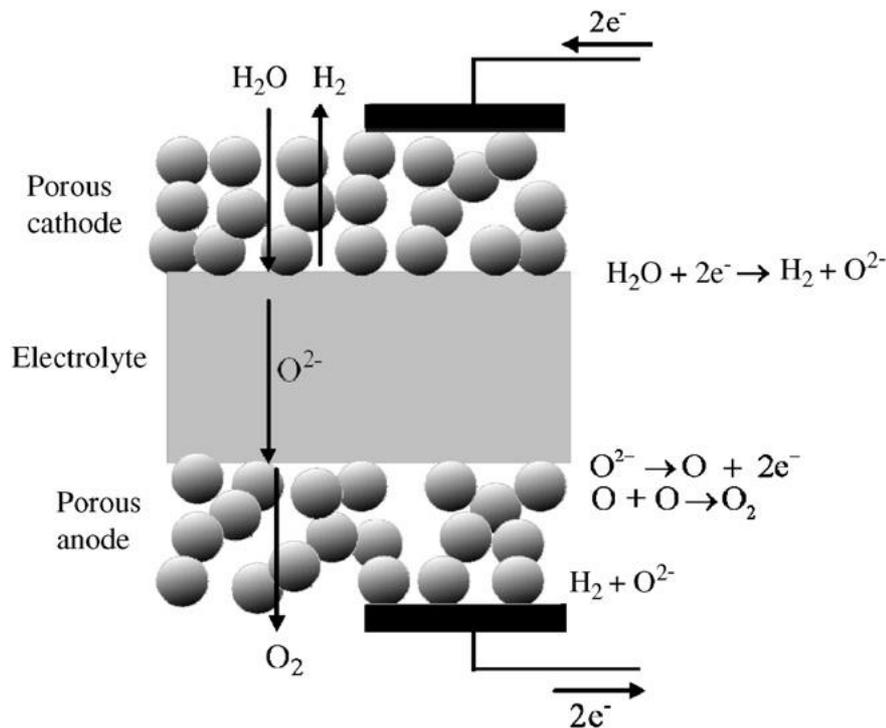
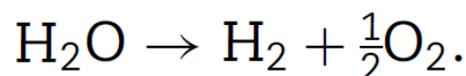


Ilustración 18: Esquema de la producción de hidrógeno mediante SOEC

La reacción neta de una SOEC es la siguiente:



Ecuación 3: Ecuación Electrolizador Óxido Sólido Alta Temperatura

La demanda total de energía para la producción de hidrógeno mediante SOEC puede expresarse como:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Ecuación 4: Ecuación energética Proceso SOEC

Donde la AG es la demanda de energía eléctrica (variación de la energía libre de Gibbs) y la ATS es la demanda de energía térmica (J/mol H₂).

En la ilustración 19 se puede observar como varían estas demandas de energía en función de la temperatura de funcionamiento. Cuando la temperatura aumenta, la demanda eléctrica disminuye y la demanda térmica aumenta equitativamente, manteniendo casi constante la demanda total de energía. Debido a esto, los electrolizadores de altas temperaturas suponen una ventaja en cuanto a energía se refiere, ya que ofrecen más oportunidades para reutilizar el calor residual industrial para la producción de hidrógeno.

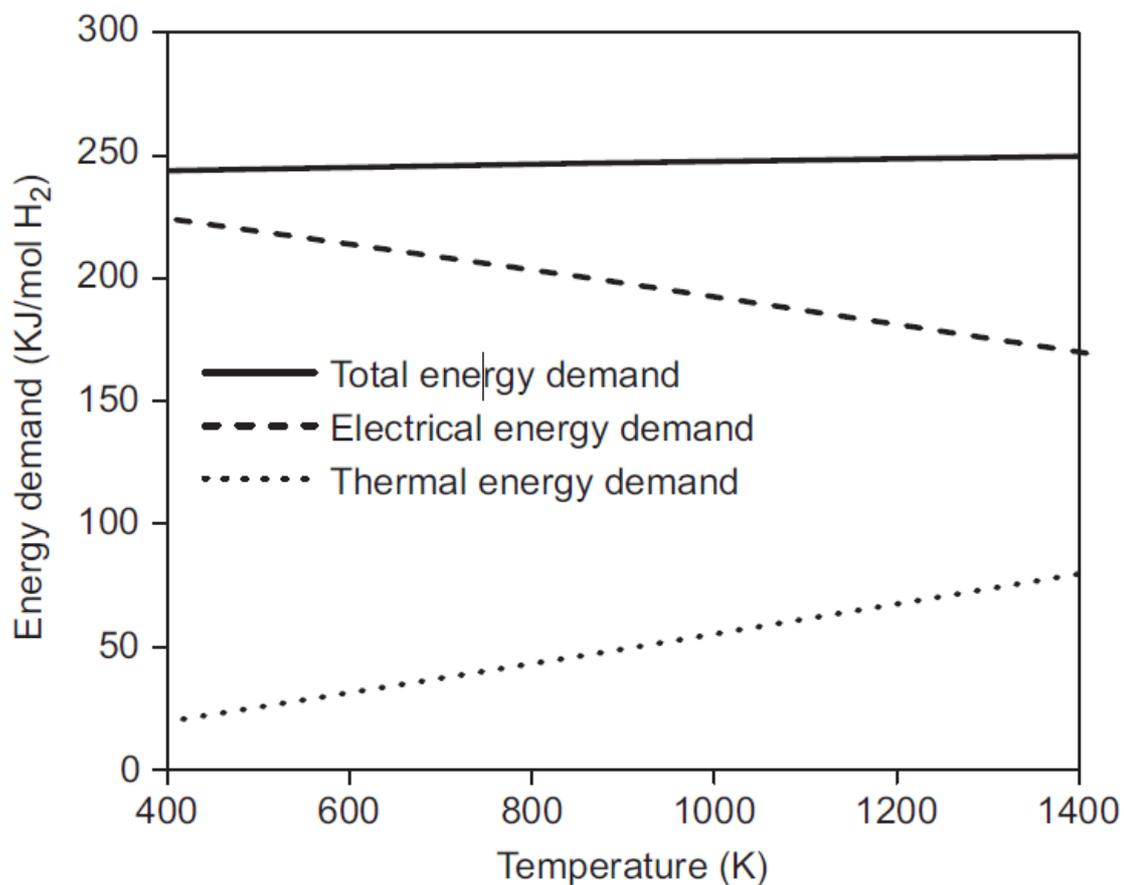


Ilustración 19: Variación de las demandas energéticas en la producción electrolítica de H₂

2.1.2 Requisitos para los componentes SOEC

Debido a las altas temperaturas de funcionamiento de los electrolizadores SOEC, los componentes que lo forman deben cumplir ciertos requisitos para conseguir una producción de hidrógeno eficiente y rentable:

- El electrolito denso debe ser químicamente estable y tener una buena conductividad iónica con baja conductividad electrónica, para así lograr una alta eficiencia de conversión de energía.
- El electrolito denso debe ser impermeable a los gases para eliminar cualquier posibilidad de recombinación de hidrógeno y oxígeno, pero aún así, debe ser lo más delgado posible para minimizar el sobrepotencial óhmico.
- Ambos electrodos deben ser químicamente estables en los ambientes altamente reductores/oxidantes y tener una buena conductividad eléctrica.
- Ambos electrodos deben tener una porosidad y tamaño de poro adecuados.
- Los coeficientes de dilatación de ambos electrodos deben ser similares a los del electrolito para evitar el fallo del material del electrolito debido a una tensión mecánica excesivamente alta inducida por un desajuste de la dilatación térmica.
- Los materiales de interconexión son necesarios en una planta de producción de hidrógeno a gran escala. Deben ser químicamente estables en ambientes reductores/oxidantes ya que están expuestos al hidrógeno/vapor y al oxígeno simultáneamente.
- El coste de las materias primas y el coste de fabricación deben ser lo más bajo posible.

2.2 Pilas de Combustible de Alta Temperatura – SOFC

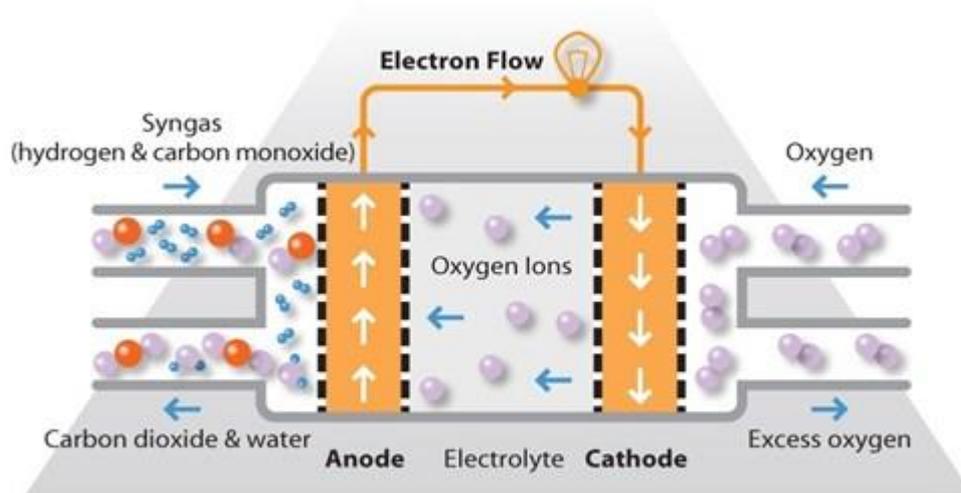


Ilustración 20: Esquema funcionamiento SOFC

2.2.1 Funcionamiento

Una celda de combustible de óxido sólido consiste en un electrolito de óxido metálico no poroso (típicamente óxido de circonio) intercalado entre un ánodo (electrodo cargado negativamente) y un cátodo (electrodo cargado positivamente).

