

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Ingeniería de la Energía

Sistemas de diagnóstico en pilas de combustible en aplicaciones de transporte

Autora: Marina Pavón Delgado

Tutor: José Alfredo Iranzo Paricio

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

Sevilla, 2021



Trabajo de Fin de Grado
Grado en Ingeniería de la Energía

Sistemas de diagnóstico en pilas de combustible en aplicaciones de transporte

Autora:

Marina Pavón Delgado

Tutor:

José Alfredo Iranzo Paricio

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

Sevilla, 2021

Proyecto Fin de Carrera: Sistemas de diagnóstico en pilas de combustible en aplicaciones de transporte

Autora: Marina Pavón Delgado

Tutor: José Alfredo Iranzo Paricio

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

A mi familia

Agradecimientos

Quiero transmitir mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado a lo largo de mi etapa universitaria.

En especial, agradecer el apoyo que he recibido de mi madre y mi padre. Siempre han estado a mi lado para aconsejarme, guiarme y animarme. Sois un ejemplo para mí.

A Alicia, que le dio el toque de humor a mis días de estudio para que fueran más llevaderos. Sin duda alguna, no podría haber tenido una hermana mejor.

A mis abuelas, Nati y Ana, por darme tantos mensajes de ánimo y mostrarme todo su cariño.

También quería agradecer la gran ayuda que he recibido por parte de Lucas, el cual transmite mucha tranquilidad, serenidad y confianza. Con él, he aprendido lecciones de vida.

A Alejandro, por agarrarme la mano y no soltarme nunca.

Por último, pero no menos importante, a mi tutor Alfredo. Las mejores lecciones no provienen de un libro, sino de un profesor como tú. Gracias por tomarte el tiempo para ayudarme durante este año y por confiar en mí desde el primer momento.

Marina Pavón Delgado
Graduada en Ingeniería de la Energía
Sevilla, 2021

Resumen

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es el estudio de los diferentes Sistemas de Diagnóstico en Pilas de Combustible en Aplicaciones de Transporte.

En primer lugar, se analizará el estado del arte en que se encuentran actualmente las pilas de combustible. Se mostrará el marco histórico de las mismas y se hará una breve explicación sobre qué consiste la tecnología del hidrógeno. Se darán detalles sobre cuáles son los diferentes métodos de producción de H_2 , cómo podemos almacenarlo y su transporte. A partir de ahí, se comentarán las pilas de combustible, explicando su funcionamiento, comportamiento y el tipo de pilas que existen.

Seguidamente, se explicará la degradación de las pilas de combustibles, así como los tipos que existen.

A continuación, habrá un enfoque en lo más importante de este proyecto: el estudio de los sistemas de diagnóstico en pilas de combustible. Se detallarán los siguientes temas más importantes:

- ✓ La curva de polarización, la cual es un gráfico del potencial celular frente a la densidad de corriente
- ✓ Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, sus siglas en inglés). es un método electroquímico utilizado en estudios de sistemas electroquímicos, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a la pila de combustible y determinando la respuesta correspondiente.

Este último punto, se explicará con detalle más adelante.

Además, se desarrollará una propuesta para poder llevar la implantación de la técnica EIS a los vehículos. Actualmente, requiere de equipos muy caros y no sería viable llevarlos a la práctica.

Finalmente, serán expuestas una serie de conclusiones, donde serán recogidos los aspectos más relevantes que hemos sido capaces de captar de este Trabajo Fin de Grado.

Abstract

The main objective of this Final Degree Project is the study of the different Diagnostic Systems in Fuel Cells in Transportation Applications.

In the first place, the state of the art in which fuel cells are currently found will be analyzed. The historical framework of them will be shown and we will briefly explain what hydrogen technology consists of. It will be detailed what are the different production methods of H₂, how we can store it and its transport. From there, we will go into fuel cells, explaining their operation, behavior and the type of cells that exist.

It will be commented on the degradation of fuel cells, as well as the types that exist.

Next, it will be shown the most relevant aspects of this project: the study of fuel cell diagnostic systems. The following most important topics will be detailed:

- The polarization curve, which is a graph of cell potential versus current density.
- Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). is an electrochemical method used in corrosion studies, which is based on the use of an alternating current (AC) signal that is applied to an electrode (corroding metal) and determining the corresponding response.

This last point will be explained in detail later.

Furthermore, this idea will be developed as a proposal to be able to bring the implementation of the EIS technique to vehicles. Currently, it requires very expensive equipment and it would not be feasible to put it into practice.

Finally, I will present a series of conclusions, where I will collect the most relevant aspects that we have been able to capture from this Final Degree Project.

Índice

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xiv
Índice de Tablas	xvi
Índice de Figuras	xx
Notación	xx
1 Introducción general	25
2 Introducción a la tecnología del H₂	28
2.1. <i>Marco histórico</i>	28
2.2. <i>Introducción a la tecnología del hidrógeno</i>	29
2.3. <i>Producción del hidrógeno</i>	29
2.3.1. Reformado de combustibles	30
2.3.1.1. Reformado con vapor	31
2.3.1.2. Oxidación parcial	32
2.3.1.3. Reformado autotérmico	32
2.3.1.4. Water gas shift	33
2.3.2. A partir de biomasa	33
2.3.3. Electrólisis	34
2.4. <i>Almacenamiento de hidrógeno</i>	35
2.4.1. Hidrógeno comprimido	37
2.4.2. Hidrógeno licuado	38
2.4.1. Hidruros metálicos	40
2.5. <i>Transporte de hidrógeno</i>	41
3 Pilas de combustible	44
3.1. <i>Funcionamiento de pilas de combustible</i>	44
3.2. <i>Comportamiento real</i>	45
3.2.1. Pérdidas por activación	46
3.2.2. Pérdidas óhmicas	46
3.2.3. Pérdidas por concentración	46
3.3. <i>Tipos de pilas de combustible</i>	47
3.3.1. PEMFC	47
3.3.2. AFC	48
3.3.3. PAFC	49

3.3.4.	MCFC	50
3.3.5.	SOFC	52
3.4.	<i>Ventajas y desventajas</i>	53
3.4.1.	Ventajas de las pilas de combustible	53
3.4.2.	Desventajas de las pilas de combustible	54
4	Degradación de pilas de combustible	57
4.1.	<i>Antecedentes</i>	57
4.2.	<i>Degradación química</i>	58
4.3.	<i>Degradación mecánica</i>	59
4.4.	<i>Degradación de cortocircuito</i>	60
5	Sistemas de diagnóstico	62
5.1.	<i>Sistemas de diagnóstico</i>	62
5.2.	<i>Curva de polarización</i>	62
5.3.	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)</i>	65
5.3.1.	Fundamentos de la técnica EIS	67
5.3.2.	Representación de los datos de impedancia. Diagramas de Bode y Nyquist	68
5.3.3.	Instrumentación	74
5.3.4.	Análisis de los resultados	75
5.3.4.1.	Análisis gráfico	75
5.3.4.2.	Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes	75
5.3.5.	Ventajas de la técnica EIS	78
5.3.6.	Desventajas de la técnica EIS	79
5.3.7.	Consideraciones para la medición de EIS en celdas electroquímicas	79
6	Propuesta alternativa a la técnica EIS	82
7	Conclusiones	85
8	Referencias	87

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. Comparativa de las principales características de cada tecnología de pila de combustible	53
TABLA 2. Límites frecuencia en medición de EIS	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de producción de hidrógeno	30
Figura 2. Proceso de reformado con vapor de agua	31
Figura 3. Reactor de reformado autotérmico	32
Figura 4. Reacción de Water Gas Shift	33
Figura 5. Obtención de gas de síntesis a partir de biomasa	34
Figura 6. Esquema básico de la electrólisis del agua	35
Figura 7. Volumen que ocupa una masa de H ₂ de 4kg en función del tipo de almacenamiento	36
Figura 8. Esquema de los distintos tipos de depósitos para el almacenamiento de hidrógeno comprimido	37
Figura 9. “Método Linde” para licuefacción de hidrógeno	39
Figura 10. Composición de un contenedor de hidrógeno líquido	40
Figura 11. Transporte del hidrógeno	42
Figura 12. Funcionamiento pila de combustible	45
Figura 13. Curva de polarización típica de una pila de combustible	46
Figura 14. Funcionamiento de una pila PEMFC	48
Figura 15. Funcionamiento de una pila AFC	49
Figura 16. Funcionamiento de una pila PAFC	50
Figura 17. Funcionamiento de una pila MCFC	51
Figura 18. Múltiples aspectos degradación mecánica de componentes acelerada por una carga dinámica	59
Figura 19. Curva de polarización con sus tres regiones identificadas	63
Figura 20. Comparativa de dos curvas de polarización	64
Figura 21. Curva de polarización ideal de una PEMFC	65
Figura 22. Equipo de puesta a punto para la técnica de medición EIS	66
Figura 23. Esquema conceptual de un experimento de impedancia electroquímica	66
Figura 24. Diagrama de Bode, obtenido mediante EIS	69
Figura 25. Esquema representativo del montaje experimental para EIS en modo galvanoestático	70
Figura 26. Diagrama típico de Nyquist para una PEMFC mostrando las cuatro pérdidas principales	71
Figura 27. Circuito eléctrico equivalente sencillo	72
Figura 28. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple	73
Figura 29. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple	73

Figura 30. Representación esquemática de la instrumentación empleada en estudios EIS	74
Figura 31. Diagrama de Nyquist de un sistema con dos semicírculos en su espectro	76
Figura 32. Circuitos equivalentes que describen un sistema con dos semicírculos en el espectro	77
Figura 33. Impedancias de un circuito serie – paralelo que considera un CPE con diferentes valores de n	78

Notación

AFC	Pilas alcalinas
C_p	Capacitancia del sistema
CA	Corriente alterna
CC	Corriente continua
CPE	Elementos de fase constante
EMS	Estrategia de gestión de energía
f	Frecuencia
H ₂	Hidrógeno
HEV	Vehículo eléctrico híbrido de pila de combustible
Hz	Hertzios
I	Intensidad
MCFC	Carbonato fundido
NAE	Academia Nacional de Ingeniería
O ₂	Oxígeno
PAFC	Ácido fosfórico
PEMFC	Membrana polimérica
PFSA	Membranas de ácido perfluorosulfónico
PHM	Pronóstico y gestión de la salud
R	Resistencia
R_p	Resistencia a la polarización
R_{sol}	Resistencia a la solución
RUL	Vida útil remanente
SOFC	Óxidos sólidos
T	Temperatura
V	Voltaje
Y	Admitancia
Z	Impedancia
Ω	Ohmios

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad

- Albert Einstein -

A principios del siglo XXI, la Academia Nacional de Ingeniería (NAE) identificó la electrificación como el mayor logro de la ingeniería del siglo XX. En los últimos años, la electrificación del sector de la automoción está cambiando la posición dominante de los motores de combustión interna en los sistemas de propulsión de los vehículos. En vista de la gran y abrumadora demanda mundial de combustibles fósiles y el cambio climático causado por la contaminación del aire, varios tipos de vehículos de nueva energía se convertirán en soluciones prometedoras y prácticas para los próximos problemas sociales y ambientales. Recientemente, un vehículo eléctrico híbrido de pila de combustible (HEV) que utiliza una pila de combustible como fuente de energía principal y un paquete de baterías como dispositivo de almacenamiento de energía ha atraído un gran interés a muchas industrias del sector. Los hechos han demostrado que las pilas de combustible y los paquetes de baterías pueden trabajar juntos para lograr una propulsión de cero emisiones en vehículos eléctricos. En los vehículos híbridos de batería, el sistema de celda de combustible a bordo convierte el combustible de hidrógeno en energía eléctrica y satisface la mayoría de las necesidades energéticas del vehículo, mientras que la batería a bordo se utiliza para almacenar energía renovable y proporcionar la mayor demanda de energía. Esto se debe a que la celda de combustible prefiere operar en condiciones estables y puede alcanzar su máxima eficiencia bajo carga parcial, mientras que la batería puede operar a alta corriente para compensar los puntos débiles en la celda de combustible. A diferencia de los vehículos eléctricos puros (vehículos eléctricos que solamente utilizan baterías), el sistema de batería en un vehículo híbrido de celda de combustible se puede reducir de tamaño y, como resultado, se puede reducir el peso total y el coste del vehículo.

En la configuración de vehículo híbrido de batería/ pila de combustible de energía híbrida, la celda de combustible se acopla a la batería a través de un convertidor CC/ CC y se utiliza un extensor de rango para aumentar la distancia de conducción y estabilizar la velocidad de conducción. El sistema de batería suministra energía directamente al sistema de tracción, generalmente una batería no enchufable, que se carga con la celda de combustible mientras se suministra hidrógeno de manera continua. Otra configuración posible podría ser en paralelo. En este caso, el sistema de pila de combustible suministra la potencia al motor eléctrico directamente y el tamaño del sistema de batería se reduce, ya que solo se encarga de proporcionar la demanda de potencia transitoria y absorber la energía de frenado regenerativo. La configuración híbrida suele acompañar a problemas de gestión, que deben resolverse para determinar cómo funcionan las fuentes de energía entre sí. Una estrategia que controla las fuentes de energía para alimentar el motor eléctrico en los HEV se denomina estrategia de gestión de energía (EMS). Los SGA suelen estar diseñados para conseguir determinados objetivos, como minimizar el consumo y el coste económico, optimizar el dimensionamiento de las fuentes de

energía, mejorar las condiciones de conducción de los conductores... En los últimos años, la gestión sanitaria de las fuentes de energía ha ocupado un lugar significativo en el desarrollo de SGA ya que la degradación de las fuentes de energía no se puede descuidar. Las baterías y las pilas de combustible pueden sufrir diferentes grados de degradación durante el almacenamiento y en los modos de funcionamiento. Su vida actual no puede satisfacer la necesidad comercial. Por ejemplo, las pilas de pilas de combustible necesitan aproximadamente una vida útil de 5000 horas para ingresar al mercado de vehículos eléctricos ligeros, mientras que actualmente pueden alcanzar menos de 2000 horas. Por eso, las estrategias de gestión energética conscientes de la salud han generado un gran interés y numerosos estudios han demostrado que es posible ejercer un control activo sobre la operación y a su vez mitigar los efectos deletéreos de la degradación.

Sin embargo, la gestión de la energía consciente de la salud sigue siendo particularmente desafiante por las siguientes dos razones. Primeramente, aunque la degradación de las fuentes de energía se considera en algunos EMS, la mayoría de los investigadores simplemente establecen límites para estado de carga de la batería según las hojas de datos o eliminar aproximadamente la dinámica de funcionamiento de la pila de combustible. Este tipo de estrategia no es precisa y no puede alcanzar el objetivo de mejorar la durabilidad debido a la falta de conocimiento de la situación degradante en tiempo real. Aunque los investigadores han hecho muchos esfuerzos para precisar el modelo de degradación, el conflicto entre lidiar con la dinámica del modelo y la complejidad de la estrategia necesita más discusiones. Para enfrentar este desafío, el pronóstico y la gestión de la salud (PHM) ha existido como un tema prometedor en la evaluación de la degradación de la fuente de energía y la estimación de la vida útil remanente (RUL).

En segundo lugar, la gestión de la energía consciente de la salud es un problema no trivial con múltiples insumos y diversas limitaciones estatales y de control. Se han realizado numerosas investigaciones para resolver EMS multiobjetivo.

Los trabajos de revisión existentes se han centrado en clasificar varios modelos de degradación en diferentes categorías y calificar su eficacia. Rara vez piensan en la viabilidad de integrarlos en la gestión de energía HEV. Hay científicos e ingenieros que han señalado que la estimación del estado de salud de la batería suele ser una tarea separada y existe una falta de relación numérica entre el comportamiento temporal de los parámetros físicos y su estado de salud. Además, nadie revisa los modelos de degradación de las pilas de combustible para aplicaciones en vehículos.

2 INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DEL H₂

2.1 Marco histórico

A pesar de que las pilas de combustible parezcan que son bastante recientes, aparecieron hace unos 150 años, exactamente en 1838. Aunque generalmente se consideraba una curiosidad en el siglo XIX, las pilas de combustible se convirtieron en objeto de intensa investigación y desarrollo durante el siglo XX. Los primeros estudios vinieron de la mano del científico Christian Friedrich Schönbein en Suiza y, casi de forma simultánea, con los del científico y jurista inglés William Robert Grove (1811-1896), sobre su desarrollo de una batería mejorada de celda húmeda en 1838. La "celda Grove", como llegó a llamarse, usaba un electrodo de platino sumergido en nítrico ácido y un electrodo de zinc en sulfato de zinc para generar aproximadamente 12 amperios de corriente a aproximadamente 1,8 voltios. Sin embargo, no se realizó ninguna aplicación práctica hasta el año 1958, cuando en Inglaterra, Francis Bacon, creó una pila de combustible (FC, fuel cell) de hidrógeno-oxígeno trabajando a 200-240°C en medio alcalino, con presiones de 2-4 MPa y generando este prototipo aproximadamente 5 kW de potencia eléctrica.

Grove descubrió que al disponer dos electrodos de platino con un extremo de cada uno sumergido en un recipiente de ácido sulfúrico y los otros extremos sellados por separado en recipientes de oxígeno e hidrógeno, fluiría una corriente constante entre los electrodos. Los contenedores sellados contenían agua y gases, y notó que el nivel del agua subía en ambos tubos a medida que fluía la corriente.

En 1800, los científicos británicos William Nicholson y Anthony Carlisle describieron el proceso de usar electricidad para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Pero combinar los gases para producir electricidad y agua fue, "un paso más allá de lo registrado hasta ahora", según Grove. Él mismo se dio cuenta de que al combinar varios juegos de estos electrodos en un circuito en serie podría "efectuar la descomposición del agua por medio de su composición". Pronto logró esta hazaña con el dispositivo que llamó "batería de gas", la primera celda de combustible.

Christian Schönbein (1799-1868) y Johann Poggendorff (1796-1877) fueron algunos de los científicos que debatieron la cuestión de cómo funcionaba exactamente la batería de gas de Grove. Cuando Grove presentó su batería de gas, la comunidad científica estaba luchando por comprender los principios básicos de la química y la electricidad, la materia y la energía. ¿Qué provocó que la corriente fluyera entre algunas sustancias, pero no entre otras?

La "teoría del contacto" implicaba precisamente eso, un contacto físico entre materiales. Alessandro Volta (1745-1827) había propuesto la teoría del contacto para explicar cómo funcionaba su batería de 1799. Una "teoría química" rival suponía que una reacción química generaba la electricidad. La batería de gas de Grove se convirtió en una pelota de fútbol en la discusión a veces acalorada entre los partidarios de las dos teorías en competencia.

El amigo y corresponsal de Grove, Schönbein, entre otros, defendió la teoría química. Poggendorff, quien, según Wilhelm Ostwald, "había asumido la misión de defender la teoría de Volta en cada oportunidad", defendió la teoría del contacto. El propio Grove aceptó la teoría química, aunque el debate se desvaneció a medida que avanzaba el conocimiento científico. Irónicamente, ambas teorías tenían algo de verdad al final. Las reacciones químicas en los electrodos de difusión de gas de una celda

de combustible tienen lugar en "la zona de contacto donde se encuentran el reactivo, el electrolito y el catalizador".

