

Trabajo Fin de Máster
Máster en Ingeniería Química

Análisis comparativo de almacenamiento de la
producción eléctrica fotovoltaica en baterías y pilas de
combustible

Autor: Alberto Cerrada Galán

Tutores: Isidoro Lillo Bravo

Luis Vilches Arenas

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023



Trabajo Fin de Máster
Ingeniería Química

Análisis comparativo de almacenamiento de la producción eléctrica fotovoltaica en baterías y pilas de combustible

Autor:

Alberto Cerrada Galán

Tutor:

Isidoro Lillo Bravo

Luis Vilches Arenas

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023

Trabajo Fin de Máster: Análisis comparativo de almacenamiento de la producción eléctrica fotovoltaica en baterías y pilas de combustible

A mi familia

A mis maestros

A mis compañeros

Resumen

En los últimos años, la problemática relacionada con la gestión energética sostenible se ha vuelto cada vez más estricta. El nuevo tablero energético va generando un mayor interés por diversificar los métodos de producción vía renovable, mediante proyectos híbridos, o con instalaciones heterogéneas en tecnología y antigüedad; paralelamente, van surgiendo cuestiones sobre cómo priorizar la correspondiente seguridad de abastecimiento desde el punto de vista medioambiental, económico y social.

La solución que se propone en este trabajo es la del almacenamiento de energía solar fotovoltaica a escala doméstica – industrial. Entre las diversas técnicas existentes a día de hoy, se llevará a cabo una investigación y posterior comparación sobre las tecnologías de baterías frente a los sistemas de almacenamiento que emplean hidrógeno. Uno de los aspectos que cada vez está tomando mayor relevancia en el amplio abanico de fabricantes es la aceleración de la degradación cuando estos equipos funcionan en condiciones dinámicas, lo que se manifiesta en su rendimiento al verse reducidas variables importantes como la eficiencia, capacidad y vida útil.

Abstract

In recent years, the issues related to sustainable energy management have become increasingly stringent. The new energy mix is generating greater interest in diversifying production methods via renewables, though hybrid projects, or with heterogeneous installations in terms of technology and age; at the same time, questions are arising as to how prioritise the corresponding security of supply from an environmental, economic and social point of view.

The solution proposed in this paper is the storage of solar photovoltaic energy on a domestic – industrial scale. Among the various techniques available today, an investigation and comparison of battery technologies versus storage systems using hydrogen will be carried out. One of the aspects that is becoming increasingly relevant in the wide range of manufacturers is the acceleration of degradation when this equipment operates under dynamic conditions, which is manifested in its performance as important variables such as efficiency, capacity and lifetime are reduced.

Resumen	III
Abstract	IV
Índice	V
Notación	VI
Índice de Tablas	VII
Índice de Figuras	VIII
1 ANTECEDENTES	1
2 OBJETIVOS Y ALCANCE	3
3 INTRODUCCIÓN	5
3.1. NECESIDAD DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA RENOVABLE	5
3.2. TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	7
3.2.1. Clasificación física de sistemas de almacenamiento	8
3.2.2. Propiedades relevantes en la evaluación de sistemas de almacenamiento	13
3.2.3. Breve comparación de sistemas de almacenamiento	18
4 SISTEMAS DE BATERÍAS	19
4.1. DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS BESS	19
4.2. FACTORES QUE AFECTAN A LA DEGRADACIÓN DE BATERÍAS	21
4.3. BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO	23
4.3.1. Detalles de la tecnología LAB	23
4.3.2. Factores clave que afectan a la degradación de LAB	25
4.3.3. Degradación del rendimiento de LAB con el uso	32
4.4. BATERÍAS DE ION LITIO	34
4.4.1. Detalles de la tecnología LIB	34
4.4.2. Factores clave que afectan a la degradación de LIB	36
4.4.3. Degradación del rendimiento de LIB con el uso	42
4.5. BATERÍAS FLUJO REDOX DE VANADIO	44
4.5.1. Detalles de la tecnología VRB	44
4.5.2. Factores clave que afectan a la degradación de VRB	46
4.5.3. Degradación del rendimiento de VRB con el uso	53
5 SISTEMAS POWER-TO-POWER	57
5.1. DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS P2P	57
5.1.1. Técnicas de producción de H ₂	59
5.1.2. Técnicas de almacenamiento de H ₂	60
5.1.3. Técnicas de conversión de H ₂	61
5.2. FACTORES QUE AFECTAN A LA DEGRADACIÓN DE SISTEMAS P2P	62
5.3. SISTEMAS P2P CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO	64
5.3.1. Detalles de la tecnología PEMEC y PEMFC	64
5.3.2. Factores clave que afectan a la degradación de PEMEC y PEMFC	66
5.3.3. Degradación del rendimiento de PEMEC y PEMFC con el uso	75
6 COMPARATIVA BESS Y P2P	79
6.1. PUNTO DE VISTA TÉCNICO	79
6.1.1. Estado del arte	79
6.1.2. Prestaciones	81
6.1.3. Efecto de las condiciones intermitentes en las prestaciones	83
6.2. PUNTO DE VISTA ECONÓMICO	87
6.2.1. Parámetros económicos	87
6.2.2. Análisis beneficio – coste	89
7 CONCLUSIONES	101
8 ANEXOS	103
ANEXO 1. RECOPIACIÓN DE ASPECTOS DE DEGRADACIÓN EN BESS Y P2P	99
ANEXO 2. HOJAS DE ESPECIFICACIONES	101
ANEXO 3. RESULTADOS ANÁLISIS BENEFICIO – COSTE	110
9 BIBLIOGRAFÍA	114