Los procesos que tienen lugar en la celda de combustible son los siguientes:

1. El combustible de hidrógeno se canaliza a través de las placas de flujo de campo hacia el ánodo en un lado de la celda de combustible, mientras que el oxígeno del aire se canaliza al cátodo en el otro lado de la celda de combustible.
2. En el cátodo, un catalizador hace que los electrones del circuito eléctrico se combinen con el oxígeno para crear iones de oxígeno cargados negativamente, es decir, aniones de oxígeno.
3. Los iones de oxígeno cargados negativamente fluyen a través del electrolito hacia el ánodo.
4. En el ánodo, el catalizador hace que el hidrógeno reaccione con los aniones de oxígeno para formar agua (H₂O) y electrones libres.
5. Los electrones cargados negativamente no pueden fluir a través del electrolito para alcanzar el cátodo cargado positivamente, por lo que deben fluir a través de un circuito externo, generando así una corriente eléctrica.
6. Una vez alcanzan el cátodo, se repite el proceso combinando los electrones con el oxígeno para formar aniones de oxígeno.

2.2.2 Características

Las celdas de combustible de óxido sólido funcionan a temperaturas muy altas, la más alta de todos los tipos de celdas de combustible. Trabajan en un rango de temperaturas de 800°C a 1000°C. Pueden tener eficiencias de más del 60% al convertir combustible en electricidad. Aunque si también se aprovecha el calor que se produce, su eficiencia global en la conversión de combustible en energía eléctrica puede superar el 80%.

Las SOFC utilizan un electrolito cerámico sólido, como el óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio, en lugar de un líquido o membrana. Sus altas temperaturas de funcionamiento se traducen en la posibilidad de reformar el combustible dentro de la propia celda, eliminando la necesidad de reformarlo de forma externa y permitiendo que las unidades se utilicen con una amplia variedad de hidrocarburos. También son relativamente resistentes a pequeñas cantidades de azufre en el combustible, en comparación con otros tipos de celdas de combustible y se pueden usar con gas producido a partir de carbón (syngas).

Una ventaja adicional de la alta temperatura de operación es que las cinéticas de reacción se mejoran, eliminando la necesidad de un catalizador metálico. Sin embargo, estas altas temperaturas tienen algunas desventajas:

- Tardan más en iniciarse y alcanzar la temperatura de operación.
- Deben estar construidas con materiales robustos y resistentes al calor
- Deben estar muy bien aisladas para evitar en la medida de lo posible la pérdida de calor.

2.2.3 Diseños de SOFC

El electrolito se intercala entre el ánodo y el cátodo para formar una celda tipo SOFC. La estructura de sándwich de ánodo / electrolito / cátodo se conoce más comúnmente como celda de electrodo de celda única o PEN (positive electrolyte-negative). El combustible se alimenta en el ánodo, donde sufre una oxidación que libera los electrones que circularán por el circuito externo. En el cátodo, el oxidante (oxígeno) acepta estos electrones del circuito externo y se reduce. Además, el ion de oxígeno reducido migra a través del electrolito hacia el ánodo y reacciona con el combustible para producir vapor de agua. La potencia generada por una sola celda no es suficiente (<1 V) para mantener una aplicación estacionaria, por lo tanto, muchas celdas individuales se unen por una interconexión para formar una pila de celdas. Esta combinación de celdas de combustible es a lo que llamamos “Pila de Combustible”.

Existen distintos diseños de pila en función de la interconexión de las celdas, cada una con sus ventajas, desventajas y requisitos que deben tenerse en cuenta a la hora de diseñar la pila.

2.2.3.1 Requisitos para el Diseño de Pilas SOFC

La pila SOFC debe ofrecer el rendimiento electroquímico deseado junto con el mantenimiento de la integridad mecánica de la pila para lograr los objetivos a largo plazo. Por esto, para elegir un diseño en concreto, se deben cumplir los siguientes requisitos:

- Pérdidas Óhmicas mínimas: Para minimizar las pérdidas óhmicas en la pila, se deben acortar en la medida de lo posible todas las partes por las que circule corriente eléctrica.
- Buenos contactos Electroquímicos: Entre los componentes de la pila SOFC, el área de superficie de contacto debe ser alta y el colector de corriente debe regular el flujo de corriente deseado en la pila.
- Distribución uniforme de la temperatura: El diseño SOFC debe apotar una distribución uniforme de la temperatura durante su funcionamiento junto con un enfriamiento adecuado de la pila.
- Pérdidas mínimas de polarización: Por lo general, las pérdidas de polarización en SOFC causan una caída importante de voltaje de circuito abierto. Por lo tanto, la pila debe diseñarse de manera que se minimice cualquier pérdida de polarización, fuga de gas, cortocircuito y fuga cruzada de gases.
- Distribución uniforme de gases: El gas combustible y el oxidante deben distribuirse uniformemente en toda la pila de celdas para que los gases puedan llegar a los lugares donde se producen las reacciones y reducir de manera eficiente la limitación del transporte de masas.
- Integridad mecánica y estructural de la pila: El diseño SOFC debe ser robusto para resistir las tensiones térmicas y la presión de los gases.

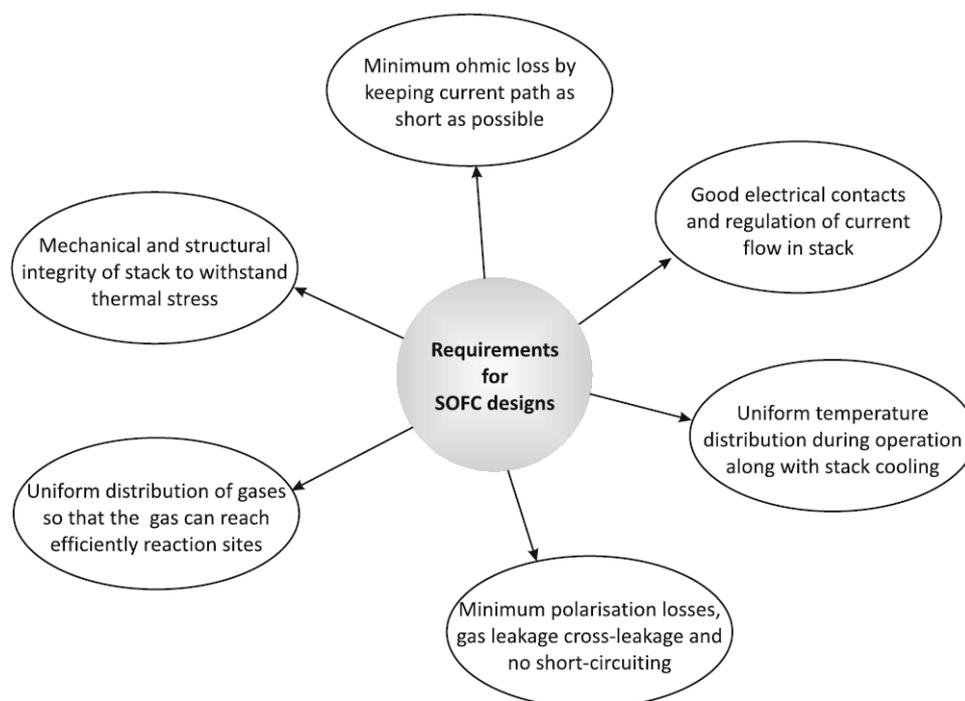


Ilustración 21: Requisitos para el diseño SOFC

2.2.3.2 Configuración de Celda Única

Debido a la solidez de los componentes de las SOFC, los diseños de las celdas ofrecen una gran flexibilidad. Las celdas individuales se apilan juntas para obtener una configuración de pila particular. La configuración individual de las células puede ser de dos tipos: autoportante y de apoyo externo.