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), fundador del campo de la química física, proporcionó gran parte de la comprensión teórica de cómo funcionan las pilas de combustible. En 1893, determinó experimentalmente las funciones interconectadas de los diversos componentes de la pila de combustible: electrodos, electrolitos, agentes oxidantes y reductores, aniones y cationes.

Grove había especulado que la acción en su batería de gas ocurrió en el punto de contacto entre el electrodo, el gas y el electrolito, pero no pudo explicar más. Ostwald, basándose en su trabajo pionero en la relación de propiedades físicas y reacciones químicas, resolvió el rompecabezas de la batería de gas de Grove. Su exploración de la química subyacente de las pilas de combustible sentó las bases para los investigadores posteriores de pilas de combustible.

Para las pilas de combustible, el hecho de que hubo discusiones y debates puede ser más importante que los detalles. La batería de gas en el siglo XIX estimuló la investigación y la prueba de teorías. Si bien la comprensión de la ciencia básica mejoró, no surgió ningún dispositivo práctico a pesar de varios intentos. El trabajo en la ciencia de las pilas de combustible continúa, pero el trabajo de hoy se trata más de desarrollar mejores materiales y diseños más eficientes que de descubrir las leyes básicas de la ciencia.

2.2 Introducción a la tecnología del hidrógeno

El incremento continuo de demanda energética y la dependencia de las reservas de los combustibles fósiles (tales como petróleo, gas, carbon...), actualmente limitadas, hace necesario que el ser humano busque nuevas tecnologías energéticas. Estas nuevas tecnologías deben tener obligatoriamente una serie de características para ser tenidas en cuenta: alto rendimiento, mínimas emisiones contaminantes y punto de producción y demanda lo más cercanos posible. Cumpliendo estas características, pero aún en fase de desarrollo, se encuentran las conocidas pilas de combustible.

Primeramente, se debe tener en cuenta que el hidrógeno es un vector energético completamente diferente a una fuente de energía.

Una fuente de energía, es un fenómeno tanto químico como físico a partir del cual se puede obtener la energía primaria. Las principales fuentes actuales son: energías fósiles, energía nuclear y las energías renovables. En cambio, un vector energético transporta la energía obtenida por las fuentes hasta el lugar de utilización. Los vectores energéticos más usuales son la electricidad, el calor y el hidrógeno.

En el caso de las pilas de combustible, el hidrógeno será el vector energético que a partir de una fuente de energía inicial proporcionará energía química y las pilas serán las encargadas de convertir dicha energía química en electricidad.

El hidrógeno es el decimoquinto elemento más abundante en la tierra, su estado bajo condiciones normales es diatómico (H_2). No se suele encontrar en estado libre, debido a su bajo peso que lo haría ascender rápidamente. Por eso, la mayor parte del hidrógeno que se encuentra en la tierra está formando compuestos químicos como el agua o en menor proporción compuestos químicos de mayor peso.

2.3 Producción de hidrógeno

Producir hidrógeno puro consiste en obtener este elemento mediante la utilización de algún método, y a partir de otras sustancias (agua, hidrocarburos/combustibles fósiles o biomasa/materia orgánica). Podríamos decir que este proceso es un proceso versátil, ya que puede producirse por medio de varias fuentes y mecanismos.

A continuación, se van a exponer los métodos más comunes de producción de hidrógeno:

- ✓ Reformado de combustibles.

- ✓ A partir de biomasa.
- ✓ Electrólisis.

En todos los procesos anteriores se produce CO₂ en mayor o menor medida, siendo posible secuestrarlo. Este secuestro resulta necesario si el proceso se aplica a un combustible fósil de cara a lograr la limpieza medioambiental atribuible al hidrógeno. Si el proceso se aplica a biomasa la captura de CO₂ produciría una emisión negativa de CO₂, aunque quizás el coste económico no se vea justificado.

2.3.1. Reformado de combustibles

Este es considerado como el proceso más barato y antiguo para obtener hidrógeno, por lo que más del 95% del mismo está producido a partir de combustibles fósiles. Básicamente, consiste en la combustión del carbón a alta temperatura en presencia de agua, generando CO y H₂.

La fórmula quedaría de la siguiente manera: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Sin embargo, este proceso no soluciona el problema de la emisión de contaminantes, cuya solución pasa por el confinamiento de los gases contaminantes para evitar que se vayan a la atmósfera, lo cual no resulta nada fácil.

FUENTES DE PRODUCCIÓN HIDRÓGENO

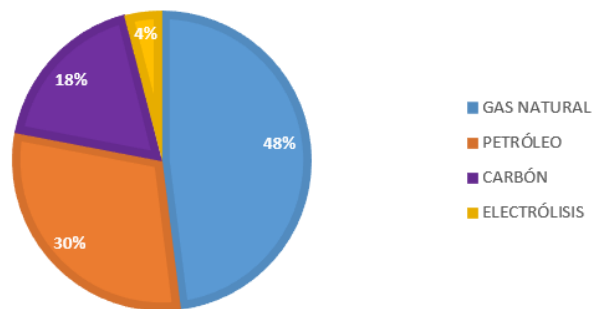


Figura 1. Fuentes de producción de hidrógeno. FUENTE: propia

En la figura 1, podemos observar cuáles son las fuentes de producción de hidrógeno puro, mediante combustibles fósiles, más utilizadas hoy en día en el mundo. El gas natural es la principal fuente de obtención de H₂, ya que es un proceso barato y sencillo.

El reformado de combustible sigue unos pasos bien diferenciados, y cada uno con sus objetivos:

1. Purificación: este paso consiste en eliminar sustancias indeseables de los combustibles, las cuales no se pueden aprovechar e incluso pueden dañar los equipos o contaminar el medio ambiente, tales como Cl o S.
2. Producción primaria de H₂: aquí se obtiene la mayor parte del hidrógeno que posee el hidrocarburo.
3. Producción secundaria de H₂: una vez realizado el paso anterior, se intenta obtener el resto del hidrógeno que posee el combustible, en el cual, mediante la aplicación de más temperatura a los hidrocarburos resultantes de la producción primaria, se consigue obtener el hidrógeno restante.
4. Proceso de purificación del H₂: las pilas de combustible necesitan que el hidrógeno con el que se les vaya a alimentar, tenga bajos niveles de CO₂, lo que se obtiene sometiendo al hidrógeno a altas temperaturas y haciéndolo pasar por alguno de los procesos que se detallarán más adelante.

2.3.1.1. Reformado con vapor

El proceso de reformado con vapor de agua (conocido por las siglas SMR, Steam Methane Reforming) se puede aplicar a una gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLPs, hidrocarburos líquidos...) y alcoholes. De todos ellos, el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el GN, que es para el que se particularizarán las reacciones químicas expuestas seguidamente. El proceso consta de tres fases que se desarrollan en equipos diferentes, tal como se muestra en la siguiente figura.

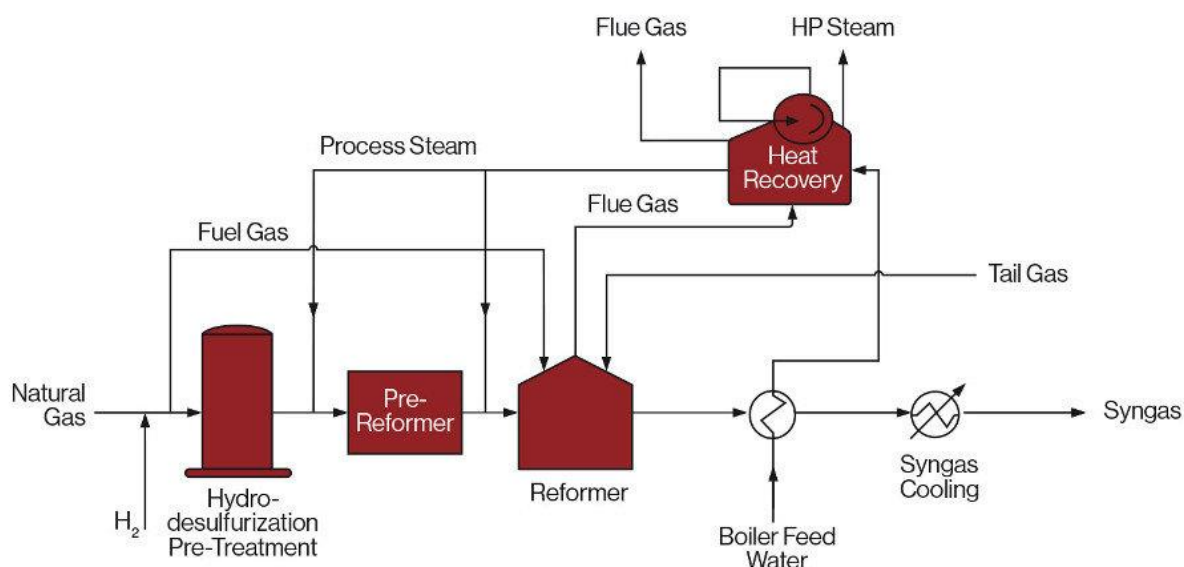
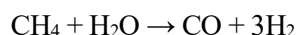
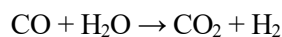


Figura 2. Proceso de reformado con vapor de agua. FUENTE [1]

La reacción que se verifica en la primera fase es la de reformado, que posee una entalpía de reacción estándar de 206,14 kJ/mol, por lo que es considerada endotérmica. Se produce a temperaturas alrededor de 900°C en unos tubos por los que circulan el metano y el vapor de agua a través de lechos catalizadores de base de níquel. Los tubos están contenidos en un horno cuya temperatura es aproximadamente de 960°C, la cual se mantiene mediante quemadores.



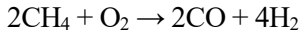
En la salida del reformador, el gas se dirige hacia la unidad de desplazamiento de CO en la que se verifica la reacción sobre catalizadores de cobre. Ésta posee una entalpía de reacción estándar de -41,17 kJ/mol, siendo por tanto exotérmica. Sin embargo, la cantidad de calor liberada y su nivel de temperatura no es suficiente para satisfacer totalmente la demanda de la reacción de reformado, por lo que parte del gas natural se emplea en los quemadores para mantener la temperatura de operación del reformador. El calor liberado en la reacción de desplazamiento se aprovecha para precalentar el gas natural a su entrada al reformador.



El gas producido como consecuencia de las dos reacciones anteriores se hace pasar por un condensador en el que se retira el vapor de agua, donde finalmente llega a la tercera fase del proceso, la de depuración. El gas que llega a esta unidad es bastante rico en hidrógeno con dióxido de carbono, restos de agua, monóxido de carbono y metano. Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción (PSA, Pressure Swing Adsorption) de donde se obtiene hidrógeno con una pureza del 99%. Los gases adsorbidos forman lo que es conocido como “gas de cola” que, al ser combustible, se recircula hacia los quemadores del reformador. El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80% (medido respecto a los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno producido y del gas natural consumido).

2.3.1.2. Oxidación parcial

La oxidación parcial (conocida por las siglas POX, Partial Oxidation) consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo, gas natural, donde sólo se oxida el carbono (y sólo hasta monóxido de carbono), haciendo que el hidrógeno quede completamente libre. El metano y otros hidrocarburos en el gas natural reaccionan con una cantidad limitada de oxígeno (normalmente suele ser el aire), a una temperatura de unos 1100°C, la cual no es suficiente para oxidar completamente los hidrocarburos a dióxido de carbono y agua. La entalpía estándar de reacción es de -36 kJ/mol, siendo por tanto una reacción exotérmica, pudiendo así prescindir de quemadores externos para mantener la reacción.



La reacción se verifica con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y tiene lugar a temperaturas superiores a 800°C. La elevada presencia de monóxido de carbono en el gas obtenido tiene el riesgo de la deposición de carbonilla, especialmente si la reacción ocurre a presión elevada, lo que es deseable para lograr reformadores más compactos. Esta carbonilla depositada sobre los catalizadores inhibe la continuación del proceso. El monóxido de carbono formado se puede eliminar oxidándolo, bien para formar dióxido de carbono o bien desplazándolo con agua, de la misma forma que en el reformado con vapor de agua, para obtener más hidrógeno y nuevamente dióxido de carbono. En grandes producciones industriales, la eficiencia del proceso es de alrededor del 70%.

La eficiencia de este método es elevada, aunque sí que es 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.

2.3.1.3. Reformado autotérmico

El reformado autotérmico (conocido por las siglas ATR, Autothermal Reforming) consiste en 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).

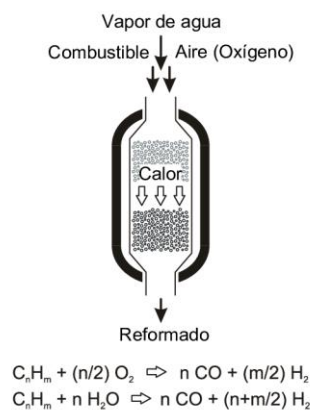


Figura 3. Reactor de reformado autotérmico. FUENTE [2]

2.3.1.4. Water Gas Shift (WGS)

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

El método WGS 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.

La fórmula de la reacción WGS es la siguiente: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$



Figura 4. Reacción de Water Gas Shift. FUENTE [37]

2.3.2. A partir de biomasa

Existen, actualmente, otros muchos procesos más sostenibles para la producción de hidrógeno, tales como los de gasificación, donde se emplea biomasa para producir hidrógeno. Este proceso tiene la ventaja de ser neutro en emisiones de contaminantes, no requiere acondicionamiento, pero el principal y gran inconveniente es la baja obtención de cantidades de hidrógeno.

La biomasa comprende al conjunto de material biológico vivo o muerto de manera reciente. La biomasa no incluye a los combustibles fósiles ya que, pese a su origen casi exclusivamente biológico, ha permanecido un largo periodo de tiempo fuera del ciclo de carbono. Normalmente será madera, paja o algún material similar, ya que contienen celulosa y lignina.

El proceso Carbo-V de Choren Industries CmbH está muy extendido, consiste en la obtención de hidrógeno mediante una gasificación en dos etapas: gasificación directa de la biomasa y pirólisis.

La pirólisis consiste en llevar la biomasa a una temperatura entre 400-600 °C en ausencia de oxígeno, obteniéndose gases volátiles y una especie de carbón vegetal (char).

En la gasificación se calienta a mayor temperatura la biomasa en presencia de aire y vapor de agua, el char es molido y soplado dentro del gasificador y se obtiene en este caso un gas compuesto por hidrógeno, metano y monóxido de carbono.

La composición de los productos depende en gran medida del origen y naturaleza de la biomasa, pudiendo alcanzar una conversión del 40% de hidrógeno.

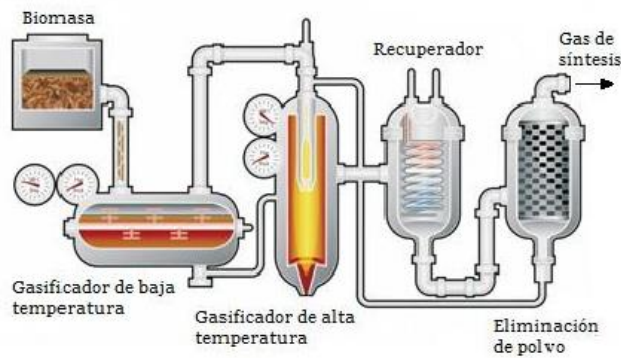
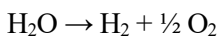


Figura 5. Obtención de gas de síntesis a partir de biomasa. FUENTE [3]

2.3.3. Electrólisis

Según la RAE, la electrólisis se define 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 (H₂O) en sus iones Hidrógeno (H) y Oxígeno (O) mediante la aplicación de una corriente eléctrica.

En este caso, el hidrógeno obtenido es de una mayor pureza en comparación con los métodos anteriores. Para este método se necesita una fuente de electricidad que hará que el agua presente en el proceso, se descomponga en hidrógeno y oxígeno.

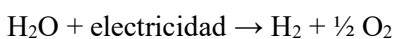


Para que la electrólisis pueda tener lugar, es necesario que el agua que se utilice no sea pura, es decir agua destilada, ya que se precisa que contenga una mínima cantidad de sales y minerales para que ésta sea conductora de la electricidad. Aun así, a temperatura ambiente la conductividad del agua 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.

Normalmente, 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:



Esta es la ecuación global de la electrólisis del agua.

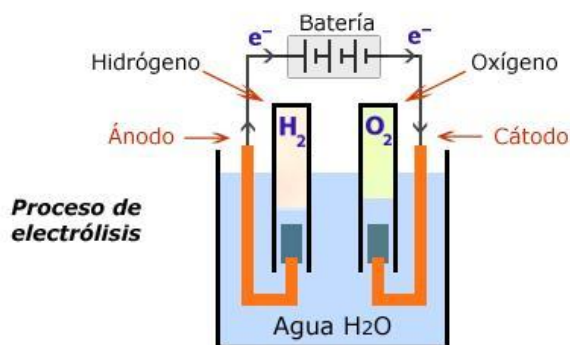


Figura 6. Esquema básico de la electrólisis del agua. FUENTE [25]

Una variante de este sistema para optimizar la obtención de hidrógeno se realiza mediante la reutilización del calor procedente de la energía de las centrales nucleares o solar concentrada. En ellos se puede utilizar el calor para realizar el proceso de electrólisis del agua a alta temperatura o para el desarrollo de ciclos termoquímicos que produzcan hidrógeno. La ventaja de los ciclos termoquímicos respecto a la electrólisis que se necesita una temperatura de operación menor.

El método de obtención de hidrógeno que puede tener mayor relevancia en un futuro y con mayor sostenibilidad será seguramente aquel en el que estén presentes las fuentes de energía renovables y el proceso de electrólisis del agua. El principal inconveniente de las fuentes de energías renovables sigue siendo la imposibilidad de almacenaje del excedente producido y en la electrólisis del agua el elevado coste energético que se necesita para realizarlo. La unión de ambos procesos facilitaría el consumo del exceso de producción de electricidad generada por las energías renovables para ser empleado en la electrólisis del agua y generar hidrógeno que puede ser almacenado. Esto hace que el problema del excedente de energía producida, el elevado coste de la energía necesaria y las emisiones producidas desaparezcan. A pesar del bajo rendimiento de las energías renovables y que el proceso de electrólisis no es perfecto, este binomio puede ser fundamental en una fuente primaria de energía futura.

2.4 Almacenamiento de hidrógeno

Un punto clave en la tecnología de las pilas de combustible es la necesidad de almacenar el hidrógeno del cual se alimentan. Mientras las infraestructuras adecuadas de transporte y distribución de hidrógeno no estén desarrolladas al nivel al cual lo están las de transporte y distribución de gas natural o petróleo, el almacenaje será la única alternativa para el uso de hidrógeno en las pilas de combustible. La necesidad de almacenamiento podrá no afectar aquellas pilas de combustible capaces de separar el hidrógeno de otros combustibles, como las que operan a alta temperatura. Aún así, este aspecto solamente se podrá tener en cuenta para aplicaciones estacionarias, ya que todas aquellas aplicaciones móviles requerirán de almacenamiento o bien de hidrógeno o bien de la sustancia de la cual se pueda obtener (metanol, etanol, metano...). 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.