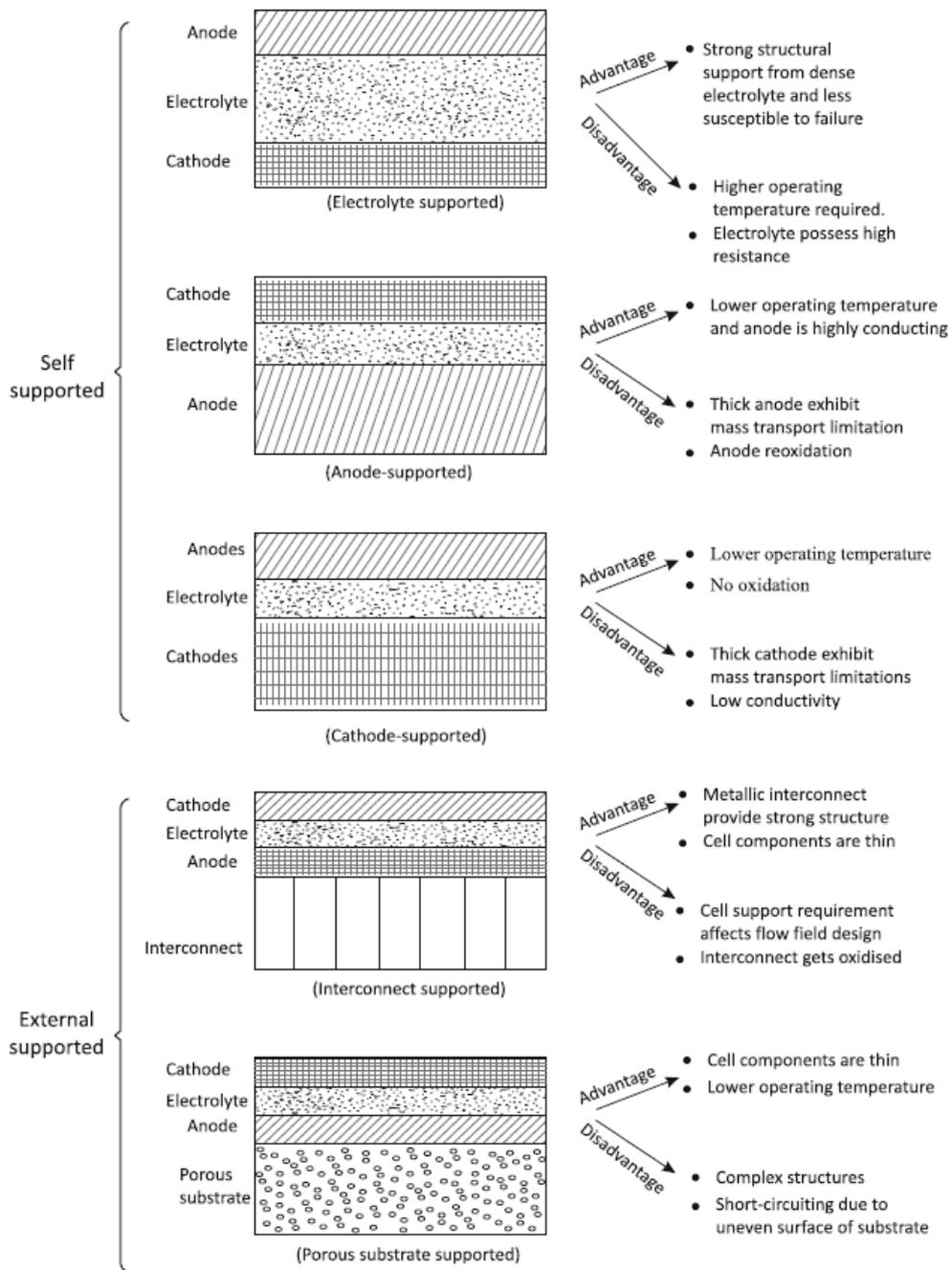


Ilustración 22: Configuraciones de Celda Única para SOFC

Para la configuración de células autoportantes, el soporte estructural de la célula es proporcionado por una de las capas más gruesas del componente celular. Las configuraciones de células soportadas por ánodos, cátodos y electrolitos pertenecen a sistemas autoportantes.

Para la configuración de soporte externo, las capas delgadas de células se configuran sobre un sustrato poroso o se interconectan.

La ilustración 22 muestra las configuraciones de las células junto con sus ventajas y desventajas. YSZ es el electrolito más utilizado para las células soportadas por electrolitos, el electrolito posee un espesor típico $>100 \mu\text{m}$. De todos modos, los electrolitos gruesos presentan altas pérdidas óhmicas, por lo que la temperatura de funcionamiento debe mantenerse alta ($900\text{-}1000^\circ\text{C}$). Pero cuando el electrolito de SOFC tiene un espesor de $5\text{-}20 \mu\text{m}$, la temperatura de funcionamiento de la celda se reduce a $<800^\circ\text{C}$, lo que proporciona una mayor variedad de materiales.

A 1000°C , la conductividad iónica del electrolito sólido es de $0,1 \Omega\text{-}1 \text{ cm}^{-1}$, que se reduce a $0,02 \Omega\text{-}1 \text{ cm}^{-1}$ a 800°C . Las resistividades típicas de los materiales de celdas a 1000°C para un ambiente de combustible gaseoso son:

- Dopado LaCrO_3 (Interconexión): $1 \Omega \text{ cm}$ (electrónico)
- Ni/ZrO_2 cermet (ánodo): $3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ (electrónico)
- Dopado LaMnO_3 (cátodo): $0,01 \Omega \text{ cm}$ (electrónico)
- 8% YSZ (electrolito): $10 \Omega \text{ cm}$ (iónico)

Las células soportadas por electrodos transmiten bajas pérdidas de polarización óhmica en comparación con las células con soporte de electrolitos. Además de esto, la polarización anódica es bastante menor que la polarización catódica, por lo tanto, la SOFC soportada por ánodos es la preferida configuración.

2.2.3.3 Configuración de Pilas (Celdas Interconectadas)

Se han propuesto muchos diseños para las pilas de combustible de óxidos sólidos, los cuales se pueden observar en la ilustración 23. Dos de ellos son los que han estado funcionando con mayor éxito, el diseño tubular y el diseño plano.

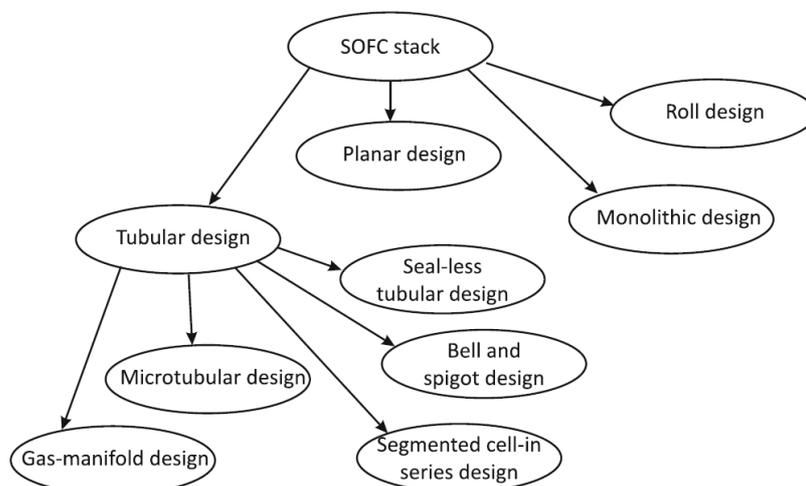


Ilustración 23: Diseños de apilamientos para SOFC

Cada diseño puede tener variantes, pero los diseños tubulares sin sello, los diseños microtubulares y los diseños bipolares de placa plana (planares) son los más relevantes, por lo que son los que se explicarán a continuación de forma más detallada.

El diseño de las SOFC suele depender de tres criterios:

- Trayectoria de la corriente: La ruta de la corriente varía según el diseño de la pila SOFC. Por ejemplo, la corriente sigue una estructura monolítica multicelular en los diseños monolíticos. Los diseños monolíticos son básicamente soportados por electrolitos y los componentes celulares forman una estructura corrugada de flujo cruzado de gas (configuración de co-flujo) (Ilustración 24).

En el caso de la célula tubular, la corriente atraviesa el espesor del electrolito/interconexión y a lo largo de la circunferencia del cátodo y ánodo.

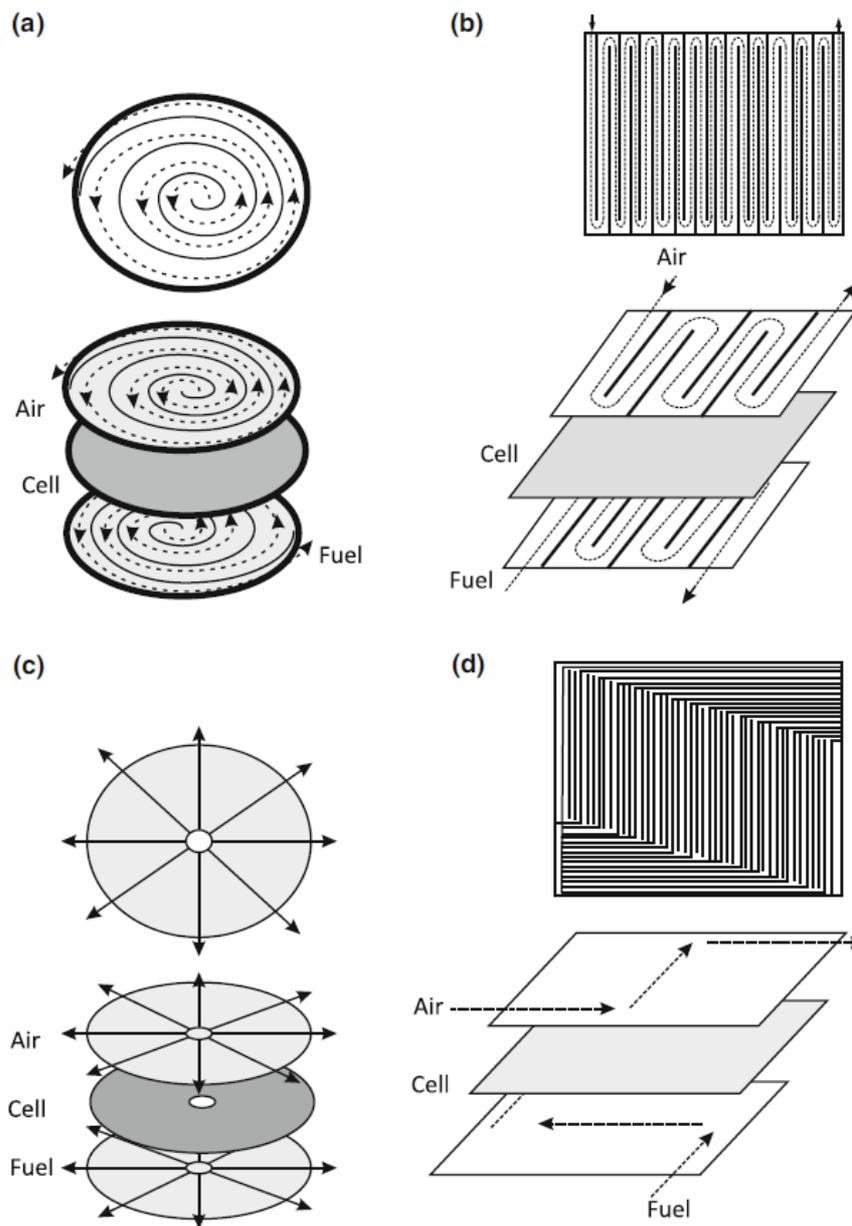


Ilustración 24: Diferentes patrones de flujo para SOFC. (a: Espiral ; b: Serpentin ; c: Radial ; d: Biflujo)

- b) Conexiones célula a célula: Las pilas de óxidos sólidos se conectan en serie o en paralelo, pero en ciertos casos ambos tipos de conexiones se combinan para proporcionar una salida de voltaje cohesiva de la pila. Cuando las celdas se unen en serie, la producción es alta en comparación con la disposición en paralelo.
- c) Configuraciones de flujo de gas: El flujo de combustible y oxidante en las pilas de SOFC puede ser: co-flujo, contraflujo o flujo cruzado. Se pueden dar distintos patrones de flujos en cada una de las configuraciones de flujo, tales como patrones en forma de serpentín, radiales, espirales o de biflujos (especialmente para configuraciones planas) como se muestra en la ilustración 25.
- Para la configuración plana, los canales de flujo promueven una distribución uniforme del gas junto con el transporte de masa y calor de cada celda. Por lo general, los canales de campo de flujo se diseñan como parte de la interconexión, mientras que algunos diseños de SOFC los integran en el electrodo. Los patrones de campo de flujo conectan la interconexión con los electrodos, de ahí el área de contacto entre los electrodos y los juegos de interconexión. un papel importante en la decisión de las pérdidas de resistencia de contacto.
- d) Colectores de gas: El colector de gas proporciona puntos comunes de suministro de gas para cada celda y, a continuación, la eliminación de los productos de reacción, así como de los gases no reaccionados.

Los colectores de gas pueden ser internos o externos. Los colectores internos están diseñados como parte de la interconexión o de la celda, mientras que los colectores externos están construidos por separado (Fig. 4.12). La fuga de gas puede ocurrir a través de los colectores, por lo tanto, el sellado es necesario para superar las pérdidas por fugas y las caídas en la celda. el rendimiento. Además, el colector debe proporcionar una baja caída de presión y distribución uniforme del flujo a la pila.

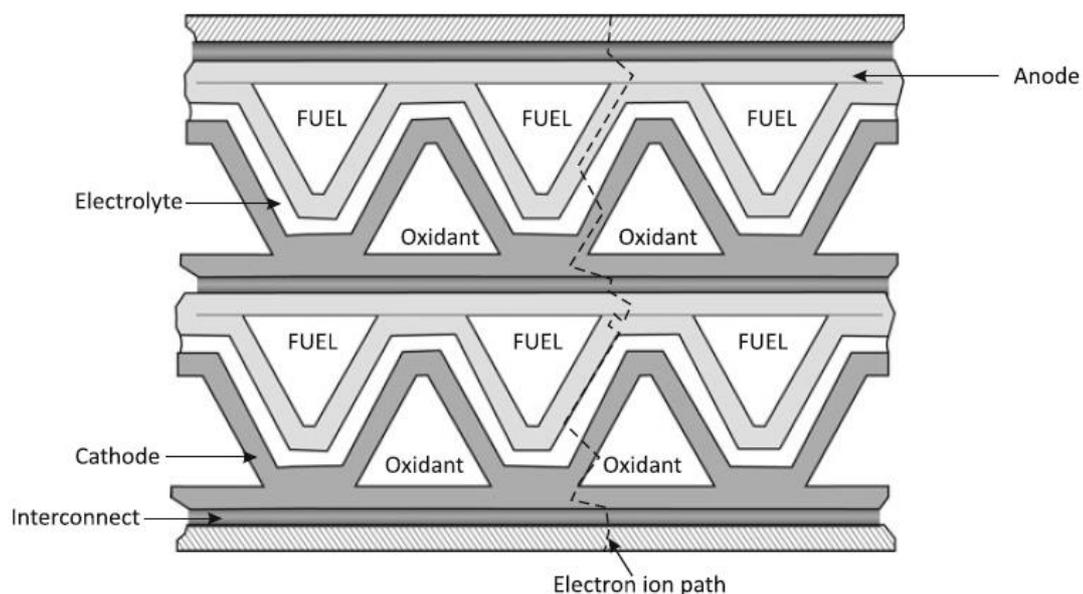


Ilustración 25: Demostración de la trayectoria de la corriente en diseño Monolítico de SOFC

2.2.3.3.1 Diseño Tubular (Seal-less)

El diseño tubular de SOFC fue creado inicialmente por Siemens Westinghouse, EE. UU. Cada tubo de la pila consta de un tubo de ensayo grande cerrado por uno de sus extremos. La pila tubular posee dos tubos, es decir, un tubo exterior y un tubo interior (Ilustración 26). El tubo externo (tubo celular) consiste en una superficie interna y una superficie externa.

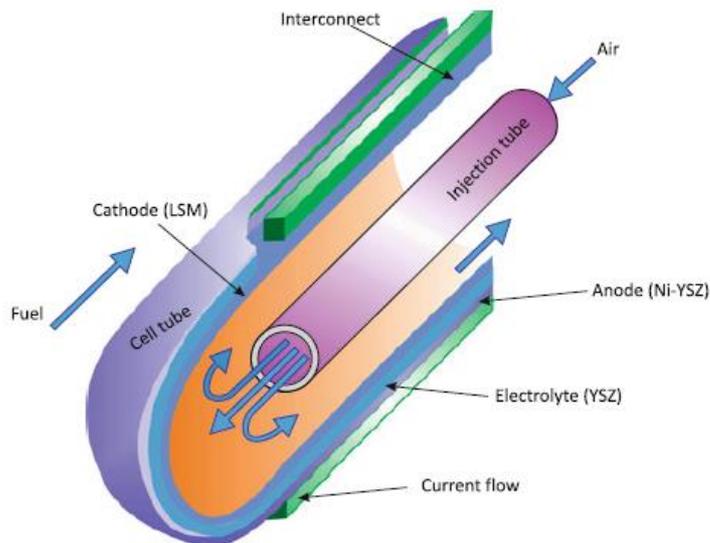


Ilustración 26: Diseño tubular SOFC

La superficie externa del tubo de la celda se considera el lado del ánodo y la superficie interna se considera el lado del cátodo de la celda. El electrolito sólido se fabrica entre la superficie interna y externa del tubo celular. El tubo interno también se conoce como el tubo de inyección / guía. El tubo de inyección está compuesto de alúmina a través del cual se inyecta aire precalentado hacia el fondo del tubo celular. Este aire precalentado luego fluye sobre la superficie del cátodo a través del espacio entre la cara interna del tubo celular y los tubos de inyección. Los iones de oxígeno migran a través del electrolito para reaccionar con el combustible produciendo una corriente eléctrica.

2.2.3.3.2 Diseño Microtubular

Las células microtubulares se fabricaron por primera vez en 1990 por Michaela Kendall, que tenían un diámetro de 1 a 5 mm, un grosor de pared de 100 a 200 μm y estaban hechas de zirconia extruida estabilizada con itria. Después de este logro, Kendall y sus compañeros construyeron reactores de 20 celdas, 200 celdas y 1000 celdas. Solo un reactor alimentado con aire caliente podría calentarse a la temperatura de funcionamiento deseada y la celda podría soportar un aumento de temperatura de hasta 200 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Bujalski demostró que la temperatura operativa de estas células MT podía aumentar a una velocidad de 4000 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$, que indica el tiempo de inicio rápido de 12 s para SOFC sin ningún daño operativo o estructural en estas celdas.