El almacenamiento del hidrógeno puede ser realizado mediante medios convencionales como la compresión o licuefacción y así poder confinar una mayor cantidad de hidrógeno en un volumen determinado. Pero la energía empleada en comprimir el hidrógeno será energía perdida, que no se puede recuperar posteriormente en la combustión.

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. 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.

Existe, hoy en día, otro proceso más innovador para almacenar el hidrógeno que consiste en el uso de esferas de un material poroso que al ser calentadas aumentan el tamaño de sus poros permitiendo el paso del hidrógeno hacia su interior. Cuando el calor cesa, los poros se cierran y el hidrógeno queda atrapado dentro de las esferas. Este proceso de almacenamiento tiene el inconveniente que para introducir y/o extraer el hidrógeno se necesitan un cierto tiempo de reacción ya que no es un proceso inmediato y hay que tener un cierto control en la humedad, ya que tiene un papel fundamental. En esta técnica se suelen emplear materiales carbonosos que tienen la propiedad de ser porosos. Las ventajas de esta técnica son la reversibilidad del proceso, alta densidad de almacenamiento y su bajo coste.

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 figura X 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.



Figura 7. Volumen que ocupa una masa de H₂ de 4kg en función del tipo de almacenamiento.

FUENTE [25]

Por otro lado, 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.

2.4.1. Hidrógeno comprimido

En la actualidad, la principal manera de almacenar hidrógeno es comprimiéndolo y confinándolo en un depósito. De este modo, es posible almacenar grandes cantidades de hidrógeno en volúmenes más pequeños que si este se encontrara a presión atmosférica. Por ejemplo, en un depósito a una presión de 200 bar es posible almacenar hasta 240 veces más energía que el mismo depósito a presión atmosférica, y si el depósito se encuentra a 700 bar, hasta 490 veces más energía. La tecnología de la compresión de hidrógeno es el método más desarrollado para el almacenamiento de este elemento en fase gaseosa, pero presenta dos taras importantes: la necesidad de elaborar recipientes adecuados capaces de soportar tan altas presiones y la energía invertida en el proceso de compresión.

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:

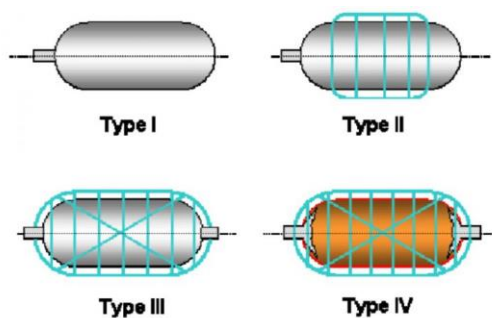


Figura 8. Esquema de los distintos tipos de depósitos para el almacenamiento de hidrógeno comprimido. FUENTE [35]

- ✓ 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.

Si nos centramos en el sector del transporte, encontramos que inicialmente, se empleaban depósitos de acero o de aleaciones de aluminio, que eran capaces de almacenar hidrógeno a presiones de 200 bar. Debido al peso de estos metales, actualmente se está optando por contenedores basados en materiales compuestos con fibra de vidrio, carbón y polímeros, capaces de retener el hidrógeno a 350 bar y a 700 bar para aplicaciones en automóviles. Por ejemplo, los depósitos montados en los Toyota Mirai cuentan con tres capas. Una capa interna hecha de un polímero plástico a base de nylon con una baja permeabilidad al hidrógeno. Una capa intermedia de resina epoxy con fibra de carbono que da la rigidez estructural al depósito. Y por último una coraza externa fabricada con un material compuesto a base de fibra de vidrio para proteger al depósito de posibles abrasiones. El hidrógeno suele comprimirse mediante compresores convencionales de pistón, por lo que su eficiencia no es muy elevada. Para comprimir 1kg de hidrógeno desde presión atmosférica hasta 200 se requieren 15MJ de energía, y para hacerlo hasta 700, 20MJ. Tomando 120 como PCI del hidrógeno, la energía invertida en su compresión supone un 12,5% y un 16,6% de la energía total que se podría obtener. Teniendo en cuenta que de un kilogramo de hidrógeno será imposible obtener 120MJ, debido al resto de pérdidas que suponen la conversión de la energía contenida en el hidrógeno a energía útil, el valor de la energía necesaria para la compresión puede llegar a significar un 30% o 40% del valor final de energía útil que se podría obtener.

2.4.2. 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.

La licuefacción del hidrógeno consiste en su almacenamiento en estado líquido. Para llegar a obtener hidrógeno en este estado, es necesario reducir su temperatura por debajo de los $-252,87^{\circ}\text{C}$. Este proceso se lleva a cabo por partes: en primer lugar, se comprime el hidrógeno, seguidamente se enfría con nitrógeno líquido hasta -71°C , y finalmente se le hace expandir súbitamente, con el objetivo de que este aumento brusco de volumen haga disminuir la temperatura rápidamente, y el hidrógeno se licue (lo cual es conocido como la expansión Joule-Thomson). De esta manera, es posible almacenar 860 veces más energía que en el mismo depósito con hidrógeno gaseoso a presión atmosférica. Esta tecnología presenta los mismos handicaps que la compresión. Al almacenar hidrógeno a alta presión y a temperatura muy baja, los depósitos de hidrógeno licuado deben estar equipados con válvulas de alivio de la presión y deben estar compuestos de materiales aislantes, a fin de mantener la temperatura del hidrógeno líquido. Estos recipientes suelen estar compuestos por dos capas de acero separadas por un aislante de hojas de aluminio y fibra de vidrio que se encuentran en condiciones cercanas al vacío, lo que convierte esta capa en un gran aislante térmico, eliminando las transmisiones de calor por conducción y convección. Las estaciones de licuefacción solamente tienen sentido cuando esta se lleva a cabo con varias toneladas de hidrógeno al día, ya que sus dimensiones y complejidades son mucho mayores que las de compresión. Los requerimientos energéticos de la licuefacción del hidrógeno también son mayores que los de la compresión, ya que se requieren más de 30MJ de energía para el licuado de 1kg de hidrógeno. Estos 30MJ pueden llegar a significar la mitad de la energía útil que podría obtenerse del hidrógeno almacenado. El método de la licuefacción es el usado para el almacenamiento del hidrógeno presente en las misiones espaciales y en algunos aviones militares, y se aprovecha mediante su combustión directa con oxígeno para propulsar los motores. El uso de este hidrógeno en pilas de combustible queda restringido al abastecimiento de energía eléctrica y agua potable de las naves y estaciones espaciales.

Por otra parte, 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.

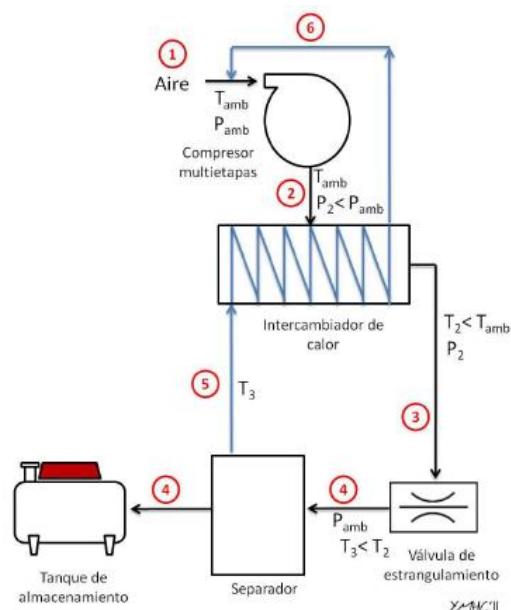


Figura 9. “Método Linde” para licuefacción de hidrógeno. FUENTE [40]

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.

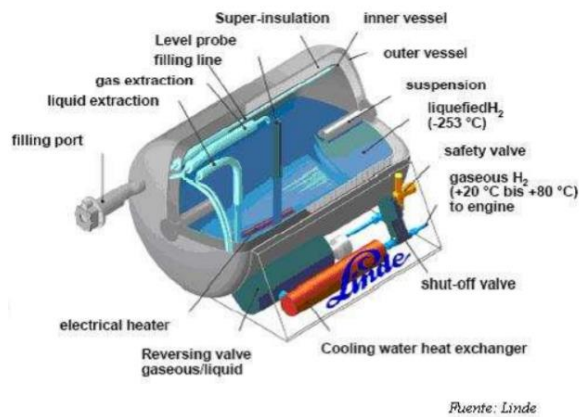


Figura 10. Composición de un contenedor de hidrógeno líquido. FUENTE: Linde

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.

2.4.3. 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.

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.

Existen metales que, sometidos a unas determinadas condiciones de temperatura y presión, son capaces de retener grandes cantidades de hidrógeno, formando hidruros metálicos. Por ejemplo, el paladio, al enfriarse desde 245°C hasta temperatura ambiente en presencia de hidrógeno, es capaz de incorporarlo (adsorción química), formando un hidruro de paladio (PdH_x). En el momento en el que se quiera recuperar ese hidrógeno, basta con calentar el depósito donde se encuentre el hidruro y permitir la salida del gas (desorción química). Este método de almacenamiento de hidrógeno es mucho más seguro que los anteriores, ya que el hidruro metálico resultante no es explosivo. De esta forma, los depósitos que contienen los hidruros son mucho más simples, y por lo tanto económicos.

Este método, permite densidades de almacenamiento mayores a la licuefacción, almacenando más cantidad de hidrógeno en un mismo volumen. En el caso del paladio, 100 gramos de paladio pulverizado ocupan poco más de 8 cm³, pero son capaces de almacenar hasta 7 litros de hidrógeno a presión atmosférica. Sin embargo, esta tecnología presenta dos inconvenientes que a día de hoy aún no han sido solventados. El primero es el gran

peso que tienen los metales en comparación con otros elementos. Si se desea utilizar el hidrógeno almacenado en hidruros metálicos para aplicaciones móviles, como vehículos, el peso de los depósitos deberá disminuir, a fin de hacer más eficiente el propio automóvil. El segundo es el elevado precio del paladio, que convierte a esta tecnología en una inversión poco rentable. Sin embargo, están en investigación diferentes metales que podrían sustituirlo, tales como aleaciones de hierro y titanio, lantano y níquel, zirconio y magnesio... Estos materiales deberán de ser capaces de formar hidruros y devolver el hidrógeno de manera reversible (es decir, que permitan obtener la misma cantidad de hidrógeno que se almacenó), soportar múltiples ciclos de carga y descarga, y ser estable frente a agentes como el oxígeno o la humedad.

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 $150 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ en un 20% en peso. La tecnología en la mayoría de estos hidruros es madura y las unidades de almacenamiento comerciales se han ido desarrollado 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.

2.5 Transporte de hidrógeno

Como el hidrógeno es un vector energético, debe ser transportado hasta el punto donde se quiere consumir. Una de las grandes ventajas del hidrógeno respecto a la electricidad, es que se puede almacenar y su producción no depende de la demanda como ocurre en la electricidad. El almacenamiento de cantidades grandes de hidrógeno, se suele realizar en tanques a alta presión o depósitos subterráneos. Pero para cantidades menores, el problema del almacenamiento y empleo está aún en desarrollo.

Otro punto de gran relevancia es su transporte, ya que se puede ser realizado por diferentes medios (normalmente marítimo o terrestre), pero entraña riesgos, ya que no hay que olvidar que el hidrógeno es altamente inflamable, y por lo tanto peligroso. Por tanto, nos encontramos ante una operación de riesgo similar al transporte de combustibles fósiles.

Hay otras formas de transportarlo con riesgo reducido mediante la formación de hidruros metálicos, ya que estos elementos son capaces de retener grandes cantidades de hidrógeno en su estructura de manera reversible. El procedimiento consiste en confinar el metal en un depósito, e ir introduciendo el hidrógeno a través de una válvula a presión haciendo que se forme el hidruro del metal. Este método tiene las ventajas, que se puede almacenar más hidrógeno por unidad de volumen y resulta más seguro para su transporte ya que el hidruro no es explosivo. Para la utilización posterior del hidrogeno solo sería necesario abrir la válvula y calentar el depósito para que el hidrógeno sea liberado. El único requerimiento para este tipo de almacenamiento, es que los hidruros deben soportar muchos ciclos de carga/descarga, deben tener una alta capacidad de almacenamiento y sobretodo deben ser estables frente a las condiciones ambientales. Para que este tipo de almacenamiento sea realmente viable, se deberá elegir un metal que no sea excesivamente caro, aleaciones de hierro y titanio, lantano y níquel y materiales compuestos basados en zirconio, titanio y magnesio.

El principal inconveniente en este tipo de transporte es el alto peso del depósito que ha hecho que se desarrolle la posibilidad de almacenamiento en forma de hidruros no metálicos, aunque estos últimos procesos no siempre son reversibles, se tiene que operar a altas temperaturas y algunos de los compuestos que tiene unas buenas características como el hidruro mixto de litio y berilio (el cual tiene un proceso reversible, tiene una temperatura de operación de 150°C y tiene una alta capacidad de almacenamiento con una relación de peso baja) es altamente tóxico.

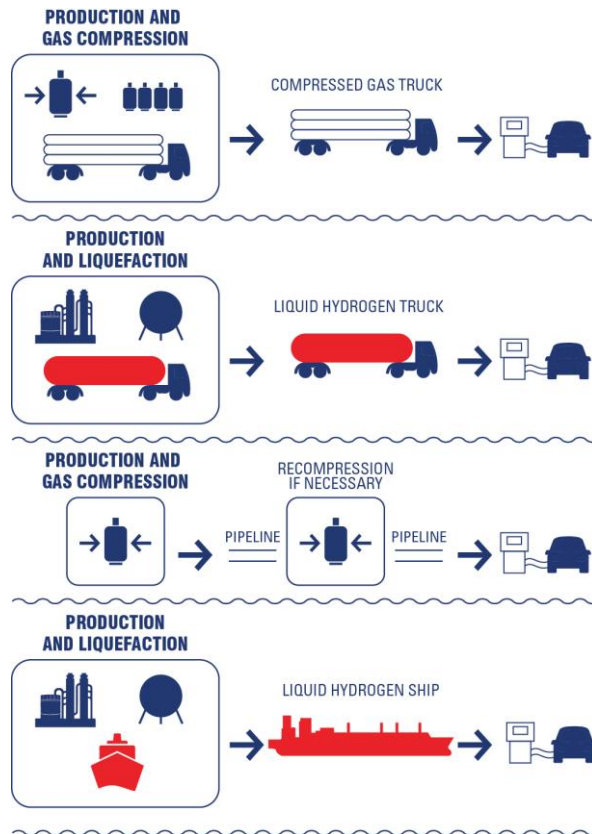


Figura 11. Transporte del hidrógeno. FUENTE [34]

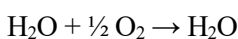
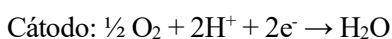
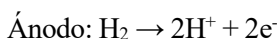
3 PILAS DE COMBUSTIBLE

3.1 Funcionamiento de las pilas de combustible

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 bien sabemos, cada celda de un sistema de pila de combustible tiene un par de electrodos coincidentes. Por lo tanto, las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía química almacenada en un combustible se convierte directamente en electricidad. A diferencia de una pila eléctrica, o bien de una batería, una pila de combustible no necesita recarga ninguna, funciona siempre y cuando el combustible que recibe del exterior no cese, por lo que será capaz de suministrar energía eléctrica de forma continua mientras se aporte combustible. Sin embargo, una pila eléctrica es un sistema cerrado, ya que almacena en su interior la energía química que se convierte en electricidad por lo que será un sistema limitado y cuando se acabe, se tendrá que tirar o recargar la batería.

El ánodo suministra electrones, y el cátodo 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.

Los reactivos, oxígenos e hidrógeno, reaccionan de forma separada en cada electrodo:



Los protones son el producto de la oxidación del hidrógeno que tiene lugar en el ánodo, y van desde el ánodo hasta el cátodo a través de la membrana de la celda, debido a que el electrolito permite el paso de los protones e impide el paso de los electrones. Los electrones generan corriente eléctrica a su paso por un circuito externo. En el cátodo se produce la reacción de reducción, en la que electrones y protones se combinan con el oxígeno para formar agua.

Hay que tener en cuenta que las reacciones no se originan al mismo tiempo en un lado que en otro, por lo tanto, para que estas reacciones tengan lugar suele ser necesario que haya un catalizador tanto en el cátodo como en el ánodo. El catalizador acelera la conversión del hidrógeno en protones y electrones. Suele ser de platino, pero su altísimo coste encarece mucho la fabricación de la pila.

En definitiva, el principio de funcionamiento es el inverso al de la electrólisis obteniéndose una corriente eléctrica.

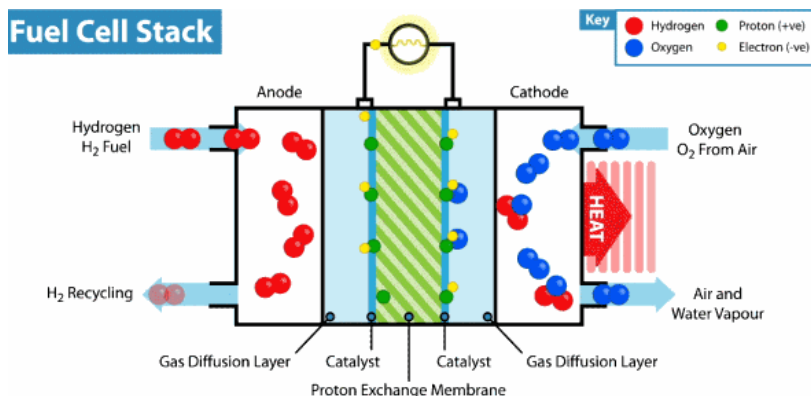


Figura 12. Funcionamiento pila de combustible. FUENTE [41]

3.2 Comportamiento real

El comportamiento real de una pila de combustible es muy complejo, pero se suele realizar una simplificación de su modelización para conocer su comportamiento en ciertas condiciones de operación.

El potencial real de una pila disminuye respecto a su valor ideal debido a las pérdidas irreversibles que tienen lugar en ella. Para visualizar la diferencia entre ambos potenciales se suele representar el potencial frente a la densidad de corriente, dando lugar a la llamada curva de operación o de polarización. Dicha curva presenta tres zonas principales de operación en las que cada región tiene asociada una fuente de pérdida de eficiencia.

- ✓ Pérdidas por activación, provocadas por la baja velocidad de algunas reacciones en la región de polarización por activación, que requieren una cierta energía para que se produzcan.
- ✓ Pérdidas óhmicas o resistivas, relacionadas con las resistencias eléctricas asociadas a los electrodos, el electrolito y los contactos.
- ✓ Pérdidas por concentración, resultado de los gradientes de concentración que disminuyen la actividad del electrodo.

Para densidades de corrientes bajas dominan las pérdidas por polarización de activación y para densidades de corrientes altas, aumentan las pérdidas por concentración. En un rango intermedio de densidades prevalece polarización óhmica y la variación del potencial es lineal.

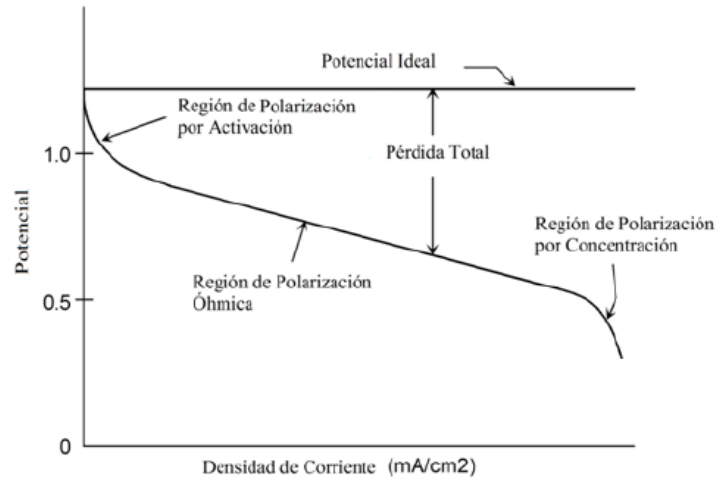


Figura 13. Curva de polarización típica de una pila de combustible. FUENTE [42]

3.2.1. Pérdidas por activación

Este tipo de pérdidas se deben a la lentitud de las reacciones en los electrodos. Para que las reacciones electroquímicas comiencen, al igual en las reacciones químicas comunes, los reactivos deben superar la energía de activación. En realidad, en los electrodos no ocurre una sola reacción sino varias, cada una de ellas con su propia velocidad y energía de activación. Así, las pérdidas por activación son el resultado de las pérdidas debidas a cada una de estas reacciones sucesivas.

3.2.2. Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas se deben a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones que viajan a través del electrodo. Los electrodos y el electrolito suelen ser materiales fundamentalmente óhmicos, es decir, materiales en los que predomina el comportamiento lineal de la tensión frente a la intensidad de corriente.

3.2.3. Pérdidas por concentración

Cuando el transporte de masas ocurre a velocidad finita en el electrodo se limita la entrada de gas reactivo y la correcta evacuación de los productos, por ello, a menudo ocurre que el gas del interior se consume, diluyéndose en los productos. Como consecuencia, se crea un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y las entradas de suministro, que contribuye negativamente al potencial de salida.

3.3 Tipos de pilas de combustible

Existen varios tipos de pilas que suelen ser clasificadas fundamentalmente por el intervalo de temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. Los cinco tipos clásicos de pila son: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y las de óxidos sólidos (SOFC). De todas ellas, las PAFCs fueron las primeras en ser comerciales, seguidas por las MCFCs y las AFCs.

Aunque alguna de estas pilas están proyectadas para que alcancen decenas de MW, lo cierto es que actualmente el valor real es mucho más bajo. Así las SOFC pueden suministrar en torno a 200kW en configuración tubular y entre 5 y 50 kW en la plana, las PEFC en torno a los 250kW, las de carbonato fundido unos 2 MW, las de fosfórico en torno a 11 MW y las alcalinas se encuentran en desarrollo para obtener entre 10 y 100 kW.

En las pilas que operan a temperaturas bajas (PEMFC, AFC, PAFC) son los protones o iones hidroxilos los transportadores principales de carga. Mientras que en las pilas de alta temperatura (MCFC y SOFC) son los iones carbonato e iones óxido, respectivamente, los portadores de carga. Por otra parte, las celdas con electrolitos ácidos (PAFC, PEMFC) presentan transporte de cationes (H^+) hacia el cátodo, mientras que en las de electrolitos básicos (AFC, MCFC, SOFC) hay transporte de aniones (OH^- , CO_3^{2-} , O_2^-) hacia el ánodo. Esta diferencia da lugar a la producción de agua en el cátodo y el ánodo, respectivamente.

3.3.1. PEMFC

En las PEMFC (en inglés, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, y en español Pilas de Combustible de Intercambio Protónico) el electrolito en estas pilas es una membrana de intercambio iónico que es un excelente conductor protónico. Suelen ofrecer una densidad de alta potencia y ofrecen las ventajas de bajo peso y volumen, en comparación con otras celdas de combustible. Son capaces de una rápida respuesta a demandas de potencia variable, haciendo que su aplicación en la industria automovilística sea adecuada.

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.

Generalmente se emplea un polímero perfluorado con cadenas laterales que contienen grupos de ácido sulfónico o algún derivado y que atrapan agua en su interior a nivel molecular. Los electrodos son generalmente de Pt o Pt/Ru adsorbido en C (que actúa como catalizador) dentro de una matriz polimérica. El único líquido en la pila es agua por lo que los problemas asociados con la corrosión son mínimos. La membrana tiene que estar perfectamente hidratada, por tanto, el agua suministrada no debe evaporarse más rápidamente que la generada para evitar la pérdida de hidratación comentada. La temperatura de trabajo es de unos 60-120°C, típicamente 80°C, obteniéndose rendimientos de unos 40-50%. La pila trabaja en un medio rico en combustible y requiere una alta cantidad de catalizador, encareciendo el producto final. El principal problema es que el catalizador se puede envenenar por la presencia de CO, por lo que el combustible no debe poseer trazas de éste. Es por ello que se emplea fundamentalmente H_2 y CH_3OH de elevada pureza.

Las bajas temperaturas de trabajo hacen de estas pilas sistemas idóneos para el transporte gracias a sus bajas temperaturas de arranque. Las mayores compañías del sector automovilístico, como BMW, Toyota, Daimler-Chrysler, Fiat, Ford, Honda, General Motors, Renault y un largo etcétera han desarrollado gamas de autobuses y coches que trabajan con PEMFCs desde 1995. Por otra parte, las mismas pilas poliméricas se pueden alimentar con metanol (aunque con menor rendimiento). A este tipo se les denomina pilas de conversión directa de metanol (DMFC), y representan una opción viable para aplicaciones de uso doméstico y portátil (ordenadores, teléfonos móviles) en competencia con las baterías recargables de litio.

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.

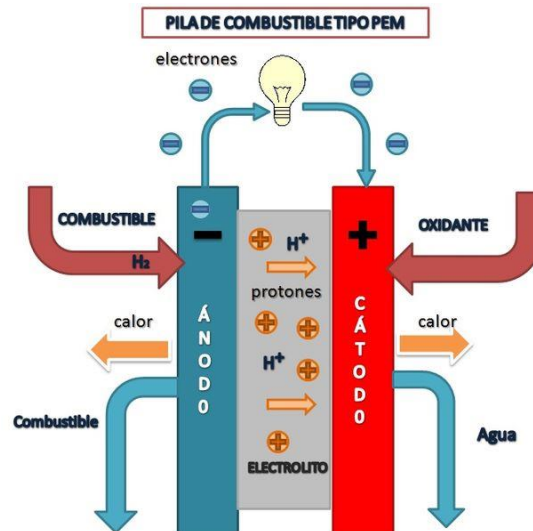


Figura 14. Funcionamiento de una pila PEMFC. FUENTE [42]

3.3.2. AFC

Las AFCs (pilas de combustible alcalina) emplean KOH (hidróxido de potasio) concentrado (85% en peso) como electrolito con un rango de temperatura de trabajo que se sitúa en torno a los 250°C, con eficiencias de hasta el 70%. El electrolito se mantiene en una matriz, generalmente de asbestos, y se pueden utilizar un amplio rango de catalizadores tales como Ni, Ag, óxidos metálicos (como por ejemplo, espinelas) y metales nobles. También en este caso el CO es un veneno y el CO_2 reaccionará con el KOH formando K_2CO_3 . Incluso una pequeña cantidad de CO_2 en aire resulta perjudicial para la pila y se debe emplear H_2 de alta pureza para su correcto funcionamiento y oxígeno o aire purificado. También habría que destacar el elevado coste de fabricación de las AFCs.

A pesar de todo, las AFCs han encontrado aplicaciones en transporte usando cobalto como catalizador para reducir los gastos, celdas ZEVCO (Zero Emission Vehicle Company). Sin embargo, este tipo de pilas no es nuevo y se han utilizado en misiones espaciales como las de los programas Apolo y Gemini de EEUU en la década de los 60-70 para proporcionar electricidad y agua potable a las naves espaciales. 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.

En definitiva, se suelen emplear para aplicaciones aeroespaciales y militares.

La principal desventaja de este tipo de celda de combustible es que se envenena fácilmente con dióxido de carbono (CO_2). De hecho, incluso la pequeña cantidad de CO_2 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.

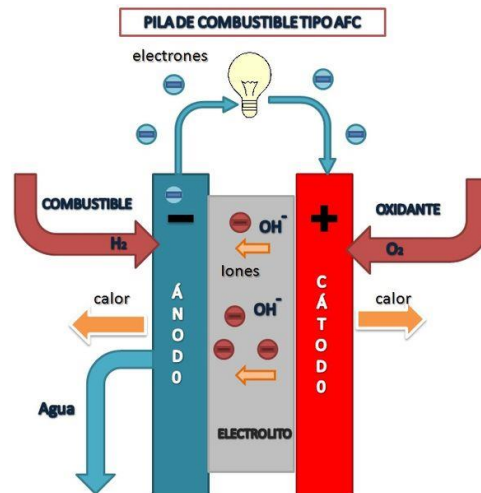


Figura 15. Funcionamiento de una pila AFC. FUENTE [44]

3.3.3. PAFC

Las PAFCs (Pila de combustible de ácido fosfórico) fueron las primeras pilas de combustible comerciales. Se pueden alcanzar rendimientos mayores con flujos de combustible y oxidante presurizados, disminuyendo la vida útil del sistema. El electrolito es ácido fosfórico puro (el ácido está contenido en una matriz de carburo de silicio unido al teflón), mientras que la matriz usada para fijar el ácido es carburo de silicio y el catalizador tanto en el ánodo como en el cátodo es platino. Las eficiencias pueden llegar hasta un 80% en el caso de co-generación de energía eléctrica por vapor de agua. A temperaturas bajas el ácido fosfórico es un pobre conductor iónico y el envenenamiento por CO del Pt en el ánodo es muy importante. La alta estabilidad relativa del ácido fosfórico comparado con otros ácidos, favorece el trabajo de un amplio rango de temperaturas. Además, el uso del ácido puro facilita el tratamiento del agua generada. Entre los inconvenientes cabe destacar el coste ocasionado por el empleo de Pt y la naturaleza corrosiva del electrolito que limitan la elección de materiales.

Normalmente, se suelen utilizar en la generación de energía estacionaria, pero también en vehículos pesados, como autobuses urbanos.

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.

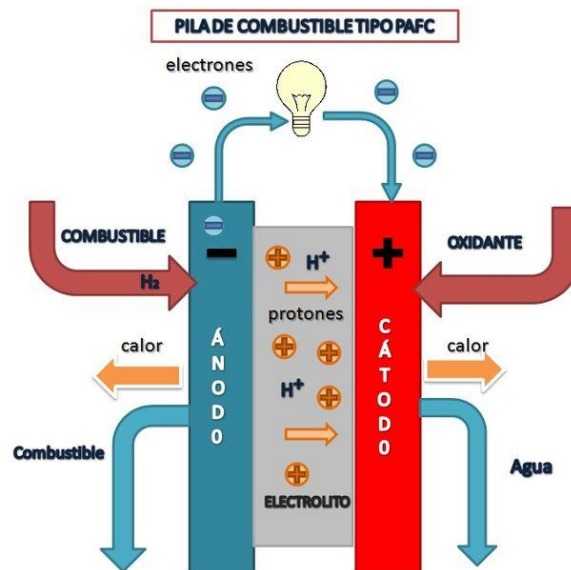


Figura 16. Funcionamiento de una pila PAFC. FUENTE [45]

3.3.4. MCFC

En las MCFCs (Pila de combustible de carbonato fundido), el electrolito es una combinación de carbonatos alcalinos que son fijados en una matriz cerámica de LiAlO_2 . Utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sales de carbonato fundidas dispersas en una matriz cerámica porosa. Los electrodos son Ni (ánodo) y NiO (cátodo) y no requiere Pt como catalizador, lo que abarata la fabricación. El rango de trabajo está entre 600 y 700°C donde los carbonatos alcalinos forman un eutéctico fundido. La eficiencia de este tipo de pila puede ser de hasta el 80% con cogeneración.

La principal limitación de las MCFCs es la necesidad de dos flujos, uno de CO y otro de O₂ en el cátodo y la formación de H₂O en el ánodo que puede diluir el combustible. Por otra parte, la combinación de altas temperaturas y el carácter corrosivo del electrolito afectan de manera muy negativa a la durabilidad. Las pilas MCFC encuentran aplicación en plantas de generación de 2MW, como las probadas con éxito en Italia o Japón y existen diseños para plantas de hasta 100MW.

Son utilizadas en instalaciones de producción de energía medianas o de gran tamaño, donde su alta eficiencia contribuye a ahorrar gran cantidad de energía de la red. Su alta temperatura de operación permite que el combustible se convierta en hidrógeno dentro de la pila mediante un proceso denominado conversión interna, reduciendo costes.

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.

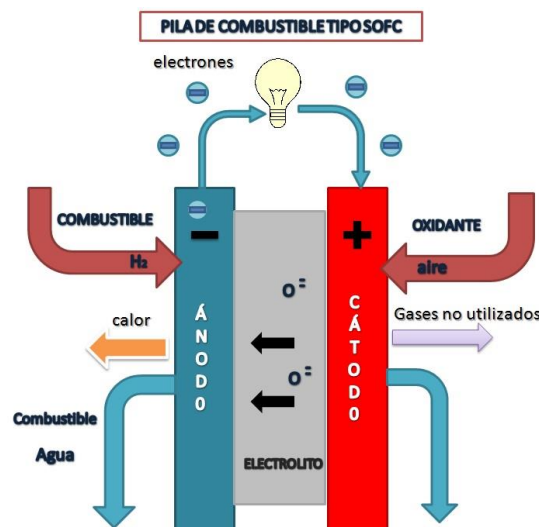


Figura 17. Funcionamiento de una pila MCFC. FUENTE [45]

3.3.5. SOFC

Pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC): son unas de las que están generando mayor actividad investigadora en los últimos años, prueba de ello es que son las pilas de combustible más desarrolladas después de las poliméricas. Se espera que para el 2008 el negocio generado ronde los 200 millones de dólares.

Las pilas SOFC se basan en la capacidad de ciertos óxidos de permitir el transporte de iones óxido a temperaturas moderadamente altas (600-1000°C), consiguiéndose eficiencias de hasta un 85% con la cogeneración. Además, no se necesitan combustibles de alta pureza debido a las altas temperaturas de operación e incluso se pueden emplear mezclas. Las altas temperaturas favorecen el reformado interno para extraer el hidrógeno de algunos combustibles, sin embargo, afectan negativamente a la durabilidad de los equipos y limita la elección de materiales como el acero inoxidable, lo que resulta en un claro encarecimiento. Es por ello que el éxito comercial de estas pilas pasará necesariamente por la obtención de nuevos materiales que permitan trabajar de un modo eficiente a temperaturas entre 500 y 800°C.

El electrolito en este caso es un óxido sólido no poroso, generalmente ZrO_2 estabilizado con óxido de ytrio (YSZ) o de escandio (SSZ). Normalmente el ánodo es un material compuesto de NiO e YSZ que al reducirse in situ forma un cermet de Ni-YSZ. El cátodo es generalmente una manganita, por ejemplo, $LaMnO_3$, dopado con Sr.

También existe la posibilidad de pilas de óxido sólido que operen con electrolitos que son conductores protónicos. En este caso, los protones generados en el ánodo son transportados hacia el cátodo donde reaccionan con los iones óxido formando agua, mientras que los electrones se mueven desde el ánodo al cátodo a través del circuito externo. La ventaja de esta configuración radica precisamente en la formación de agua en la interfase cátodo-electrolito, con lo que se evita la dilución del combustible en el ánodo. La temperatura ideal de trabajo para este tipo de pilas se sitúa en torno a los 600°C.

Las pilas SOFC tienen su principal aplicación en la generación de electricidad en grandes plantas de varios cientos de kW. Por otra parte, las SOFCs se están comenzando a implantar con vistas al transporte. Como prueba de ello, se puede destacar el modelo 745h de BMW. El 745h fue presentado en el 2001 y su principal característica es que puede utilizar tanto hidrógeno como gasolina sin plomo para propulsarse. Además, la electricidad necesaria para todos aquellos dispositivos que consumen energía eléctrica como la radio, aire acondicionado, calefacción... es proporcionada por lo que se llama una unidad auxiliar de potencia APU, que funciona independientemente del motor, por medio de una pila de combustible polimérica. Más recientemente, en el 2004, se ha presentado el BMW H2R, basado totalmente en el hidrógeno y que ha batido numerosos records entre este tipo de vehículos, como el de máxima velocidad, alcanzando los 301 km/h.

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 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.

A continuación, se muestra una tabla para poder comparar fácilmente cada uno de los tipos de pilas:

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELECTROLITO	Membrana polimérica	Hidróxido alcalino	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxidos cerámicos
ÁNODO	Carbono dopado con Platino	Carbono dopado con Platino	Carbono dopado con Platino	Níquel-Cromo	Sólidos de metales mixtos
CÁTODO	Carbono dopado con Platino	Níquel	Carbono dopado con Platino	Óxido de níquel dopado Con Litio	Cermet (níquel + electrolito)
CATALIZADOR	Platino	Platino (ánodo) Níquel (cátodo)	Platino	Níquel	Níquel
FUEL	Hidrógeno	Hidrógeno	Gas de síntesis	Gas de síntesis	Gas de síntesis
T DE TRABAJO (°C)	60 – 180	50 – 260	200	650	600 – 1000
CONDUCCIÓN IÓNICA	De ánodo a cátodo	De cátodo a ánodo	De ánodo a cátodo	De cátodo a ánodo	De cátodo a ánodo
ION	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ⁻³	O ⁻
GEOMETRÍA CELDA	Stack	Stack	Stack	Stack	Stack o tubular
RANGO POTENCIAS	1W – 100kW	500W – 10kW	10kW – 1MW	50kW – 10MW	1kW – 10MW
COGENERACIÓN	Solo a alta T	No	Sí	Sí	Sí
APLICACIONES	Vehículos y dispositivos electrónicos	Vehículos	Generación estacionaria	Generación estacionaria	Generación estacionaria y vehículos

TABLA 1. Comparativa de las principales características de cada tecnología de pila de combustible. FUENTE: propia

3.4 Ventajas y desventajas

3.4.1 Ventajas de las pilas de combustible

Las pilas de combustible, al igual que las baterías, producen energía eléctrica, aunque sus formas de trabajo son ligeramente diferentes; mientras las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía química, siendo necesario invertir la reacción electroquímica (recargar la batería) cuando los reactantes se agotan, en las pilas de combustible la producción de energía eléctrica se realiza de un modo continuo, produciendo corriente eléctrica útil tanto tiempo como sean proporcionados combustible y oxígeno. Su vida útil sólo vendrá limitada en la práctica por la degradación de sus componentes. Las ventajas fundamentales del empleo de pilas de combustible son:

- ✓ Alta eficiencia: se sitúa alrededor del 60%, sobre todo en aquellas que funcionan a altas temperaturas y que suministran electricidad y calor. Imagínate tener en el sótano de tu casa una pila de combustible que, partiendo de gas natural, por ejemplo, te proporcione electricidad, calefacción y agua caliente. Y de forma mucho más eficiente que una caldera de gas convencional.