En segundo lugar, estas celdas podrían enfriarse extremadamente rápido sin ningún daño. El tubo YSZ de espesor 150 μm y 2 mm de diámetro es un soporte para los electrodos. Además de esto, el tubo electrolítico también sirve como tubo de entrada de gas y tubo de salida de la cámara de combustión. La longitud del tubo puede variar entre 100 y 200 mm, mientras que la ocupación de la

región celular es de aproximadamente 30 mm hacia el extremo de salida del tubo.

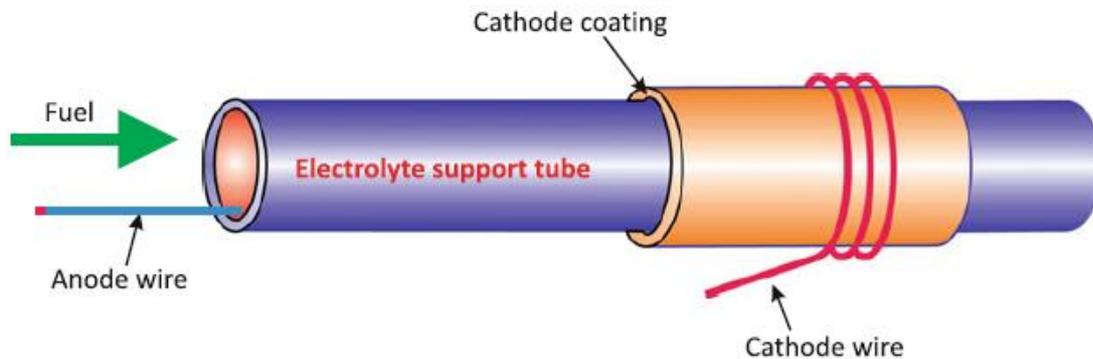


Ilustración 27: Esquema de una Celda Microtubular

En la pared interna del tubo, se reviste un ánodo de Ni + YSZ de 30 mm de largo y 50 μm de espesor. Además, se inserta un cable colector de corriente de Ni que sale del lado de entrada de combustible del tubo.

2.2.3.3 DISEÑO PLANAR (BIPOLAR/PLACA PLANA)

El diseño planar generalmente se construye utilizando la disposición: electrodo negativo-electrolito-electrodo positivo (PEN) intercalada entre las placas de interconexión (en la parte superior e inferior) (Ilust. 25). Los canales de aire están ubicados entre los electrodos de la placa de interconexión; es decir, existe un canal de aire entre el cátodo y la interconexión (placa separada), mientras que el canal de combustible se sitúa entre el ánodo y la interconexión.

El diseño planar ofrece muchas características atractivas entre las cuales se incluyen:

- Bajos costos de fabricación y un proceso de fabricación simple.
- Alta densidad volumétrica de potencia; Conexiones eléctricas en serie simple.
- Baja polarización óhmica debido a la recolección de corriente perpendicular en la pila de celdas.
- Facilidad de eliminación del calor.

En el diseño planar de las SOFC también se usan los mismos materiales comunes para la fabricación de componentes que se usan para otros diseños de SOFC: YSZ se usa como electrolito, el cermet Ni / YSZ como ánodo y lantano de estroncio manganita como cátodo. Si el grosor del electrolito es de 5 a 20 μm en lugar de 100 μm , la celda puede funcionar a temperaturas reducidas, lo que permite una amplia variedad de materiales junto a una reducción considerable del estrés térmico. De todos modos, las geometrías planas ofrecen algunos inconvenientes, entre los cuales se incluyen:

- Dificultad para obtener una estructura mecánica estable.
- El estrés moderado también puede conducir a la falla de la pila de celdas.
- El tiempo de arranque es alto.
- Requisito de sellos herméticos a alta temperatura para evitar fugas de gas en la configuración bipolar.

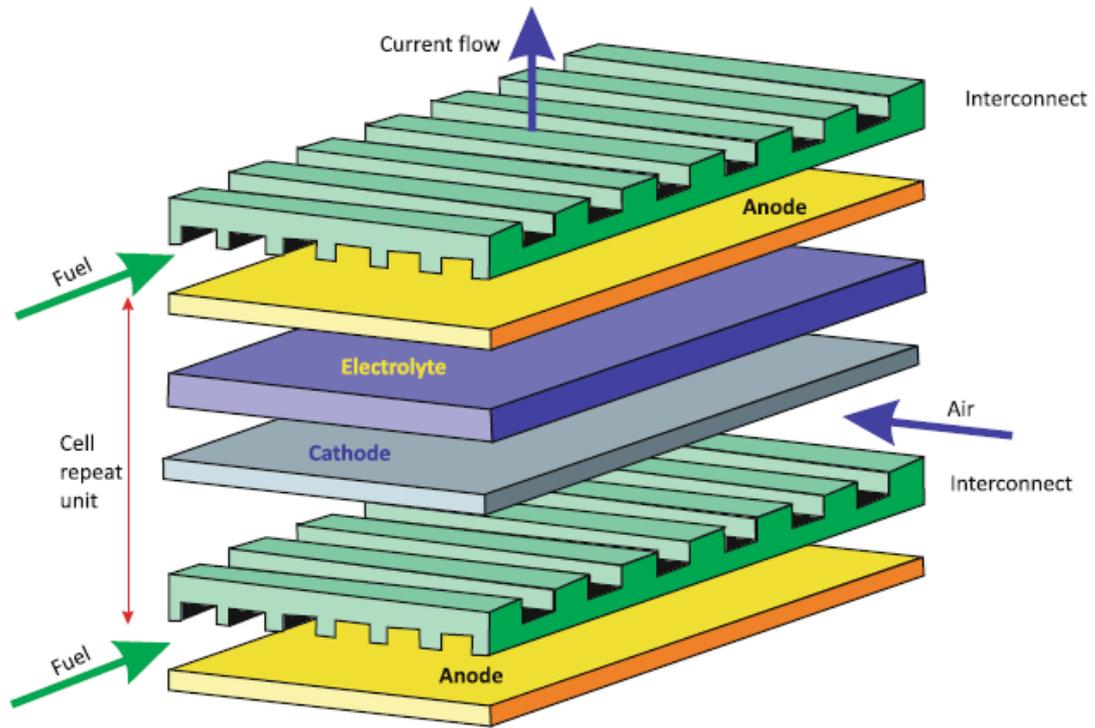


Ilustración 28: Configuración plana de SOFC con interconexiones acanaladas

2.3 Interés de los Sistemas Reversibles

En un sistema convencional, la energía eléctrica que puede provenir de una fuente renovable se utiliza para producir hidrógeno en un equipo llamado electrolizador, el cual, mediante la aplicación de una corriente eléctrica, es capaz de separar las moléculas de hidrógeno y oxígeno de una corriente de agua.

Una vez producido el hidrógeno, se puede almacenar de las diversas formas que se han visto en el apartado 1.3 y transportarlo a cualquier lugar una vez almacenado, ya sea en camiones cisterna o en grandes buques.

Finalmente, para revertir el proceso y obtener de nuevo energía eléctrica, es necesario hacer pasar el hidrógeno por una pila de combustible, equipo que transforma la energía química del hidrógeno, combinándolo con oxígeno (o aire, que contiene oxígeno), en energía eléctrica y dando como residuo agua en estado líquido o gaseoso. (Ilustración 29)

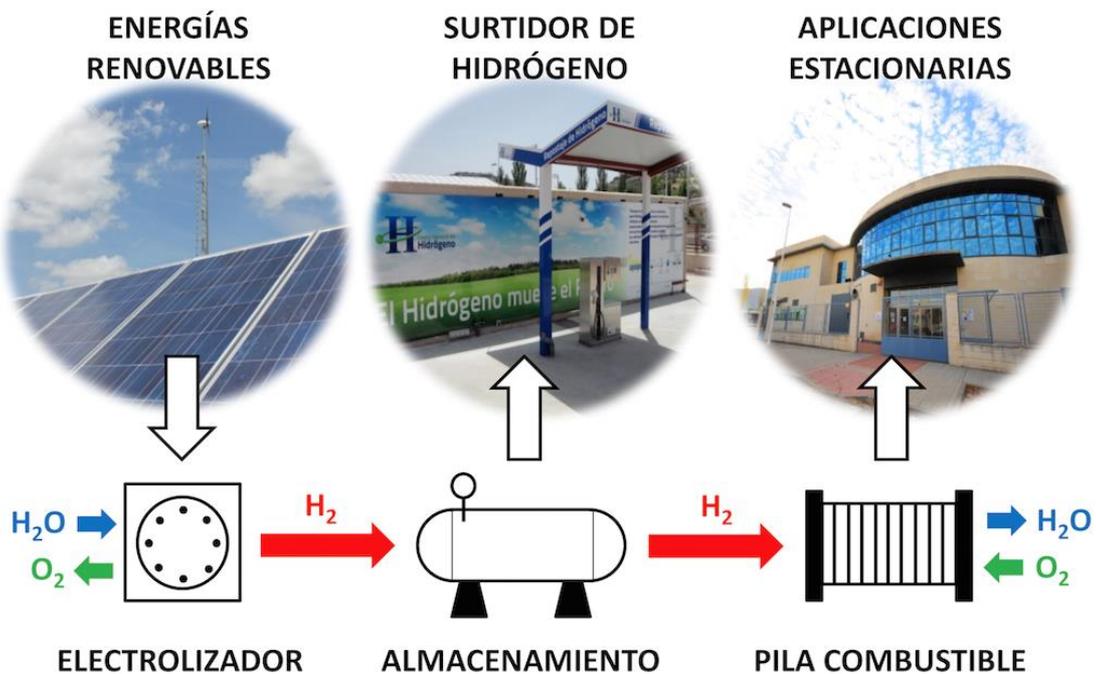


Ilustración 29: Ciclo del Hidrógeno con Pila de Combustible

Otra opción para revertir el proceso es introducir el hidrógeno en un motor de combustión interna de hidrógeno, y acoplar éste a un generador eléctrico, transformando así la energía química del hidrógeno en energía mecánica mediante el motor, y transformado a su vez esta en energía eléctrica mediante el uso del generador. (Ilustración 30)

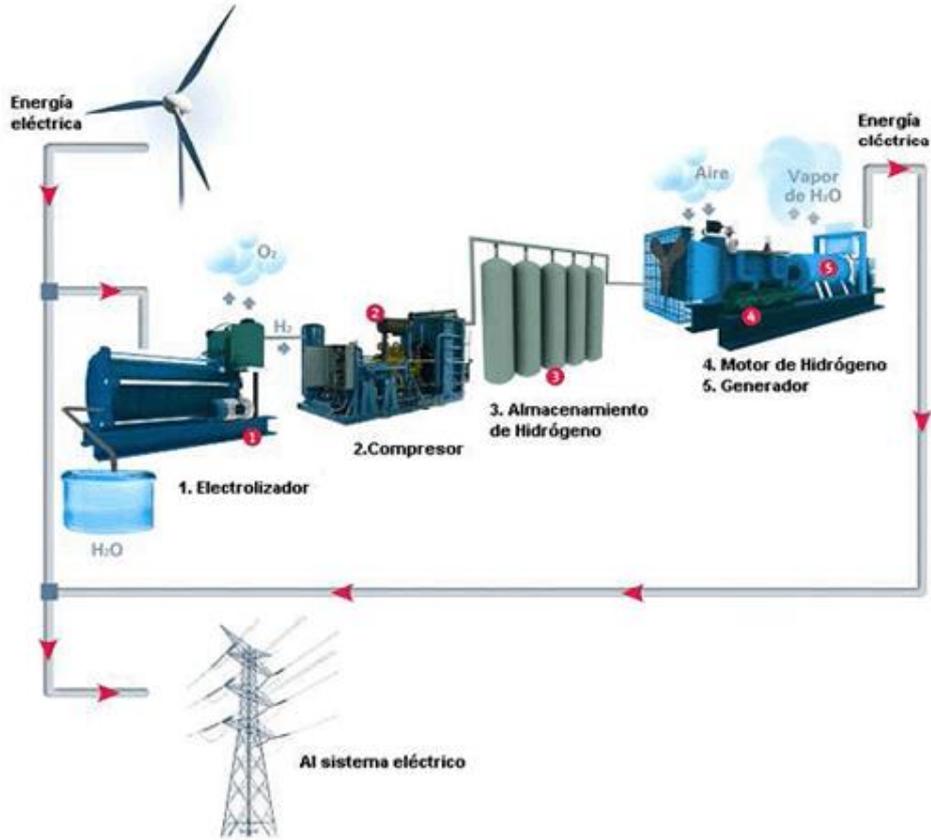


Ilustración 30: Ciclo del Hidrógeno con Motor de Hidrógeno

Sin embargo, en un sistema reversible, estos dos equipos se “fusionan” en un solo equipo para dar lugar a la pila de combustible reversible.

La pila de combustible de óxido sólido reversible es un dispositivo que puede funcionar de manera eficiente tanto en modo pila de combustible como en modo electrolizador.

Se puede observar su funcionamiento en la ilustración 31.

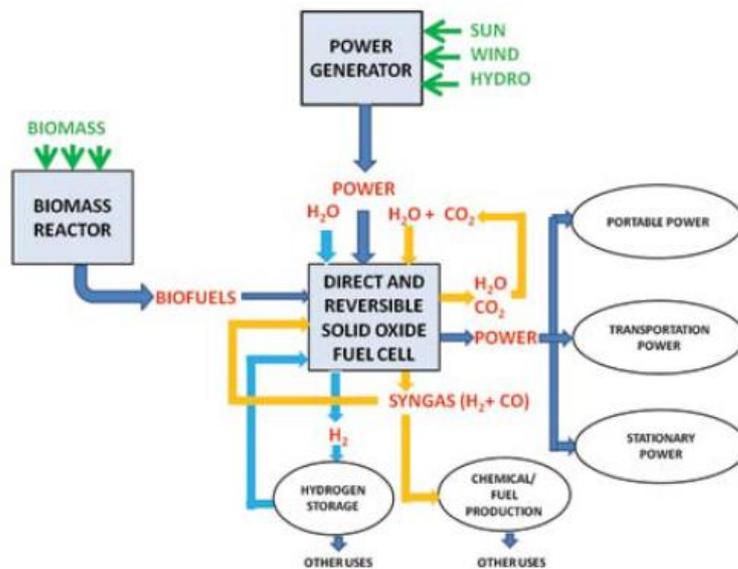


Ilustración 31: Esquema de funcionamiento de una Pila de Combustible de Óxido Sólido Reversible

Estos sistemas poseen una serie de ventajas respecto a los sistemas tradicionales por las cuales se continúa invirtiendo esfuerzo y recursos en el desarrollo de esta tecnología, aún por madurar.

Estos sistemas cuentan con unas dimensiones menores que la suma de ambos equipos por separado, lo que constituye una ventaja notable frente al sistema convencional, sobre todo en el ámbito automovilístico en el que el espacio es una de las variables críticas para el desarrollo de vehículos propulsados por motores eléctricos a partir del hidrógeno almacenado en depósitos a presión.

También tiene dimensiones menores que una pila de combustible tradicional de la misma potencia, por lo que son necesarias menos unidades para alcanzar la misma potencia, con lo que se ahorrarán costes de fabricación.

La reversibilidad solo aparece en celdas de combustible que funcionan a altas temperaturas (800-1000°C). Debido a estas altas temperaturas, se pueden emplear materiales menos nobles y más económicas que los que se usan para fabricar las pilas de combustible tradicionales.

3 SISTEMAS REVERSIBLES DE ALTA TEMPERATURA

Lo mismo que el hierro se oxida por falta de uso y el agua estancada se vuelve putrefacta, también la inactividad destruye el intelecto

- Leonardo Da Vinci -

El sistema redox hidrógeno-oxígeno del agua puede ser usado en baterías redox. Desde el punto de vista tecnológico, la primera opción es acoplar una celda electrolizadora de agua y una pila de combustible de H₂/O₂. Este tipo de dispositivo en tándem puede almacenar electricidad disociando las moléculas del agua en hidrógeno y oxígeno por separado, y volver a “generar” dicha electricidad mediante la combustión “fría” del hidrógeno y el oxígeno en una pila de combustible.

Una segunda opción y más desafiante aún es combinar el electrolizador de agua y la pila de combustible en una misma unidad que pueda operar reversiblemente. Dicho dispositivo se denomina pila de combustible regenerativa unificada (URFC – Unitized regenerative fuel cell) o pila de combustible reversible. Esta es básicamente una batería redox que funciona de manera reversible, ya sea como un sumidero de energía (modo de electrólisis del agua para la carga de la batería) o como una fuente de energía (modo de celda de combustible equivalente a la descarga de la batería). La capacidad de este dispositivo es potencialmente ilimitada, ya que está determinada por el tamaño de los depósitos de hidrógeno y oxígeno. Como en las pilas de combustible convencionales, la atmósfera puede ser usada como reservorio de oxígeno, y en ese caso, la capacidad de las pilas reversibles tan sólo quedaría determinada por el tamaño del almacenamiento de hidrógeno.

Las pilas de combustibles reversibles pueden ser usadas potencialmente en diferentes sistemas de energía para uso doméstico, aplicaciones espaciales o en el sector transportes. Las pilas de combustible reversibles de baja temperatura están basadas en las pilas de combustible de intercambio protonico (PEM), y las de alta temperatura están basadas en las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

Este trabajo se centra en el estudio de las pilas de combustible reversibles de alta temperatura, es decir, las pilas de combustible de óxidos sólidos reversibles RSOFC (reversible solid oxide fuel cell).



Ilustración 32: Sistema RSOFC de la arma de EE.UU

3.1 Estado del Arte

Recientemente, un grupo de investigación alemán ha sido capaz de crear una pila de combustible reversible con unas eficiencias elevadas.

La pila de combustible ha llegado a eficiencias con valores por encima del 60%. Los sistemas de baja temperatura no suelen superar el 50%. Esta pila es capaz de convertir más del 97% del hidrógeno suministrado.

Funcionando de manera inversa, como un electrolizador, el sistema ha alcanzado una eficiencia de un 70%. Los electrolizadores existentes alcanzan eficiencias de entre un 60 y un 65%.