- ✓ Admisión de combustibles diversos: como se ha indicado, cualquier combustible que contenga hidrógeno es apto para el reformado. Los combustibles admitidos varían desde gaseosos como gas natural, GLP y carbón gasificado hasta combustibles refinados, como gasolina o diesel, y otros combustibles orgánicos como metanol y etanol. El oxígeno será el segundo reactante, y se toma usualmente del aire ambiental.
- ✓ Modularidad: La potencia de las pilas de combustible aumenta linealmente con el tamaño de la pila, agregando nuevas unidades y acoplándolas eléctricamente. Al disponer de esta flexibilidad de tamaño y de un coste independiente de la escala, no se necesitan grandes inversiones iniciales.
- ✓ Mínimo nivel de contaminación: La reacción principal que se produce dentro de la pila no es contaminante, ya que su único producto es el agua. Los niveles de NOx que se producen provienen del quemador interno necesario para la reacción de reformado. Actualmente en los equipos en funcionamiento se encuentran niveles inferiores 3 ppm. Durante el procesado del combustible en las pilas se genera CO₂, gas que en la atmósfera produce en gran medida el efecto invernadero. Sin embargo, al ser estos equipos más eficientes que los convencionales, los niveles generados de este compuesto por unidad de trabajo producido serán inferiores. Son limpias, en el sentido de que no emiten CO₂ a la atmósfera si sólo parten de H₂ y O₂.
- ✓ Bajo mantenimiento: Estos equipos están diseñados para trabajar con un mantenimiento bajo. El hecho de que no tengan partes móviles, por tanto, sometidas a desgaste, hace que el mayor limitante de su vida útil, en el actual estado de investigación, sea el envenenamiento de sus catalizadores.
- ✓ Bajo nivel de ruido: Una vez más, al no tener partes móviles, su nivel de ruido es mínimo. El ruido que producirán vendrá únicamente producido por los equipos auxiliares, como bombas o el inversor. Esta característica las hace especialmente apropiadas para su empleo en ciudades.
- ✓ Facilidad de instalación: No se requieren grandes obras, ni complejas infraestructuras para su puesta en funcionamiento, por lo que los costes de instalación disminuyen.
- ✓ Gran versatilidad: Las diferentes pilas de combustible abarcan aplicaciones en muy diversos campos, desde producción masiva de electricidad o generación descentralizada de la misma, a uso para pequeños equipos portátiles y automoción.
- ✓ Funcionan de forma continua en tanto el combustible esté disponible
- ✓ Proveen de energía base y pueden ser un buen complemento a las energías renovables.
- ✓ No tienen partes móviles por lo que su mantenimiento es sencillo
- ✓ El hidrógeno puede obtenerse del agua
- ✓ Tamaño muy adaptable según necesidades: desde la batería de un móvil hasta una central de producción eléctrica.
- ✓ Existen pilas reversibles que pueden almacenar la energía sobrante en forma de hidrógeno (y que luego se puede usar en otras pilas de combustible).

3.4.2 Desventajas de las pilas de combustible

Los aspectos a mejorar de las pilas son de diversa índole, pero en muchos casos pueden achacarse a su todavía temprano nivel de desarrollo. Debe solucionarse el problema de la vida útil insuficiente de los equipos, muchas veces debido a la corrosión de los materiales por las altas presiones y temperaturas, o a su alta sensibilidad a contaminantes como el azufre o el monóxido de carbono, que inutilizan los catalizadores. Otros problemas en los que se trabaja son la baja fiabilidad de los equipos y su alto coste, directamente relacionado con su escasa implantación y demanda en el mercado.

Como sabemos, no existe la fuente de energía perfecta, así que las pilas de combustible no son la excepción.

Entonces, un breve resumen de sus desventajas sería:

- ✓ Coste elevado debido al uso de materiales caros como el platino
- ✓ La fiabilidad todavía está en desarrollo
- ✓ Corta vida útil, sobre todo en aquellas que trabajan a altas temperaturas.
- ✓ Poca robustez. Algunas son sensibles a la contaminación y a la temperatura
- ✓ Es difícil encontrar hidrógeno como combustible
- ✓ La industria del hidrógeno es pequeña
- ✓ Hay que cuidar aspectos como la seguridad en el manejo y almacenamiento del hidrógeno, altamente explosivo
- ✓ Baja densidad del combustible, comparado con la gasolina

4 DEGRADACIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Si tuviéramos una economía de hidrógeno en todo el mundo, todas las naciones de la tierra podrían crear su propia fuente de energía para apoyar su economía, y la amenaza de guerra por la disminución de recursos que sólo se evapore

- Dennis Weaver -

4.1 Antecedentes

Uno de los desafíos clave que enfrenta la comercialización de celdas de combustible es el desarrollo de conjuntos de electrodos de membrana (MEA) que puedan cumplir los objetivos de durabilidad de la industria. Las membranas de intercambio de protones (PEM) son las membranas más prometedoras para aplicaciones automotrices debido a su conductividad de protones relativamente alta a bajas temperaturas. Estas membranas sirven para conducir protones desde el electrodo de ánodo hasta el electrodo de cátodo de la celda de combustible, mientras que simultáneamente aíslan la corriente electrónica para que no pase a través de la membrana y evitan el cruce de los gases reactivos, H_2 y O_2 . Las celdas de combustible PEM de última generación para operación de alta densidad de potencia utilizan membranas de ácido perfluorosulfónico (PFSA) que generalmente no tienen más de 25 micrones de espesor.

Para ser viables para aplicaciones automotrices, estas membranas deben sobrevivir 10 años en un vehículo y 5500 horas de operación, incluida la operación transitoria con ciclos de arranque / parada y congelación / descongelación. Los requisitos para la estabilidad química y mecánica de estas membranas delgadas son significativamente más exigentes que las membranas gruesas (100-200 nanómetros) utilizadas en el pasado. Las pilas de combustible no pueden funcionar eficazmente si incluso pequeñas cantidades de gas pueden penetrar en la membrana a través de orificios microscópicos. En última instancia, las pilas de combustible fallan porque estos poros se desarrollan y se propagan dentro de las membranas del polímero. Las pilas de combustible también pueden fallar si la corriente electrónica pasa a través de las membranas provocando un cortocircuito en el sistema. Es fundamental que estas membranas sean lo suficientemente robustas con respecto al agrietamiento y cortocircuito en el rango de condiciones experimentadas durante el funcionamiento de la pila de combustible. Este capítulo aborda las tres causas principales de la falla de la membrana en los sistemas de celdas de combustible de los automóviles. Estos modos de falla son:

- ✓ Degradación química: ataque directo de la membrana del polímero por especies de radicales generados como subproductos o reacciones secundarias de las reacciones electroquímicas de la pila de combustible que provocan la descomposición del polímero.
- ✓ Degradación mecánica: fractura de la membrana causada por tensiones cíclicas o de fatiga impuestas a la membrana a través de la humedad y las fluctuaciones térmicas en una celda constreñida.
- ✓ Cortocircuito: corriente electrónica que atraviesa la membrana provocada por la sobrecompresión de la celda y las irregularidades topográficas de los componentes vecinos (electrodos, capas de difusión de gas (GDL)) que provocan una sobrecompresión y fluencia local.

4.2 Degradación química

Desde la primera aplicación de las pilas de combustible PEM en la década de 1960, se ha reconocido que la degradación química de las membranas es un proceso primario que limita la vida útil. Las primeras membranas de intercambio de protones, basadas en poliestirenos sulfonados, ofrecieron tiempos de vida de corriente constante de no más de unos pocos cientos de horas antes de desarrollar grietas y poros que conducen a cortes de gas y fallas en cortocircuitos. Esta degradación química de la membrana se atribuye a la acción de especies radicales agresivas que se forman durante el funcionamiento de la pila de combustible y atacan la abundancia de enlaces cinéticamente vulnerables de la estructura del poliestireno. Por el contrario, las membranas PFSA se utilizan ampliamente en la actualidad debido a su estabilidad química relativamente alta. La estabilidad mucho mejorada de los materiales PFSA se atribuye a la estructura de fluorocarbono similar al teflón químicamente inerte. Aunque las membranas de PFSA son mucho más estables que los primeros poliestirenos sulfonados, estos materiales perfluorados no son de ninguna manera químicamente inertes durante el funcionamiento de la pila de combustible, especialmente cuando se someten a ciclos de trabajo intensos que implican una gran amplitud de ciclos de humedad y voltaje. Esta sección abordará los detalles de las estrategias de mitigación y degradación química de la PFSA desde una perspectiva mecanicista y químicamente rigurosa, proporcionando información sobre este obstáculo de larga data para el uso y comercialización generalizados de esta tecnología. Si bien esta sección no aborda específicamente la degradación química del polielectrolito en las capas de los electrodos, los fundamentos que gobiernan la degradación del ionómero de la membrana y las estrategias de mitigación para prevenirla también pueden aplicarse a las capas de los electrodos. Cabe señalar que no hay evidencia concluyente de degradación química del ionómero en las capas de electrodos durante el funcionamiento de la pila de combustible.

La degradación química de las membranas PFSA se puede caracterizar por el adelgazamiento de la membrana y las emisiones de HF, CO₂ y H₂SO₄ en las corrientes de escape de la celda de combustible. El adelgazamiento conduce a un aumento de las tasas de cruce de gases y despertar mecánico que, en última instancia, conducen a la falla de la celda. La tasa de degradación química puede controlarse convenientemente in situ cuantificando la emisión de fluoruro utilizando una variedad de técnicas analíticas o mediante la monitorización electroquímica in situ del cruce de hidrógeno gaseoso. El grado de degradación química a menudo se expresa en términos de pérdida total de inventario de fluoruro de membrana, aunque este valor por sí solo no siempre proporciona una indicación significativa de la salud de la membrana. Por ejemplo, si la región de degradación está muy localizada, los MEA pueden fallar con pérdidas de inventario muy bajas. Por otro lado, los MEA que experimentan una degradación casi uniforme pueden tolerar pérdidas del 50% o más antes de fallar. Durante la última década, muchas investigaciones han contribuido enormemente a comprender los factores que influyen en la tasa de degradación química de las membranas PFSA.

Los factores de aceleración incluyen alta temperatura, baja humedad relativa de las corrientes de gas entrantes, baja carga electroquímica y altas presiones de gas reactivo (tanto H₂ como O₂). Debido a que la vida útil requerida de las membranas PFSA es de muchos miles de horas, las pruebas de estabilidad química se realizan necesariamente en condiciones aceleradas. Por lo tanto, las investigaciones de degradación química pura a menudo consisten en pruebas de OCV realizadas a alta temperatura y baja humedad. Las pruebas de OCV de alta temperatura provocan condiciones de degradación en gran medida uniformes en el área activa de MEA y, en consecuencia, conducen a un adelgazamiento casi uniforme de la membrana.

En general, se acepta que la degradación química de las membranas PFSA es causada por la acción de especies agresivas y altamente oxidativas generadas durante el funcionamiento de la pila de combustible. Estas especies reactivas incluyen radical hidroxilo, radical hidroperoxilo y peróxido de hidrógeno y, de hecho, todas estas especies se han detectado directa o indirectamente en pilas de combustible en funcionamiento.

4.3 Degradación mecánica

La degradación mecánica de los componentes resulta de fluctuaciones en el estado del agua bajo la condición de carga dinámica. La reacción del electrodo y la resistencia electro-osmótica se mejoran con cargas mayores, lo que conduce a la absorción de agua y al contenido elevado de agua en la membrana y el ionómero. Por el contrario, la membrana y el ionómero se deshidratarán y el contenido de agua disminuirá. La conductividad protónica de la membrana está estrechamente relacionada con su contenido de agua.

La resistencia óhmica disminuye con un aumento en la carga, lo que es indicativo de un mayor contenido de agua y es consistente con el análisis anterior. Como resultado del ciclo de la humedad, la membrana cae en un ciclo de contracción-hinchamiento. Es decir, se deshidrata y encoge durante el secado, y absorbe agua y se hincha durante el mojado. Las tensiones cíclicas generadas pueden resultar en fatiga mecánica y fallas caracterizadas por adelgazamiento de la membrana, poros y grietas.

Se observó un rápido aumento en la densidad de corriente de cruce de hidrógeno de 2 a 17 mA·cm⁻² después de una prueba de ciclo de carga de 600 h, lo que indica una falla rápida de la membrana. También un claro aumento en la densidad de corriente de cruce de hidrógeno del segmento aguas abajo. El área aguas abajo de la celda de combustible es exactamente donde el ciclo de humedad es más violento. Se comparó la distribución de la densidad de corriente y la degradación local de la membrana en patrones de contraflujo y co-flujo. Los ciclos de densidad de corriente promedio en forma de onda cuadrada entre 80 y 800 mA·cm⁻². La región seriamente degradada, según lo indicado por la tasa de fuga local y el adelgazamiento de la membrana local, solo corresponde a los segmentos con mayores fluctuaciones de densidad de corriente local sin importar en la prueba de contraflujo o en la prueba de co-flujo. Las fluctuaciones más grandes de la densidad de corriente local significan una mayor variación en el estado del agua local, en consonancia con el efecto del ciclo de la humedad en la durabilidad de la membrana.

Bajo la condición de carga dinámica, los factores mecánicos afectan el CL además de la membrana.

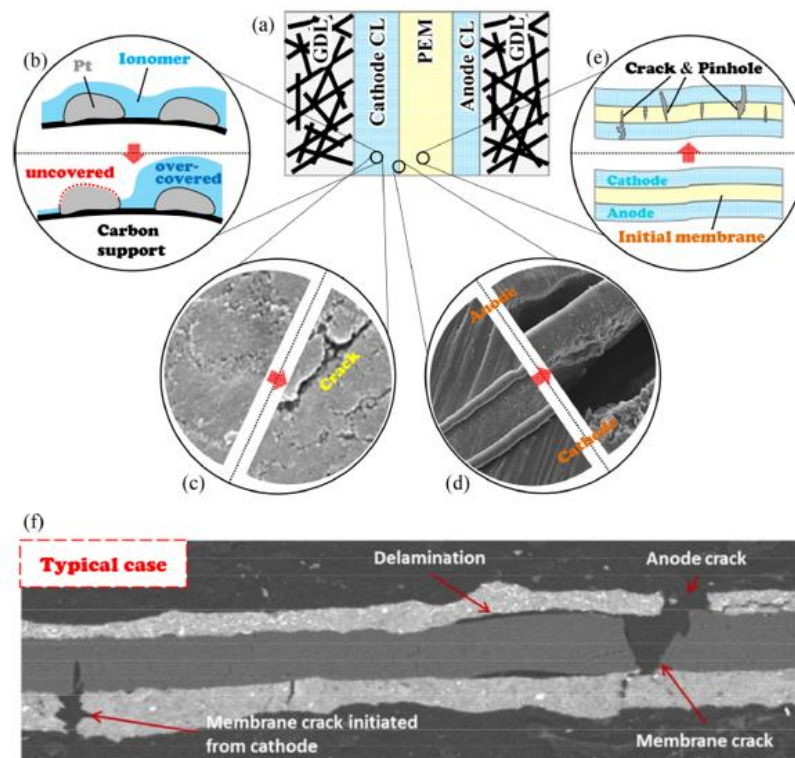


Figura 18. Múltiples aspectos de la degradación mecánica de componentes acelerada por una carga dinámica. FUENTE [16]

4.4 Degradación de cortocircuito

El rendimiento de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) se ve afectado por muchos y factores indirectos como el diseño y el montaje de la pila de combustible, las propiedades del material, las condiciones de funcionamiento, e impurezas o contaminantes. Para mejorar la vida útil de la célula, es importante identificar y comprender las posibles fallas y luego analizar sus mecanismos que permitan mitigar su daño. La investigación presentada en este artículo se realiza en el marco de un proyecto de investigación que tiene como objetivo. Determinar la influencia de diferentes fallas en el funcionamiento de PEMFC. Entre los modos de funcionamiento. El cortocircuito eléctrico representa una falla común y particularmente indeseable en PEMFC.

Por un lado, los riesgos de un largo cortocircuito son una degradación irreversible, como por ejemplo el derretimiento del electrodo o al menos un envejecimiento acelerado. Por otro lado, algunas investigaciones han demostrado que bajo condiciones particulares, los picos de corriente altos durante períodos muy cortos no solo aumentan la temperatura pero también generan un exceso de agua líquida disminuyendo la resistencia de la membrana y reduciendo las pérdidas óhmicas. Además, el rendimiento de la pila de combustible aumenta con el aumento de la temperatura de funcionamiento.

Los cortocircuitos se originan generalmente por la penetración de materiales conductores a través del espesor de la membrana. Los objetos de cortocircuito pueden incluir fibras de carbono y aglutinantes de gas. capas de difusión, agregados en las capas de catalizador. Los cortos duros pueden ocurrir repentinamente en un pila de combustible en funcionamiento donde una celda desarrolla una resistencia óhmica significativamente mayor en comparación a las celdas del resto de la pila. A medida que la pila continúa extrayendo corriente de todas las celdas, la celda con la resistencia anormalmente alta puede desarrollar una caída de voltaje excesiva e incluso invertir su celda potencial.

Se ha realizado un estudio experimental del funcionamiento y degradación de la pila PEMFC bajo cortocircuito eléctrico, en “d’Institut de Recherche sur l’Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada”. En él, se impone un cortocircuito controlado entre electrodos de la pila de pilas de combustible. Luego se estudian los parámetros eléctricos y fluidicos durante y después de este modo de operación. Se realiza un análisis de la degradación mediante la realización de Electroquímica Espectrometría de impedancia (EIS). La técnica EIS va a ser explicada a continuación con más detalle, ya que es uno de los objetivos de este proyecto.

5 SISTEMAS DE DIAGNÓSTICO

5.1 Sistemas de diagnóstico

Los sistemas de generación de energía basados en pilas de combustible son sistemas complejos que implican fenómenos de tipo térmico, fluido y electroquímico. Además, requieren de un conjunto de elementos auxiliares (válvulas, compresor, sensores, reguladores, etc.) necesarios para hacer funcionar la pila en el punto de trabajo óptimo. Por ello, son vulnerables a fallos que pueden originar la parada o el daño permanente de la pila de combustible. Para garantizar el funcionamiento fiable, es necesario utilizar técnicas sistemáticas, como los recientes métodos de Control Tolerante a Fallos (CTF), que permiten aumentar la tolerancia a fallos de esta tecnología. La primera tarea a realizar en un sistema de control tolerante activo consiste en el diagnóstico del fallo en tiempo real, llegando no sólo al nivel de su detección y aislamiento sino también a la estimación de su magnitud.

Además del modelado, el diagnóstico es otra herramienta que puede ayudar a dilucidar los complejos procesos que tienen lugar en una pila de combustible operativa. Los diagnósticos se pueden utilizar en el proceso de diseño de la celda de combustible para determinar si hay algún problema con la pila de combustible y señalar las posibles causas, así como calibrar o validar el modelo. Una pila de combustible PEM en funcionamiento está siempre entre tener demasiada agua y no tener suficiente agua. Demasiada agua puede provocar inundaciones en la capa de catalizador o en la capa de difusión de gas o incluso en los canales de gas. El resultado de la inundación celular es la pérdida de potencial celular debido a la dificultad de uno o ambos gases reactivos alcanzar los sitios del catalizador (concentración de polarización). Es probable que muy poca agua provoque el secado de la membrana, lo que a su vez aumenta la resistencia celular y reduce el potencial celular. Varios diagnósticos Se han desarrollado técnicas para identificar y cuantificar la inundación celular. y secado.

5.2 Curva de polarización

El desempeño de la pila de combustible se caracteriza por su curva de polarización, es decir, un gráfico del potencial celular frente a la densidad de corriente. Tres Se notan distintas regiones de la curva de polarización de una pila de combustible (Figura 8-2):

- ✓ A bajas densidades de corriente, el potencial de la celda cae drásticamente como resultado de la polarización de activación.
- ✓ A densidades de corriente intermedias, el potencial celular cae linealmente con corriente; claramente como resultado de pérdidas óhmicas (es decir, resistencia de la celda).
- ✓ A altas densidades de corriente, la caída de potencial celular se aparta de lineal relación con la densidad de corriente, como resultado de una mayor polarización de concentración.

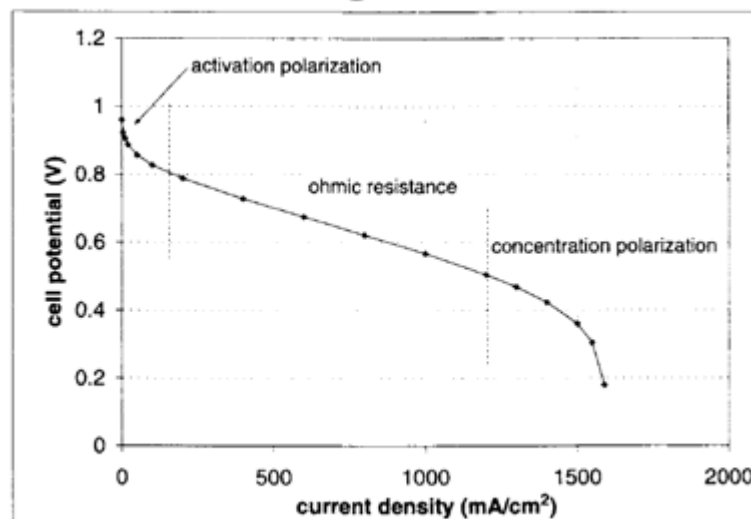


Figura 19. Curva de polarización con sus tres regiones identificadas. FUENTE [4]

La curva de polarización generalmente se registra comenzando en el circuito abierto potencial y luego aumentar la corriente. El barrido se puede realizar a diferentes velocidades que van desde un barrido rápido, que toma solo varios segundos, hasta un barrido lento, permitiendo que la pila de combustible se ajuste en cada punto de funcionamiento hasta varios minutos. El caudal de los gases reactivos puede mantenerse constante a un nivel suficientemente alto, para permitir el funcionamiento con la densidad de corriente más alta, o el caudal puede cambiar en proporción a la densidad de corriente en la estequiometría prescrita. El primero es adecuado para barridos rápidos, mientras que el último solo es adecuado para barridos lentos porque los ajustes de la tasa de flujo pueden llevar algún tiempo. El cambio de la corriente por delante del caudal puede resultar en la depravación de la celda de combustible, de gases reactivos y caída de potencial celular no deseada. Si la curva de polarización se registra en ambas direcciones aumentando y corriente decreciente, puede mostrar histéresis, es decir, las dos curvas pueden no estar uno encima del otro. Esto típicamente apunta a inundación o secado, en la pila de combustible. Por ejemplo, si la celda se inunda en el lado del cátodo, entonces la operación a una densidad de corriente más alta solo empeoraría la situación, porque se produciría agua adicional. La curva de polarización registrado con corriente decreciente mostraría un voltaje más bajo a corrientes más altas que la curva de polarización previamente tomada con corriente creciente. Por el contrario, si la celda se seca en el lado del cátodo, se produce agua adicional a altas densidades de corriente sería beneficioso, lo que da como resultado un mayor potencial en una curva de polarización hacia atrás. Comportamiento similar puede resultar en una celda de combustible que se está secando e inundando en el lado del ánodo. En para distinguir entre el secado del ánodo y la inundación del cátodo, adicional se necesita información, como la resistencia de la membrana.

Una diferencia en las curvas de polarización entre la celda que opera con aire y se puede utilizar oxígeno puro para caracterizar inundaciones o problemas en la gestión del agua en el compartimento del cátodo. La diferencia en el voltaje de la celda, entre el oxígeno puro y el aire resulta de la diferencia de concentración de oxígeno en la superficie del catalizador (ecuación de Nernst más efecto sobre el intercambio densidad actual). Si no hay otros efectos, esta diferencia debe ser casi constante a cualquier densidad de corriente. Aumento de la diferencia de potencial celular entre oxígeno y aire (ganancia de oxígeno) a densidades de corriente más altas apunta a algunos problemas de transporte masivo.

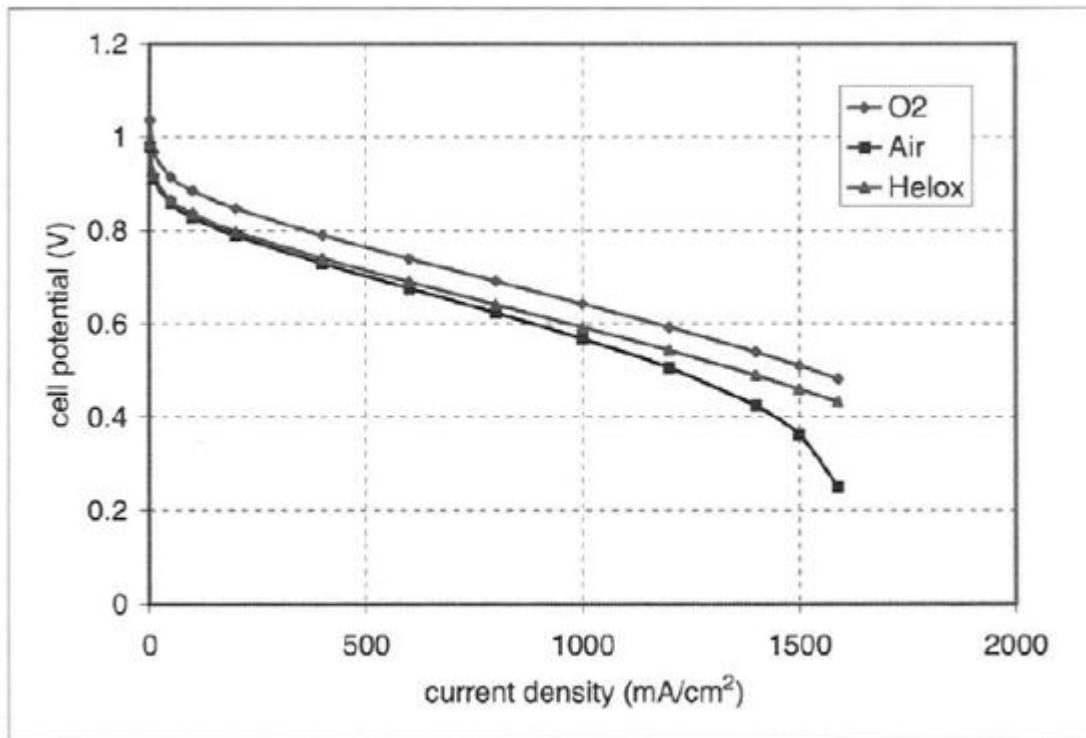


Figura 20. Comparativa de dos curvas de polarización. FUENTE [4]

Para poder verlo de una forma más detallada, en la figura 21, podemos ver cómo la curva ideal de polarización de una PEMFC tiene tres regiones principales.

- ✓ A bajas densidades de corriente (región de polarización de activación) el potencial de la pila cae exponencialmente. La mayoría de estas pérdidas se deben a una cinética de reducción de oxígeno lenta (ORR, en inglés de *Oxygen Reduction Reaction*).
- ✓ A densidades de corriente intermedias (región de polarización óhmica), la pérdida de potencial causada por la resistencia óhmica se vuelve significativa, y es consecuencia principalmente de la resistencia al flujo de iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones a través del electrodo. En esta región, el potencial de la pila disminuye casi linealmente con la densidad de corriente, mientras que el sobrepotencial de activación llega a un valor relativamente constante.
- ✓ A altas densidades de corriente (la región de polarización de concentración), el efecto dominante es el transporte de masas, limitando el de transporte del gas reactante a través de la estructura de poros de las capas de difusión de gas (GDL, acrónimo en inglés de *Gas Diffusion Layer*) y en la interfase entre membrana recubierta de catalizador (CCM, acrónimo en inglés de *catalyst coated membrane*) y la GDL. Esto hace que el rendimiento de la pila de combustible decaiga drásticamente.

En la figura 21, también se muestra el desglose de las diferentes pérdidas de potencial que se producen en el funcionamiento de una PEMFC: pérdidas por corrientes internas y crossover, pérdidas de potencial por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas de potencial por concentración o transporte de masa.

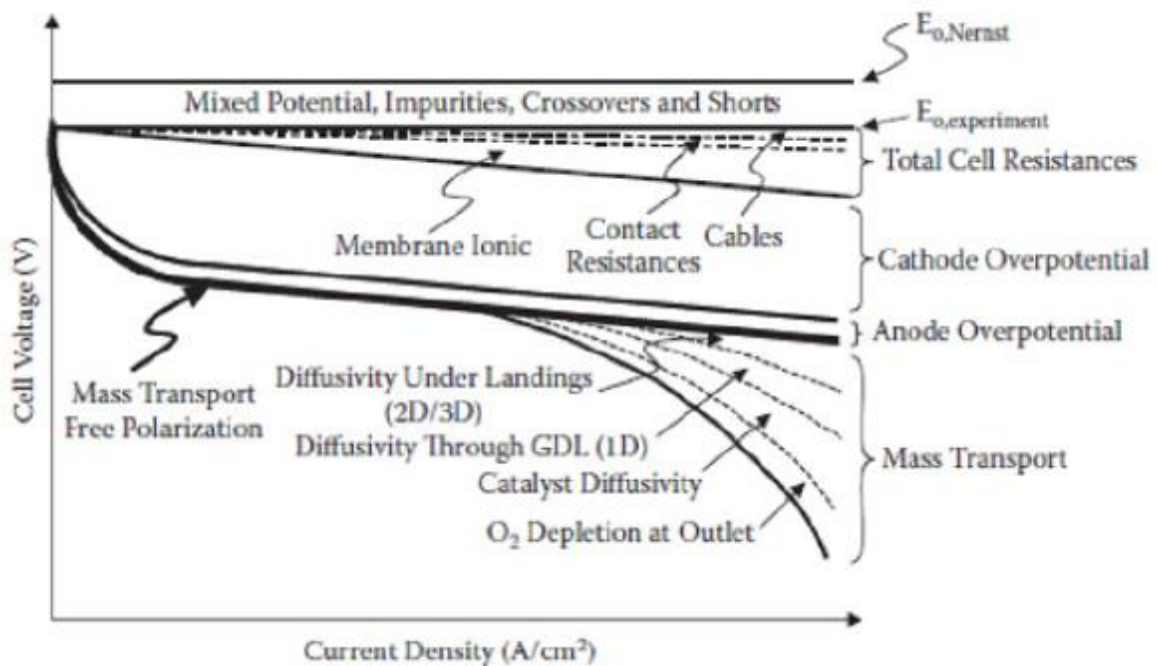


Figura 21. Curva de polarización ideal de una PEMFC. Se muestran las diferentes regiones de pérdidas de potencial. FUENTE [12]

5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de sistemas electroquímicos, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (pila de combustible) y determinando la respuesta correspondiente.

Mediante esta técnica se puede obtener más información del comportamiento de una PEMFC, dada su capacidad para resolver, en el dominio de la frecuencia, las contribuciones individuales de los diversos factores que determinan la pérdida total de rendimiento de la pila de combustible. En esta técnica, se aplica una pequeña señal de corriente alterna de amplitud y frecuencia conocidas a la carga electrónica para modular la corriente continua de carga. Con la ayuda de un analizador de frecuencia, se mide la respuesta de la pila de combustible a este estímulo en el potencial CA (corriente alterna). Esto puede repetirse a diferentes frecuencias, es decir, a través de un espectro completo de frecuencias.

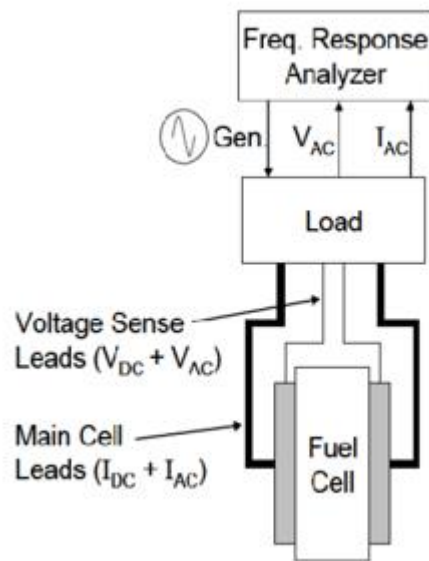


Figura 22. Equipo de puesta a punto para la técnica de medición EIS. FUENTE [12]

Una señal de corriente alterna sinusoidal I_{AC} (A) de amplitud y frecuencia conocidas, se define como:
 $I = I_{AC} \sin(\Omega t)$

Donde:

- ✓ I_{AC} = amplitud de la corriente alterna (A)
- ✓ $\Omega = 2\pi f$
- ✓ f = frecuencia (Hz)
- ✓ t = tiempo (s)

La señal de respuesta de potencial CA (corriente alterna) es:

$$V = V_{AC} \sin(\Omega t - \gamma)$$

Donde:

- ✓ V_{AC} = amplitud del potencial CA (corriente alterna) de respuesta (V)
- ✓ ϕ = ángulo de fase (rad)



Figura 23. Esquema conceptual de un experimento de impedancia electroquímica. FUENTE [12]

La Ley de Ohm para el caso de la señal AC se expresa de la siguiente manera:

$$Z(j\Omega) = \frac{V(j\Omega)}{I(j\Omega)}$$

Donde $Z(j\omega)$ se puede definir como una función de transferencia que relaciona el potencial de salida con la intensidad de entrada. Este término se corresponde con una impedancia compleja, donde j es el número imaginario. Se puede observar que la impedancia es un valor complejo, ya que presenta los componentes imaginario y real. La relación compleja de la impedancia $Z(j\omega)$ es implícita por lo que normalmente se expresa como $Z(\omega)$. La siguiente ecuación muestra al mismo tiempo la dependencia de la impedancia respecto a la frecuencia de la señal AC.

Si se expresa la impedancia Z , en la forma de notación compleja, toma la siguiente forma:

$$Z = Z' + Z''$$

Donde la componente real (en fase) de la impedancia sería:

$$Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos(\theta)$$

La componente imaginaria (desfasada) de la impedancia quedaría de la siguiente forma:

$$Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \sin(\theta)$$

La magnitud de la impedancia es:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

Y por último, el ángulo de fase de la impedancia sería:

$$\theta = \text{tg}^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$$

5.3.1. Fundamentos de la técnica EIS

La espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años 70. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del

material estudiado (Z^*).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)}$$

Donde:

- ✓ E_0 es el potencial
- ✓ I_0 es la intensidad
- ✓ ω es la frecuencia
- ✓ ϕ es el desfase

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada.

5.3.2. Representación de los datos de impedancia. Diagramas de Bode y Nyquist

A través de la técnica de EIS se puede evaluar el comportamiento de las pilas de combustible, gracias a su capacidad para resolver en el dominio de la frecuencia las contribuciones individuales de los diversos factores que determinan la pérdida total de rendimiento de la pila de combustible. Estos factores son, las pérdidas de eficiencia por resistencia óhmica, pérdidas por activación y pérdidas por transporte de masa. Dado que los procesos físico-químicos que contribuyen a las pérdidas de potencial tienen diferentes constantes de tiempo, estas constantes se pueden separar variando la frecuencia en los ensayos de EIS. De aquí la gran utilidad que tiene esta técnica frente a las técnicas de corriente continua, proporcionando un método eficaz para diagnosticar fallos de funcionamiento.

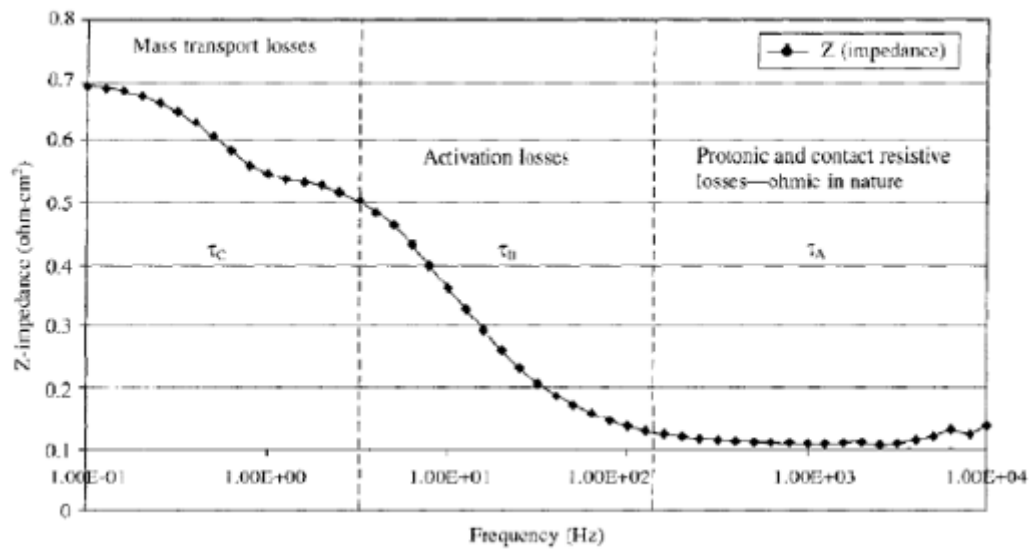


Figura 24. Diagrama de Bode, obtenido mediante EIS. FUENTE [4]

Para un análisis EIS, pueden aplicarse técnicas in situ si se quiere analizar una pila de combustible o un stack en su totalidad, o ex situ si se quiere analizar un componente individual de la propia pila o stack.