Queda un gran potencial de mejora, porque existen sistemas similares (que no son reversibles) y que están diseñados para la electrólisis especialmente que alcanzan eficiencias de un 80%.

La eficiencia total del proceso alcanza valores por encima del 50%, mientras que las pilas de combustible reversibles existentes hasta el día de hoy alcanzaban eficiencias en torno a un 43%.

Hace pocos años (no más de 5 años) el RSOFC se encontraba en su etapa inicial de desarrollo, habiéndose realizado unos pocos ensayos a escala de laboratorio. Sin embargo, debido al gran auge de la tecnología del hidrógeno en los últimos años, se ha aumentado en gran medida la investigación en este campo, y a día de hoy existen RSOFC con tamaños operables en utilidades reales y con unas eficiencias considerablemente altas en comparación a las pilas convencionales.

Este es el caso “Boeing”, que hace pocos años, tras 16 meses de desarrollo, fabricó una pila de combustible reversible para la marina de los EE.UU (Ilustración 32). Un sistema con una potencia de 50 kW y un almacenamiento de hasta 600 kWh, siendo hasta el momento el de mayor tamaño de su tipo y además pudiendo usar la electricidad proveniente de fuentes renovables como el viento o el sol para generar el hidrógeno que posteriormente se comprime y se almacena como se muestra en la ilustración 33.



Ilustración 33: Sistema de almacenamiento de hidrógeno comprimido en el RSOFC de la marina de los EE.UU

A pesar de su limitada potencia, este sistema puede dimensionarse para proporcionar hasta 400 kW de potencia. Con un contenedor de unos 20 pies (0,56 m³), la pila actual tiene una salida de 50 Kw, sin embargo, en un futuro se prevee que en el mismo tamaño pueda albergar un sistema que genere unos 200-250 kW. Estos sistemas son modulares y escalables en función de las necesidades de cada aplicación, y se pueden construir en varios tamaños estándar.

Omar Saadeh, analista senior de redes en GTM Research, dijo que el ejército es un gran consumidor de energía con una necesidad muy alta de fiabilidad con respecto a los sistemas en misiones críticas; Por lo tanto, tiene sentido que inviertan en una combinación de generación de energía in situ y tecnologías de microrred.

"En las bases de operaciones avanzadas, por ejemplo, el despliegue de energías renovables no solo mejora la eficiencia energética, sino lo que es más importante, también reduce el riesgo logístico en el transporte de combustible en territorio distante y a menudo hostil".

Si bien la energía solar a menudo se promueve como el recurso del futuro, la generación a gas natural representa el 67% de la generación de energía de microrred doméstica de los militares.

"Esto se debe a su rápida capacidad de envío y confiabilidad como fuente de energía a mayor escala", dijo. "Dicho esto, las bases remotas, que son más pequeñas por naturaleza, están desplegando combinaciones renovables y de almacenamiento como soluciones económicamente viables que satisfacen las necesidades energéticas actuales".

La tecnología es única para poder almacenar energía y producir electricidad en un solo sistema, haciendo que la tecnología sea reversible.

"El SOFC es una tecnología muy prometedora tanto para islas remotas como para aplicaciones expedicionarias", dijo Michael Cruz, gerente de proyectos de EXWC, en un informe publicado. "Combinado con una matriz solar fotovoltaica, un sistema SOFC genera electricidad, agua potable y calor con solo dos entradas, luz solar y agua de mar".

3.2 Limitaciones

Las limitaciones de las pilas de combustible de óxidos sólidos reversibles son las siguientes (algunas son las mismas que las de la tecnología de óxidos sólidos):

- Rendimientos y eficiencia: El rendimiento de una RSOFC está limitado por la celda electrolítica de óxidos sólidos, cuyo rendimiento es menor que el de una SOFC. Sin embargo, su eficiencia (electricidad → electricidad) es aproximadamente el doble que la de los PEM URFC, dentro del rango del 75–80%.
- Ciclabilidad / durabilidad: cuando la tecnología de óxido sólido funciona en condiciones estacionarias de temperatura y potencia, la durabilidad es mejor debido a los constantes esfuerzos de I + D. Las tasas de degradación en la tecnología de electrólisis de alta temperatura ($> 2\%$ / 1000 h) son más altas que en la tecnología SOFC ($< 1\%$ / 1000 h) y, por lo tanto, se espera que la durabilidad de los RSOFC sea similar a la de las células HTSE (high temperatura steam electrolyzer). Sin embargo, el ciclo de carga y el ciclo de temperatura tienen efectos perjudiciales muy significativos tanto en el rendimiento como en la durabilidad.
- Operación bajo presión: existen pocos informes sobre el desarrollo de las celdas HTSE o las pilas que funcionan bajo presión.
- Alto coste destinado a los sistemas de almacenamiento y suministro.
- Peso excesivo de pilas de combustible para los prototipos actuales.
- Elevado gasto energético para licuar el hidrógeno.
- Tecnología emergente. Determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de las pilas de combustible, lo que repercute en su comercialización.
- Al tratarse de una tecnología en desarrollo y contar todavía con una baja demanda de unidades, su precio no puede, hoy en día, competir con el de las tecnologías convencionales.

3.3 Líneas de Investigación

Los avances en RSOFC continuarán aprovechando el progreso en la tecnología SOFC / SOEC (solid oxide electrolyzer cell). Sin embargo, se requiere cierta I + D para abordar varios problemas críticos específicos del RSOFC, como el rendimiento y la reversibilidad de los electrodos de oxígeno, un conjunto de materiales, diseños de celdas / pilas y parámetros operativos adecuados para la operación reversible, y el diseño e integración del sistema para demostrar la viabilidad de la tecnología.

Esto servirá como base para un mayor desarrollo de la tecnología hacia aplicaciones prácticas.

El desafío principal proviene de la irreversibilidad de la pareja redox agua-oxígeno (tanto para la oxidación del agua en oxígeno como para la reducción de oxígeno en agua), que es una fuente de baja eficiencia (se puede obtener un máximo de 35-40% de eficiencia electricidad-electricidad en ciclos a 1Acm^2).

Además, la necesidad de combinar la reacción de evolución de oxígeno (que requiere dióxido de iridio como electrocatalizador) y la reacción de oxidación de hidrógeno (que requiere platino como electrocatalizador) es la causa de algunos problemas de corrosión y envejecimiento rápido.

En el rango de alta temperatura ($> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$), prevalece la tecnología de óxido sólido. En este rango de temperatura, la pareja redox agua-oxígeno es completamente reversible. Como resultado, el diseño de la celda se simplifica y se pueden lograr mayores eficiencias (se puede obtener 75-80% eficiencia electricidad-electricidad a 1Acm^2).

Aunque hay pocas (si las hay) aplicaciones de mercado para RSOFC en este momento, el desarrollo de la economía del hidrógeno sin duda impulsará las actividades de I + D en el campo y se desarrollarán sistemas de mayor capacidad en el futuro.

CONCLUSIONES

Tras haber realizado este trabajo de investigación, se puede concluir que la tecnología del hidrógeno, a pesar de estar desarrollándose desde hace varias décadas, está cobrando importancia en soluciones reales en los últimos años. Esto se debe a todo el desarrollo e investigación que se ha realizado desde que se descubrieron las posibilidades del hidrógeno. Ya que hasta hace pocos años no se han podido fabricar sistemas basados en hidrógenos con unas características que sean capaces de competir con los sistemas convencionales.

Aún así, la tecnología en la que se centra este trabajo es aún más novedosa y por tanto está en una etapa más temprana de desarrollo. Como ya se ha visto, se están consiguiendo unas cifras bastante favorables en cuanto a eficiencias, pero se ha comprobado que pueden alcanzar unos valores bastante más altos. Lo mismo ocurre con la potencia de las celdas.

Otro de los puntos clave para que estos sistemas puedan desarrollarse por completo es el almacenamiento del combustible, el hidrógeno. El cual es costoso, ya que comprimirlo o licuarlo conlleva un gasto energético considerable, por ello se está investigando las posibilidades de la mezcla de hidrógeno con soluciones metálicas, los llamados hidruros metálicos.

Se puede concluir que la tecnología reversible en las pilas de combustible es un gran avance que permitirá dar al hidrógeno un protagonismo que sería imposible que consiguiera sin ella, ya que al ser la pila un sistema independiente (al ser reversible) que puede realizar las dos funciones principales, producción de hidrógeno y producción de electricidad, aumenta en gran medida las posibilidades de uso de estos sistemas.

BIBLIOGRAFÍA

Linares Hurtado, J.I. y Moratilla Soria, B.Y. (2007). *Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas*. Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas.

Rosa Iglesias, M.F. (2018). Apuntes asignatura “Sistemas basados en el Hidrógeno”.

Durán Flores, P. y Piña Abarca, A. *Generación de Energía a partir de Hidrógeno*. Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile. Recuperado de <http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno14/hidrog/Home.htm>

Hydrogen Production: Natural gas reforming. Washington: Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. Recuperado de <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>

Wutthithanyawat,C y Srisiriwat,N. (2014). *Autothermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Modeling and Simulation, Applied Mechanics and Materials*, Vols. 541-542, pp. 108-112.