Para medir la impedancia de un sistema de pila de combustible PEM, el ensayo EIS puede realizarse en modo potencioestático o galvanostático. Para ello, son necesarios un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) y una carga DC programable. El FRA se conecta a la carga DC programable para llevar a cabo las mediciones. El FRA genera una onda de corriente sinusoidal de diferentes frecuencias y se aplica a la pila de combustible a través de la carga DC programable. Esta señal de corriente alterna se superpone a la de corriente continua. Las señales de corriente alterna, se realimentan de nuevo al FRA y se generan los espectros de impedancia correspondientes a la PEMFC. En la figura siguiente, se muestra una conexión típica entre la FRA, el banco de la carga, y la pila de combustible para la medición de la impedancia.

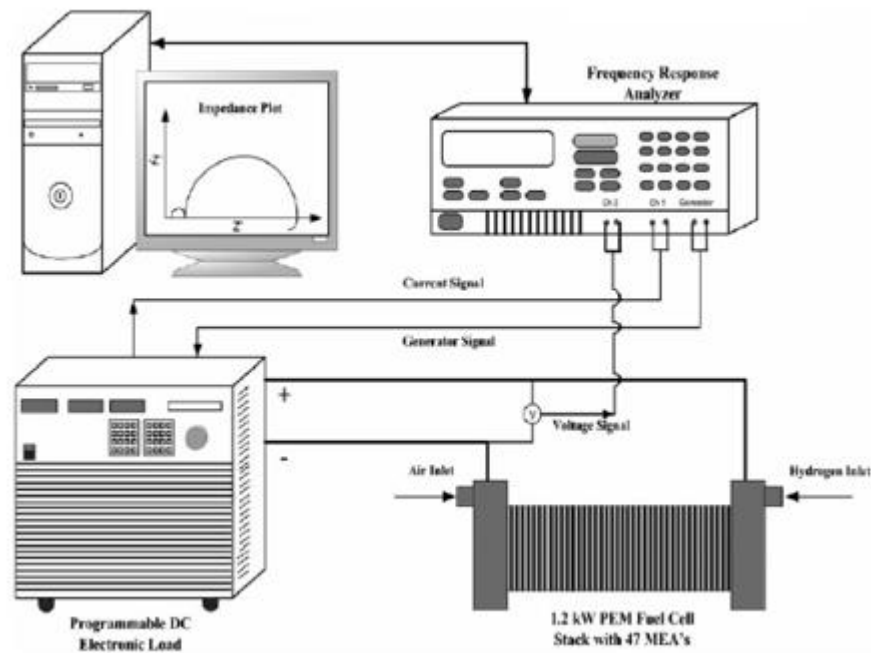


Figura 25. Esquema representativo del montaje experimental para EIS en modo galvanoestático.
FUENTE [12]

Por otra parte, el llamado diagrama de Nyquist o gráfico en plano complejo. Se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

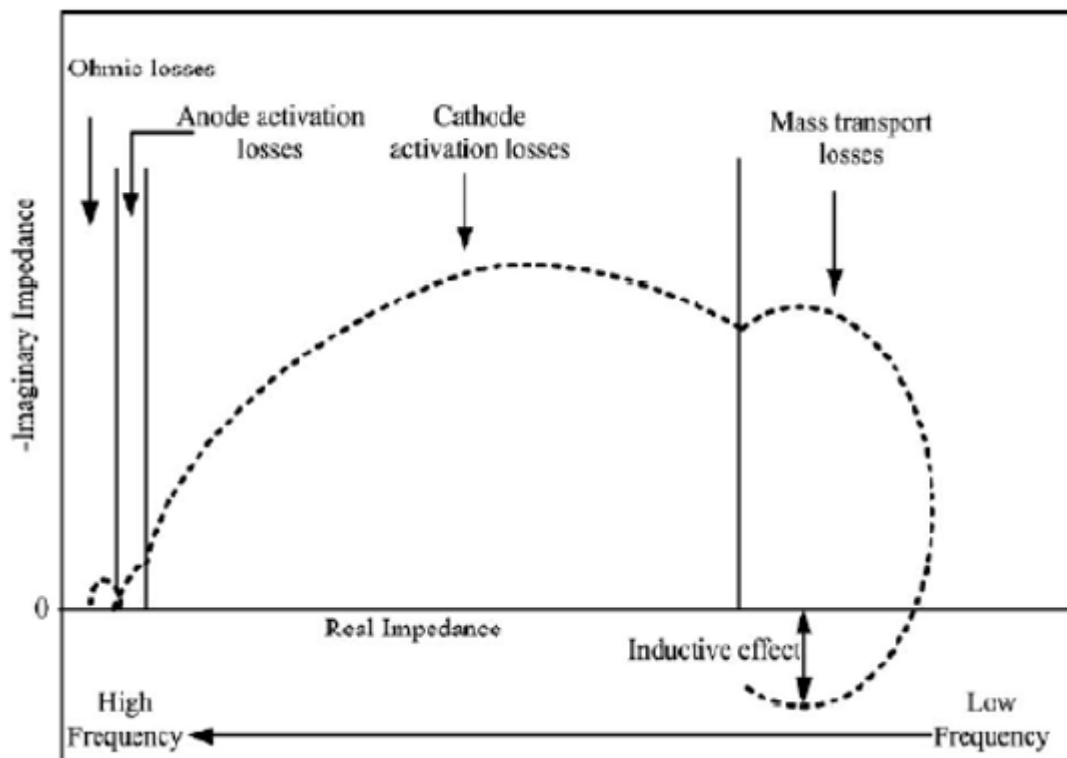


Figura 26. Diagrama típico de Nyquist para una PEMFC mostrando las cuatro pérdidas principales.
FUENTE [12]

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

Por otra parte, Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- ✓ Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.

- ✓ Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning [1], según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la figura siguiente (Figura 27):

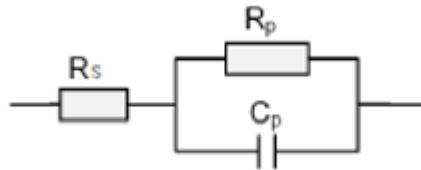


Figura 27. Circuito eléctrico equivalente sencillo. FUENTE [4]

El circuito equivalente representado en figura anterior, corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s .

Donde:

- ✓ R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias.
- ✓ R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga.
- ✓ La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito.

Sin embargo, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos para obtener un primer acercamiento. A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

Volviendo al diagrama de Nyquist, podremos decir que cada punto del mismo representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

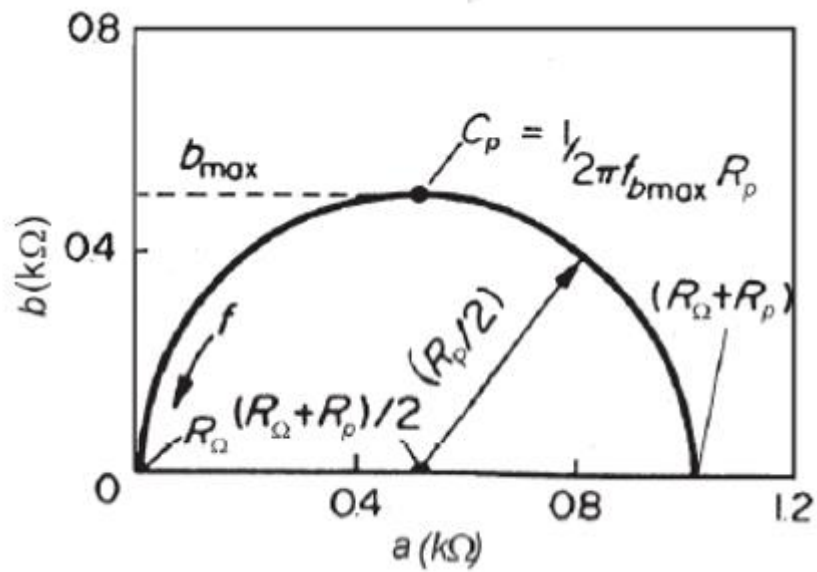


Figura 28. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple. FUENTE [4]

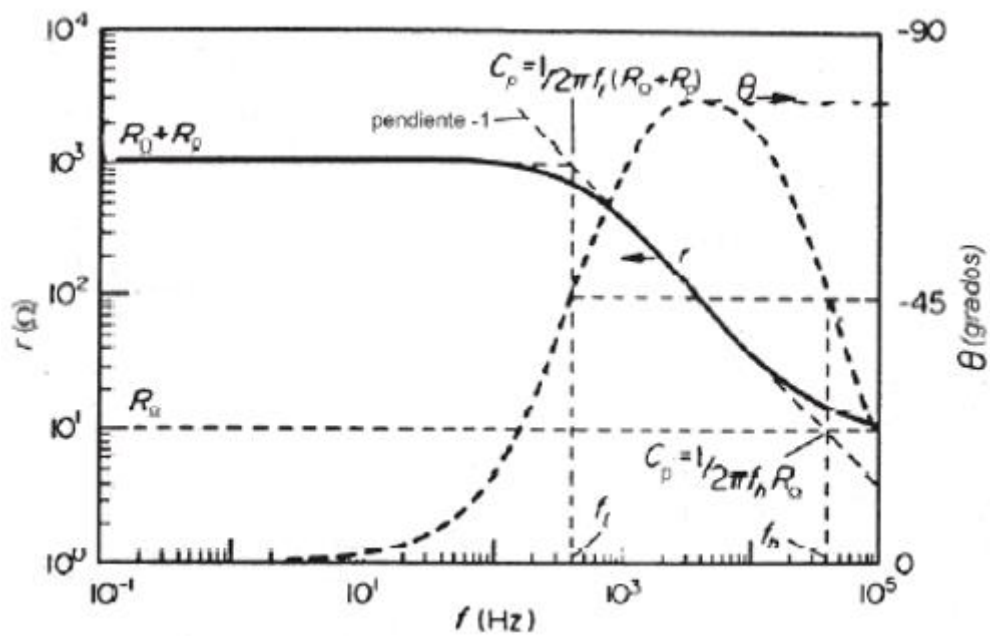


Figura 29. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple. FUENTE [4]

Además de obtener los parámetros ya mencionados, sería interesante comentar que la técnica de EIS permite obtener otros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular, destacan el área real de la probeta estudiada (que da información de la formación de picaduras u otros procesos de degradación), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos. Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.

5.3.3. Instrumentación

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés "Frequency Response Analyser" o "lock-in amplifier"), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias a un potenciostato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad,

El potenciostato aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo medida por el potenciostato es alimentada a un analizador de funciones digital, el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada. Aunque es posible utilizar un potenciostato manual para la captura o registro de los datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos se efectúa en una computadora.

En la siguiente ilustración (Figura 30), vemos una representación esquemática de la instrumentación empleada en los estudios de EIS.

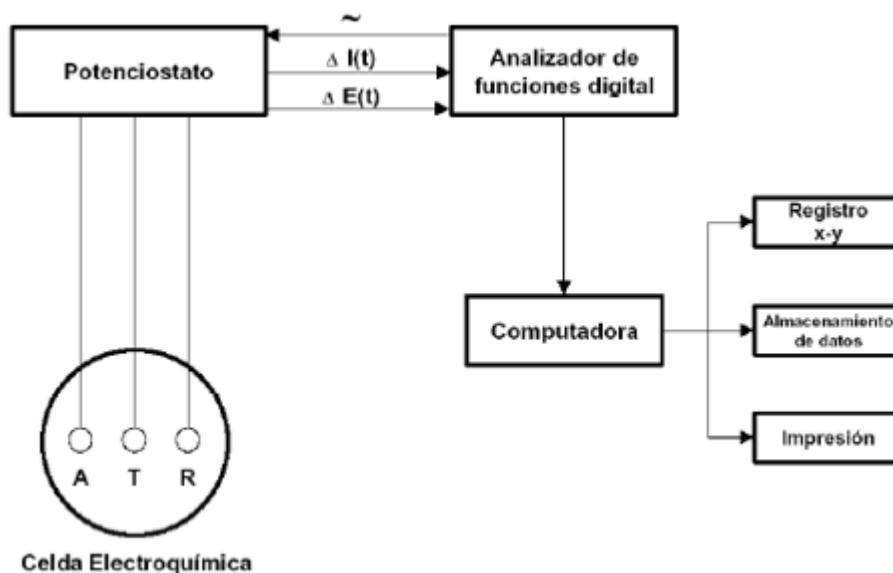


Figura 30. Representación esquemática de la instrumentación empleada en estudios EIS.
FUENTE [14]

5.3.4. Análisis de los resultados

El análisis de la información generada por la técnica de EIS depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Se pueden considerar dos tipos de análisis:

a) Análisis gráfico.

b) Ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en los cuales, en que la mayoría de la información requerida puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior es particularmente útil cuando, por ejemplo, el parámetro de interés es la velocidad de corrosión de un sistema dado.

Véase cada uno de ellos con más detalle, a continuación.

5.3.4.1. Análisis gráfico

La representación de los componentes real e imaginario de la impedancia hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado. A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la disolución (R_s) como el límite a alta frecuencia de la parte real. La suma de la resistencia de polarización (R_p) y R_s es igual al límite de la parte real a frecuencias bajas. La capacitancia del sistema (C_p), puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p , ya que en este punto se cumple:

$$\omega = \frac{1}{R_p \cdot C_p}$$

Es necesario recalcar que en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de R_p del valor de R_{sol} . C_p puede calcularse en el diagrama de Bode de $\log|Z|$ frente a $\log(\omega)$.

Sin embargo, hay que tener muy en cuenta que este procedimiento sólo es válido si la resistencia de la disolución es pequeña; de lo contrario, el error asociado puede ser considerable.

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIS es la estimación de parámetros a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que, por tanto, muestran un semicírculo parcial.

5.3.4.2. Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, de una pila de combustible. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que,

como ya se ha mencionado, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de un sistema real. En la Figura 31, se muestra el diagrama de Nyquist de un sistema en el que se observan dos semicírculos en su espectro de impedancias.

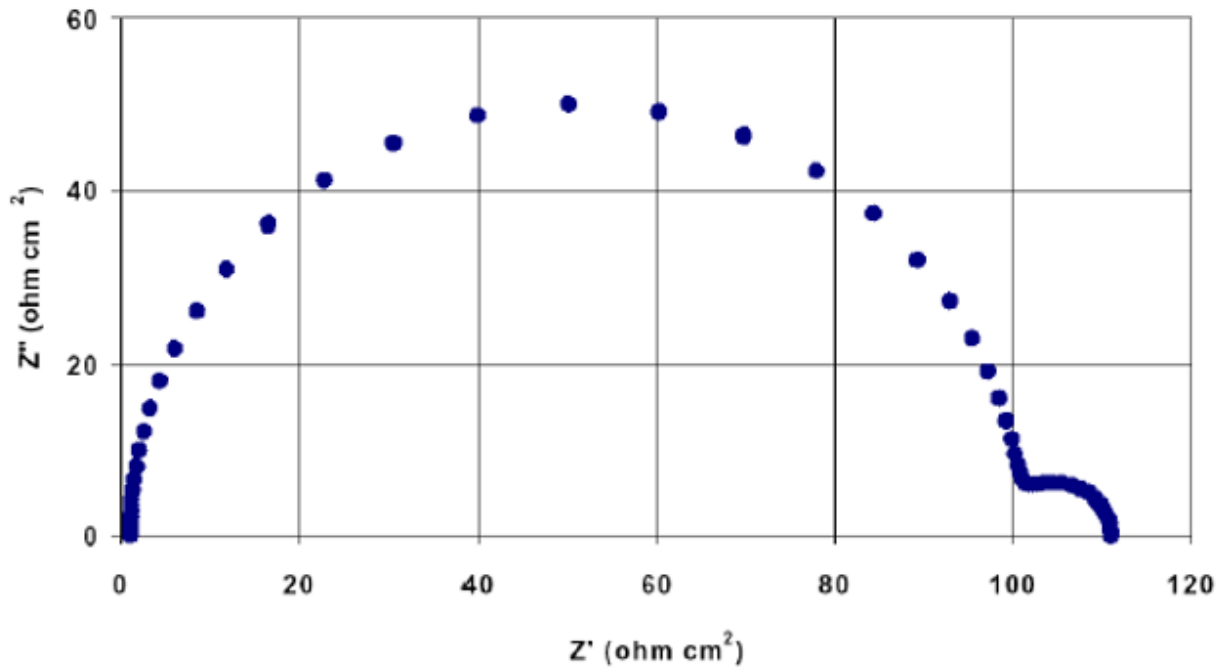


Figura 31. Diagrama de Nyquist de un sistema con dos semicírculos en su espectro.
FUENTE [4]

El espectro de la figura anterior (Figura 31) puede ser descrito, con precisión similar, por los cinco circuitos de la Figura 32:

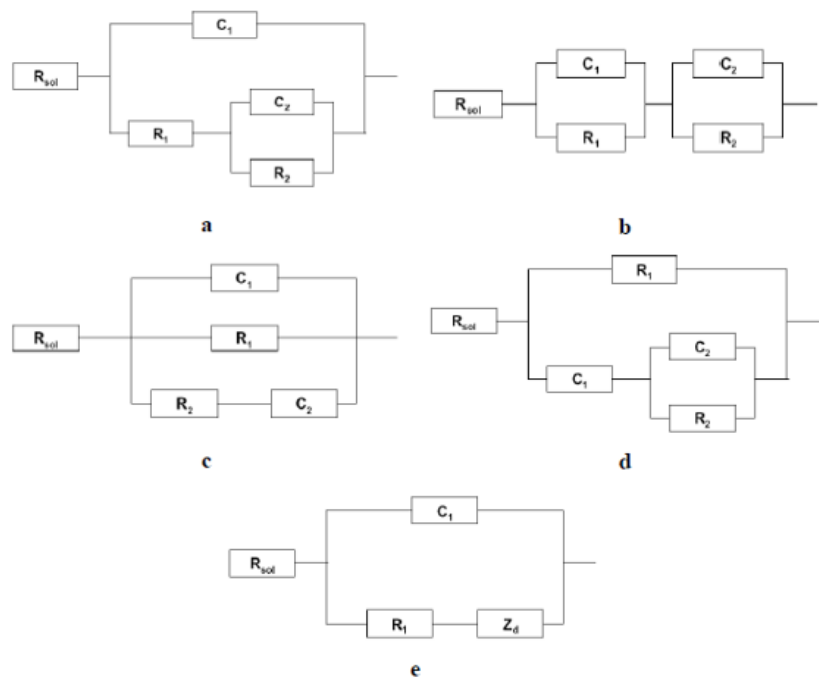


Figura 32. Circuitos equivalentes que describen un sistema con dos semicírculos en el espectro. FUENTE [14]

Los circuitos a y b de Figura 32 son configuraciones propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie.

Por otra parte, los circuitos c, d y e no tienen una explicación física clara, a pesar de poder describir adecuadamente los resultados para el caso comentado.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS a la respuesta de impedancia de circuitos complejos de manera sencilla mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión con relativa sencillez, a pesar de la matemática compleja que es requerida.

Pese a todo, es importante conocer previamente cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se está estudiando para plantear circuitos eléctricos equivalentes con un significado físico.

La imagen siguiente (Figura 33) muestra espectros de EIS, calculados para un circuito serie – paralelo, que considera un CPE en lugar de un capacitor con diferentes valores de n .