Global Syngas Technologies Council. *Syngas Production*. Recuperado de <https://www.globalsyngas.org/syngas-production/auto-thermal-reforming/>

Instituto Tecnológico de Canarias. Gobierno de Canarias. *Electrólisis del Agua*. Recuperado de <http://www.itccanarias.org/>

Naimi, Y. y Antar, A. (2018). *Hydrogen Generation by water electrolysis, Advances In Hydrogen Generation Technologies*. IntechOpen. Recuperado de <https://www.intechopen.com/books/advances-in-hydrogen-generation-technologies/hydrogen-generation-by-water-electrolysis>.

Santiago, O. (2016). *3 Métodos para el almacenamiento de Hidrógeno*. Recuperado de <http://apilados.com/blog/3-metodos-almacenamiento-hidrogeno/>

Santiago, O. (2017). *Almacenamiento de hidrógeno comprimido: Tipos de tanques*. Recuperado de <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>

Fernández-Bolaños Badía, C. *Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro. Capítulo 3.2: Almacenamiento del Hidrógeno*.

Estudiantes de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Toluca. (2011). *Licuefacción de gases*. Recuperado de <http://iqtermodinamica.blogspot.com/2011/03/licuefaccion-de-gases.html>

Ares, J.R. *Hydrogen storage in metal hydrides*. Recuperado de <https://www.norvento.com/en/hydrogen-storage/>

Rodríguez, M. (2017). *¿Qué son las pilas de combustible?*. Granada: Revista digital de Inesem Business School. Recuperado de <https://revistadigital.inesem.es/gestion-integrada/pilas-combustible/>

Schumm, B. *Fuell cell*. Recuperado de <https://www.britannica.com/technology/fuel-cell>

Larminie, J.; Dicks, A., (2003). *Fuel Cell Systems Explained*. Segunda edición.

Ocón, P., (2012). *Acumulación de energía y pilas de combustible (Máster Energías y Combustibles para el Futuro)*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. Recuperado de <http://www.uam.es>

Peidro B., J.L.. *Las pilas de combustible*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.

Rosa I. Merino. *Nuevos materiales para SOFC*. CSIC, ICMA.

Aficionados a la mecánica (2014). *Vehículos de Hidrógeno*. Recuperado de <http://www.aficionadosalamecanica.net/motores-hidrogeno.htm>

Darling, D. *Fuell cells*. Recuperado de <https://www.daviddarling.info>

Py, J.P.. *Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour and nuclear reactors*. AREVA Y EDF.

J. Mater. Chem., (2008). *Highly efficient high temperature electrolysis*. *Journal of Materials Chemistry*. 18, 2331-2340.

Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, (2007). *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. China: Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong. Recuperado de www.sciencedirect.com

FuelCellToday. *SOFC*. Recuperado de <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/sofc>

Kunze-Liebhäuser J., Paschos O., Pethaiah S.S., Stimming U. (2019) *Fuel Cell Comparison to Alternate Technologies*. In: Lipman T., Weber A. (eds) *Fuel Cells and Hydrogen Production*. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series*. New York: Springer.

National Energy Technology Laboratory. *Solid Oxide Fuel Cell*. Recuperado de <https://www.netl.doe.gov/coal/fuel-cells>

Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer.

Minh, N.Q. y Mogensen, M.B., (2013). *Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production*. California: The Electrochemical Society Interface.

García, G., (2019). *Una pila de combustible reversible es capaz de generar energía y producir hidrógeno*. España: Híbridos y Eléctricos. Recuperado de <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/pila-combustible-reversible-es-capaz-generar-energia-producir-hidrogeno/20190102185647024283.html>

Liviano García, S., (2012). *Pilas de Combustible, electricidad para el futuro inmediato*. Recuperado de <http://www.tecnicaindustrial.es/TIFrontal/a-3958-pilas-combustible--electricidad-futuro-inmediato.aspx>

Comisión Europea (2003). *La energía del Hidrógeno y las Pilas de Combustible. Una visión para nuestro futuro*. ISBN 92-894-6282-5.

Mearian, L., (2016). *Navy tests first 'reversible' clean energy fuel cell storage system*. Computerworld.

Mamoon Rashid, M., Al Mesfer, M.K., Naseem, H., Danish, M., (2015). *Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis*. International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT) ISSN: 2249 – 8958, Volume-4 Issue-3.

REFERENCIAS DE FIGURAS

Ilustración 1: Rosa Iglesias, M.F., (2018). *Tema 3: Sistemas basados en el hidrógeno*. Asignatura: *Sistemas basados en el hidrógeno*. Sevilla: Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Grupo termotecnica.

Ilustración 2: Nezhad, M.Z., Rowshanzamir, S., Eikani, M.H., (2009). *Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation*. Volume 23, Issue 3, Pages 1292-1300 of *International Journal of Hydrogen Energy*.

Ilustración 3: LeValley, T.L., Richard, A.R., Fan, M., (2014). *The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies*. Volume 39, Issue 30, pages 16983-17000 of *International Journal Of Hydrogen Energy*.

Ilustración 4: Daniela, (2011). *Composición del agua: Electrólisis y síntesis*. Recuperado de <http://lasmaravillasdelagua564.blogspot.com/2011/02/composicion-del-agua-electrolisis-y.html>

Ilustración 5: Santiago, O., (2017). *Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques*. Recuperado de <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>

Ilustración 6: Universidad Nacional de Ingeniería UNI, (2013). *Almacenamiento de hidrógeno para autos*.

Ilustración 7: Autoría propia: Rodríguez Balboa, F.J., (2019). *TFG: Pilas de combustible de Alta Temperatura Reversibles*. Sevilla: Universidad de Sevilla, Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

Ilustración 8: Santiago, O., (2017). *Almacenamiento de hidrógeno comprimido: tipos de tanques*. Recuperado de <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>

Ilustración 9: Estudiantes de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Toluca, (2011). *Licuefacción de gases*.

Ilustración 10: www.Linde.com

Ilustración 11: Peidro B., J.L., (2013). *Las pilas de combustible*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. <http://personales.upv.es/~jlpeidro/pilas/pilas.htm>

Ilustración 12: Darling, D. *Fuel Cells*. https://www.daviddarling.info/encyclopedia/F/AE_fuel_cells.html

Ilustración 13: Darling, D. *Fuel Cells*. https://www.daviddarling.info/encyclopedia/F/AE_fuel_cells.html

Ilustración 14: Darling, D. *Fuel Cells*.

https://www.daviddarling.info/encyclopedia/F/AE_fuel_cells.html

Ilustración 15: Darling, D. *Fuel Cells*.

https://www.daviddarling.info/encyclopedia/F/AE_fuel_cells.html

Ilustración 16: Darling, D. *Fuel Cells*.

https://www.daviddarling.info/encyclopedia/F/AE_fuel_cells.html

Ilustración 17: Darling, D. *Fuel Cells*.

https://www.daviddarling.info/encyclopedia/F/AE_fuel_cells.html

Ilustración 18: Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, (2007). *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. China: Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong. Recuperado de www.sciencedirect.com

Ilustración 19: Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, (2007). *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. China: Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong. Recuperado de www.sciencedirect.com

Ilustración 20: FuelCellToday. *SOFC*. <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/sofc>

Ilustración 21: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer

Ilustración 22: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer

Ilustración 23: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer

Ilustración 24: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer

Ilustración 25: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer

Ilustración 26: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer

Ilustración 27: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. India: Springer

Ilustración 28: Kaur, G., (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of*

SOFC Glass Seals. India: Springer

Ilustración 29: <https://www.energias-renovables.com/almacenamiento/hidrogeno-un-gran-aliado-para-almacenar-las-20181116>

Ilustración 30: Parque Eólico Experimental SOTAVENTO. *Sistema de generación y acumulación de energía en forma de hidrógeno*. Recuperado de <http://www.sotaventogalicia.com/es/proyectos/sistema-de-produccion-de-hidrogeno-con-eolica>

Ilustración 31: Minh, N.Q. y Mogensen, M.B., (2013). *Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production*. California: The Electrochemical Society Interface.

Ilustración 32: Mearian, L., (2016). *Navy tests first 'reversible' clean energy fuel cell storage system*. Computerworld.

Ilustración 33: Mearian, L., (2016). *Navy tests first 'reversible' clean energy fuel cell storage system*. Computerworld.

Tabla 1: Ares, J.R.. *Hydrogen storage in metal hydrides*. Norvento Enerxía. <https://www.norvento.com/en/hydrogen-storage/>

Tabla 2: <https://www.divulgh2.es/aprende-sobre/pilas-de-combustible/tipos/>

Ecuación 1: Autoría propia: Rodríguez Balboa, F.J., (2019). *TFG: Pilas de combustible de Alta Temperatura Reversibles*. Sevilla: Universidad de Sevilla, Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

Ecuación 2: Autoría propia: Rodríguez Balboa, F.J., (2019). *TFG: Pilas de combustible de Alta Temperatura Reversibles*. Sevilla: Universidad de Sevilla, Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

Ecuación 3: Ilustración 19: Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, (2007). *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. China: Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong. Recuperado de www.sciencedirect.com

Ecuación 4: Ilustración 19: Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, (2007). *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. China: Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong. Recuperado de www.sciencedirect.com