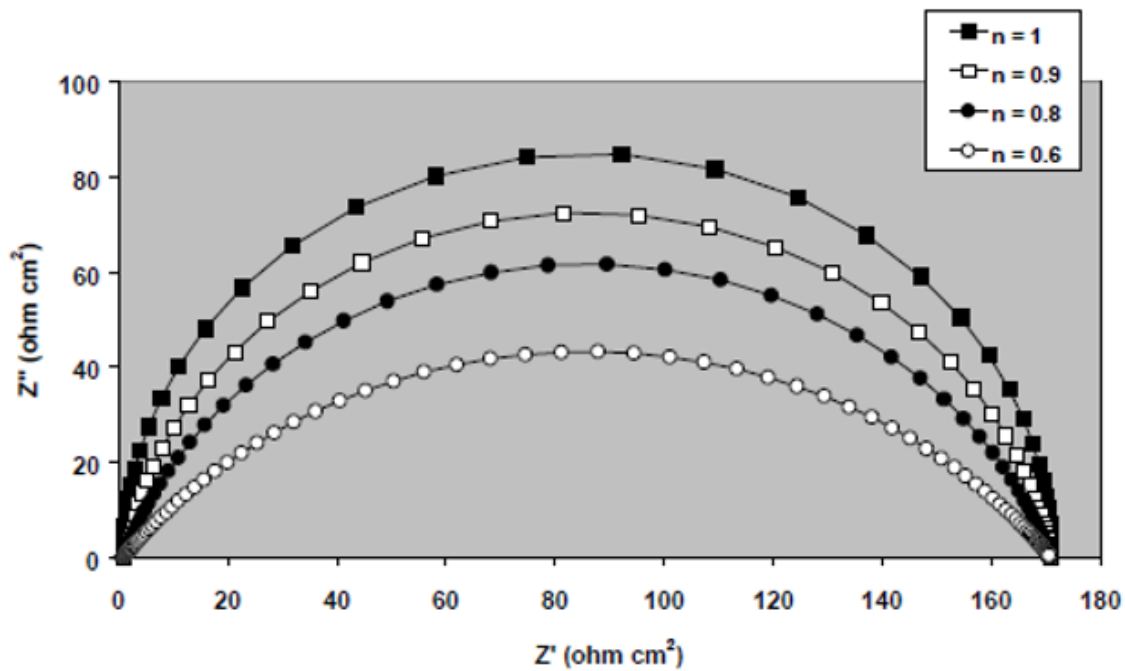


Figura 33. Impedancias de un circuito serie – paralelo que considera un CPE con diferentes valores de n . FUENTE [14]

5.3.5. Ventajas de la técnica EIS

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, la estructura de la doble capa, características difusivas, morfología del electrodo o la estructura de la interfase.

No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica y ciencia de la corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos.

Entre las principales ventajas de la técnica de EIS, se encuentran las siguientes:

- ✓ Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.
- ✓ El sistema puede ser tratado como lineal.
- ✓ Todos los parámetros pueden ser determinados con un único experimento.
- ✓ Es una medición eléctrica relativamente sencilla que puede ser automatizada.
- ✓ Se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, cerámicos, composites, etc).

- ✓ Es posible verificar los modelos de reacción.
- ✓ Pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.
- ✓ Se trata de una medición de elevada precisión.
- ✓ Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.

5.3.6. Desventajas de la técnica EIS

A pesar de las múltiples ventajas que posee la técnica de EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a frecuencias muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo.

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y en frecuencia. Se puede entonces asegurar la unicidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si conocemos el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, hacemos medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no tiene por qué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencia lo más extendido posible para discriminar mejor entre dos circuitos modelo. Una limitación aparece, entonces, debida a las diversas frecuencias de corte del equipo de medida y análisis. Si pasamos una frecuencia de corte de uno de estos aparatos, el resultado final se ve afectado.

Por último, las altas frecuencias utilizadas a menudo tienen un efecto no deseado en los mismos hilos que unen las probetas al equipo de medida. Estos hilos metálicos constituyen una inductancia parásita que aparece en alta frecuencia.

5.3.7. Consideraciones para la medición de EIS en celdas electroquímicas

Es recomendable que el rango de frecuencia usado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas (por ejemplo 10^{-2} a 10^5 Hz), si se utilizaran herramientas matemáticas como el análisis Kramers – Kroning (KK). No obstante, muchos sistemas de corrosión no permiten hacer un análisis en un rango extenso de frecuencias, sin obtener una cantidad de ruido considerable.

Un posible criterio para definir el rango de frecuencias, puede provenir de la necesidad de que el componente imaginario de la impedancia (Z'') se aproxime a 0, a altas y a bajas frecuencias, en un diagrama de Nyquist. La tabla indica, para diferentes sistemas, la frecuencia a la cual sucede la máxima Z'' y el rango de frecuencias requerido para diferentes velocidades de corrosión (considerando $C_{dl} = 100 \mu\text{F cm}^{-2}$). De esta tabla se puede inferir que, para sistemas con una V_{corr} baja, puede no ser posible obtener el semicírculo del diagrama de Nyquist completo, ya que el límite inferior de frecuencia puede situarse por debajo de la frecuencia mínima posible.

R_p (Ω/cm^2)	V_{corr} aproximada ($\text{mm a}\tilde{\text{no}}^{-1}$)	f a Z'' máxima (Hz)	Rango de frecuencia (Hz)	Ejemplo
20	14	80	0,8 – 8.000	Acero al carbon en ácido fuerte
500	0,6	3,2	0,032 – 320	Acero al carbon en agua natural
10.000	0,03	0,16	0,0016 – 16	Acero al carbon agua natural inhíbida
1.000.000	0,0003	0,0016	0,000016 – 0,16	Metal pasivo

TABLA 2. Límites frecuencia en medición de EIS. FUENTE: propia

En algunos casos, es aconsejable utilizar inicialmente un rango de frecuencias amplio, que permita determinar el tiempo en el cual puede obtenerse un espectro representativo y definir si es posible prescindir de datos a bajas frecuencias, en posteriores experimentos.

6 PROPUESTA ALTERNATIVA A LA TÉCNICA EIS

En los capítulos anteriores de este proyecto se ha podido observar que la técnica EIS es muy novedosa. Sin embargo, un gran impedimento para poder hacer uso de ella en los vehículos de hidrógeno que se fabrican actualmente, es su elevado coste.

Por lo tanto, como aportación realizada en el marco del desarrollo de este Trabajo Fin de Grado (TFG), se propone intentar sustituir el EIS/FRA completo por un aparato muy sencillo, que sea fabricado únicamente para esta aplicación. La propuesta se resume en los siguientes elementos:

- ✓ La idea principal es fabricar un sistema EIS/FRA simplificado que únicamente trabaje con puntos característicos, en lugar de con el espectro completo de frecuencias. Este sistema pueda incorporarse al vehículo y utilizarse para monitorizar y comparar el estado de la pila nueva y la pila en funcionamiento. Con los años, obviamente se irá degradando, pero nos interesa saber de qué forma y en qué componente.
- ✓ Para ello, sería un requerimiento esencial obtener la curva de polarización de la pila nueva (sin haber sido utilizada). A partir de la propuesta alternativa se muestra que es posible comparar dicha gráfica con la nueva que se va a generar.
- ✓ Este aparato nuevo que fabricaríamos, podría hacer una serie de mediciones de la frecuencia a lo largo del transcurso del tiempo. Por ejemplo, para hacernos una idea válida, escogeríamos tres puntos representativos de los fenómenos físico-químicos en pilas de combustible. Estos podrían ser que nos mida a 5 kHz y nos saca el primer punto (correspondiente a pérdidas óhmicas de la celda, y por tanto representativo de la posible deshidratación de la membrana, o bien contaminación de la membrana a igualdad del nivel de hidratación). El siguiente que mida a 90 Hz y tendríamos el segundo punto (correspondiente a la actividad del electrodo y, por tanto, representativo de las pérdidas de activación, bien debido a una mala distribución de reactantes o a una posible degradación del mismo por los mecanismos descritos en el capítulo 3). Y, por último, midiendo 20 Hz y obtendríamos el tercero (correspondiente a las pérdidas por concentración y, por tanto, representativo de la capacidad de la pila de evacuar el agua líquida en las condiciones de operación dadas, o bien de la posible degradación de la GDL, a igualdad de contenido de agua en la celda).
- ✓ Después de esto, podemos comparar la posición de estos tres puntos con la posición que tenían anteriormente en el ensayo correspondiente en la pila totalmente nueva. Para realizar el diagnóstico de los fenómenos de degradación se debería asegurar que la comparación se realiza bajo idénticas condiciones de operación (presión, temperatura, humedad relativa, estequiometría de reactantes...). Gracias a esto, identificaremos si los puntos se encuentran más desplazados, o no, hacia la derecha con el consiguiente diagnóstico del estado de la pila de combustible.
- ✓ Se exponen los siguientes ejemplos de aplicación de este sistema a un sistema de control:
 - Si el semicírculo de la derecha en el diagrama de Nyquist crece porque se encharca la pila, podríamos someter al sistema de control para que metiera más aire en el cátodo para que podamos expulsar el agua sobrante.
 - Si crece la parte del principio (donde aún no hay semicírculos), y la parte de la derecha es más pequeña, quiere decir que la pila no está encharcada. Como bien sabemos, la membrana tiene que estar bien hidratada para que tenga un buen funcionamiento. Si ocurre todo lo contrario, es decir, que

esté seca, la conductividad va a caer, por lo que la resistencia aumentará considerablemente. Esto nos indica que el sistema de control tendría que hacer algo para rehidratarla (como incrementar recirculación para aumentar la humidificación de los reactantes o reducir la temperatura de operación de la pila, ajustando la refrigeración).

Otra alternativa podría ser que, el sistema diseñado, se basara en un procesador multinúcleo comercial de bajo coste como único elemento activo, logrando multisensado de altas prestaciones sin comprometer consumo, portabilidad y miniaturización. Por lo tanto, lo que propongo es digitalizar totalmente el método de FRA. El diseño del FRA sería digital y estaría caracterizado por un total de 7 canales, teniendo su fundamento en un microprocesador multinúcleo de bajo coste.

7 CONCLUSIONES

Para concluir, se expondrán todas y cada una de las conclusiones a las que se han llegado, mientras se ha ido realizando este Trabajo Fin de Grado:

- ✓ La tecnología del hidrógeno está indudablemente en auge, con planes ambiciosos, tanto desde el punto de vista gubernamental y de la UE, como empresarial e industrial.
- ✓ La técnica EIS/FRA, a pesar de su elevado coste, va a ser una gran revolución dentro de muy pocos años, ya que se sigue investigando sobre ella para llegar a un modelo electrónico mucho más asequible económicamente.
- ✓ Realizando una pequeña investigación, he encontrado una marca de coches muy conocida, [4]la cual está empezando a implementar la técnica EIS en sus coches propios: Toyota. Actualmente, el precio de los mismos es demasiado caro, pero próximamente, considero que podremos verlos por nuestras ciudades. Algunas de las patentes de Toyota son:
 - Sistema y método de reabastecimiento de combustible de vehículos de pila de combustible en el hogar.
 - Vehículo eléctrico con sistema APU (sistema de generación de electricidad) de uso múltiple.
- ✓ La degradación de las pilas de combustible es un fenómeno importante y una de las últimas barreras tecnológicas que quedan por mitigar para ampliar la implementación masiva de la tecnología de pilas de combustible en el sector transporte. La incorporación de sistemas de diagnóstico a bordo de los vehículos, representa un alto valor añadido, tanto para diagnóstico de degradación y vida útil, como de su incorporación en sistemas de control avanzado.
- ✓ La tecnología del hidrógeno, en el sector transporte, va a tener un futuro muy prometedor, en el que los vehículos de pasajeros y, especialmente, el sector del transporte pesado (camiones, autobuses...) con pilas de combustible van a revolucionar el mercado automovilístico que conocemos hoy en día.

8 REFERENCIAS

- [1] «Air Liquide,» [En línea]. Available: <https://www.engineering-airliquide.com/es/produccion-hidrogeno-por-reformado-metano-con-vapor>. [Último acceso: 2021].
- [2] R. Aguado Molina, «Research Gate,» Febrero 2021. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Figura-34-Proceso-de-reformado-autotermico-Fuente-adaptado-a-partir-de-32_fig20_348991177. [Último acceso: 2021].
- [3] «Propulsión alternativa de vehículos,» [En línea]. Available: <https://combustibles-alternativos.weebly.com/gas-de-siacutentesis.html>. [Último acceso: 2021].
- [4] H. Wang, X.-Z. Yuan y H. Li, *Pem Fuel Cell Diagnostic Tools*, New York: CRC Press, 2012.
- [5] F. Barbir, *Pem Fuel Cells: Theory and Practice*, Academic Press, 2005.
- [6] L. Daza Bertrand, «Asociación Española de Pilas de Combustible,» 17 Junio 2002. [En línea]. Available: <https://appice.es/tecnologia-del-hidrogeno/>. [Último acceso: 2021].
- [7] CORDIS, «Servicio de Información Comunitario sobre Investigación y Desarrollo,» 1990. [En línea]. Available: <https://cordis.europa.eu/article/id/91731-onboard-diagnosis-tool-for-fuel-cells/es>. [Último acceso: 2021].
- [8] T. Escobet, D. Feroldí, S. de Lira, V. Puig, J. Quevedo, J. Riera y M. Serra, «Diagnóstico de fallos en sistemas de generación de energía,» de *III Congreso Nacional de Pilas de Combustible*, Barcelona.
- [9] CORDIS, «Servicio de Información Comunitario sobre Investigación y Desarrollo,» [En línea]. Available: <https://cordis.europa.eu/article/id/169367-models-of-anode-degradation-in-fuel-cells/es>. [Último acceso: 2021].
- [10] A. E. Amador Arellano, «Análisis de Corrosión con EIS,» Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Ciudad de México, 2005.
- [11] R. E. Silva, «Proton Exchange Membrane Fuel Cell Operation and Degradation in Short-Circuit,» Francia.
- [12] M. Alberro Astarbe, «EIS como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de PEMFC,» Universidad del País Vasco, Donostia-San Sebastián, 2017.
- [13] J. L. Vázquez Gutiérrez, «Empleo de la técnica de EIS para la caracterización de biomateriales,» Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2007.

- [14] J. Mendoza Flores, R. Durán Romero y J. Genescá Llongueras, «EIS en corrosión,» Instituto Mexicano del Petróleo, México.
- [15] M. Autolab, «EIS. Part 1. Basic Principles,» 2019.
- [16] P. Ren, P. Pei, Y. Li, Z. Wu, D. Chen y S. Huang, «Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions,» Elsevier, China, 2019.
- [17] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake y T. Saitoh, «Degradation phenomena in the cathode of a solid oxide fuel cell with an alloy separator,» Elsevier, Moriguchi City, 1994.
- [18] T. Zhang, P. Wang, H. Chen y P. Pei, «A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under star-stop operating condition,» Elsevier, Shanghai, 2018.
- [19] C. Fernández-Bolaños Badia, «Almacenamiento del hidrógeno».
- [20] X. Zhang, T. Zhang, H. Chen y Y. Cao, «A review of online electrochemical diagnostic methods of on-board proton exchange membrane fuel cells,» Elsevier, Jiaying, 2021.
- [21] E. Delgado Ferrer, «Estudio y Modelización de una pila de combustible SOFC,» Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2017.
- [22] M. Yue, S. Jemei y R. Gouriveau, «Review on health-conscious energy management strategies for fuel cell hybrid electric vehicles: degradation models and strategies,» Elsevier, Bégles, 2018.
- [23] J. Chen, D. Zhou, C. Lyu y C. Lu, «A novel health indicator for PEMFC state of health estimation and remaining useful life prediction,» Elsevier, Beijing, 2017.
- [24] I. J. Halvorsen, I. Pivac, D. Bezmalinovic, F. Barbir y F. Zenith, «Electrochemical low-frequency impedance spectroscopy algorithm for diagnostics of PEM fuel cell degradation,» Elsevier, Trondheim, 2018.
- [25] L. Mao, L. Jackson, W. Huang, Z. Li y B. Davies, «Polymer electrolyte membrane fuel cell fault diagnosis and sensor abnormality identification using sensor selection method,» Elsevier, Hefei, 2020.
- [26] D. Bezmalinovic, B. Simic y F. Barbir, «Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves,» Elsevier, Split, 2015.
- [27] T. Sutharssan, D. Montalvao, Y. K. Chen, W.-C. Wang, C. Pisac y H. Elemara, «A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell,» Elsevier, London, 2017.
- [28] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu y W. Merida, «A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies,» Elsevier, Vancouver, 2008.
- [29] R. S. E. d. Química, «Pilas de Combustible,» Salamanca, 2006.
- [30] R. Escudero Cid, «Estudio de durabilidad de pilas de combustible de metanol directo,» Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
- [31] E. T. S. d. I. Industriales, «Capítulo 2. Las pilas de combustible,» ETSI, sEVILLA.

- [32] P. Trogadas, «Royal Society of Chemistry,» 2020. [En línea]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/se/d0se00943a>. [Último acceso: 2021].
- [33] H. Jafarizadeh, «Research Gate,» Septiembre 2013. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-an-alkaline-fuel-cell-AFC-2_fig2_268811074. [Último acceso: 2021].
- [34] «HydroVille,» [En línea]. Available: <http://hydroville.be/en/waterstof/hoe-transporteer-je-waterstof/>. [Último acceso: 2021].
- [35] Ó. Santiago, «Apilados,» 22 Octubre 2017. [En línea]. Available: <http://apilados.com/blog/almacenamiento-hidrogeno-comprimido-tipos-tanques/>. [Último acceso: 2021].
- [36] «Avatar Energía,» [En línea]. Available: <https://avatarenergia.com/hidrogeno-a-partir-de-agua/>. [Último acceso: 2021].
- [37] M. Alfano y C. Cavazza, «Publishing,» 2018. [En línea]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/se/c8se00085a>. [Último acceso: 2021].
- [38] R. Aguado Molina, «Research Gate,» [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Figura-34-Proceso-de-reformado-autotermico-Fuente-adaptado-a-partir-de-32_fig20_348991177. [Último acceso: 2021].
- [39] I. Azkarate, «Research Gate,» Enero 2010. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/260244853_Almacenamiento_de_Hidrogeno. [Último acceso: 2021].
- [40] Anónimo, «Blog Termodinámica,» 6 Marzo 2011. [En línea]. Available: <http://iqtermodinamica.blogspot.com/2011/03/licuefaccion-de-gases.html>. [Último acceso: 2021].
- [41] «Centro de Ingeniería y Tecnología,» [En línea]. Available: <https://hidrogeno18.wixsite.com/hidrogeno/hidrogeno-pilas-de-combustible>. [Último acceso: 2021].
- [42] «Wikipedia,» [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible. [Último acceso: 2021].
- [43] «Wikipedia,» [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible. [Último acceso: 2021].
- [44] «Wikipedia,» [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Diagrama_de_pila_de_combustible_tipo_AFC.jpg. [Último acceso: 2021].
- [45] «Energías Renovables,» 29 Diciembre 2014. [En línea]. Available: <https://www.energiasrenovablesinfo.com/hidrogeno/pilas-combustibles-tipos/>. [Último acceso: 2021].