Notación

PV	<i>Photovoltaic</i>	EP	Elaboración Propia
WF	<i>Wind Farm</i>	ESS	<i>Energy Storage System</i>
DAFO	Debilidades, Amenazas, Fortalezas y Oportunidades	EES	<i>Electrical Energy Storage System</i>
GEI	Gases de efecto invernadero	SCES	<i>Super Capacitor Energy Storage</i>
UE	Unión Europea	SMES	<i>Superconducting Magnetic Energy Storage</i>
DOE	<i>Department of Energy of EEUU</i>	CESS	<i>Chemical Energy Storage System</i>
IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i>	P2X	<i>Power to X (Gas, Liquid, Heat)</i>
MRL	<i>Manufacturing Readiness Levels</i>	P2P	<i>Power to Power</i>
TRL	<i>Technology Readiness Levels</i>	P2H	<i>Power to Hydrogen</i>
CAPEX	<i>CAPital EXpenditure</i>	PtM	<i>Power to Methane</i>
OPEX	<i>OPerational EXpenditure</i>	EC	<i>Electrolysis Cell</i>
O&M	Operación y Mantenimiento	AEC	<i>Alkaline Electrolysis Cell</i>
LCOS	<i>Levelized Cost of Storage</i>	SOEC	<i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i>
LCOS	<i>Levelized Cost of Energy</i>	PEMEC	<i>Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell</i>
SAI	Suministro Alimentación Ininterrumpida	FC	<i>Fuel Cell</i>
FRC	<i>Frequency Containment Reserve</i>	DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
SCI	<i>Self – consumption increase</i>	AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
PS	<i>Peak – Shaving</i>	SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
CC	Corriente Continua	PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
CA	Corriente Alterna	EcESS	<i>Electrochemical Energy Storage System</i>
BMS	<i>Battery Management System</i>	BESS	<i>Batteries Energy Storage System</i>
PCS	<i>Power Condition System</i>	BES conv	Baterías convencionales
EMS	<i>Energy Management System</i>	LAB	<i>Lead Acid Battery</i>
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>	AGM	<i>Absorbent Glass Mat</i>
SoC	<i>State of Charge</i>	VRLA	<i>Valve – Regulated Lead Acid</i>
LoH	<i>Level of Hydrogen</i>	SLA	<i>Sealed Lead Acid</i>
DoD	<i>Deep of Discharge</i>	LIB	<i>Lithium Ion Battery</i>
LOLP	<i>Loss of Load Probability</i>	LFP	Baterías de Litio y Fosfato de hierro
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>	LCO	Baterías de Litio y Óxido de cobalto
PE	Polietileno	NMC	Baterías de Litio, Níquel, Manganeso y Óxido Cobalto
PVC	Policloruro de vinilo	LTO	Baterías de titanato de Litio
Nafion	Polímero de fluorocarbono sulfonado	NCA	Baterías de Litio, Níquel, Cobalto y Aluminio
CEM	<i>Cation Exchange Membrane</i>	RFB	<i>Redox – Flux Battery</i>
AEM	<i>Anion Exchange Membrane</i>	VRB	<i>Vanadium Redox Battery</i>
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>	TESS	<i>Thermal Energy Storage System</i>
HT-	<i>High Temperature</i>	PCM	<i>Phase Change Material</i>
LT-	<i>Low Temperature</i>	TCS	<i>Thermochemical Energy Storage</i>
G-L	Inventario de Gas - Líquido	SHS	<i>Sensible Heat Storage</i>
DEA	<i>Dead – Ended Anode</i>	MESS	<i>Mechanical Energy Storage System</i>
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i>	PSH	<i>Pumped Storage Hydropower</i>
HBCS	<i>Hysteresis Band Control Strategy</i>	CAES	<i>Compressed Air Energy Storage</i>
HBW	<i>Hysteresis Band width</i>	LAES	<i>Liquid Air Energy Storage</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>	FES	<i>Flywheel Energy Storage</i>
PCI	Poder Calorífico Inferior	CHP	<i>Combined Heat and Power</i>
E_{LOAD}	Perfil de descarga o demanda		
E_{PV}	Perfil de carga o producción		

Índice de Tablas

Tabla 1. Análisis DAFO tecnologías de almacenamiento. [29], [30], [41].....	18
Tabla 2. Parámetros técnicos y económicos en baterías de plomo-ácido. [29], [54], [58].....	24
Tabla 3. Condiciones de operación baterías SLA durante 5 años. [113].....	32
Tabla 4. Condiciones de operación baterías SLA durante 5 años. [115].....	33
Tabla 5. Parámetros técnicos y económicos en baterías de litio. [29], [54], [58].....	35
Tabla 6. Condiciones de operación baterías litio durante 5 años. [113]	42
Tabla 7. Parámetros técnicos y económicos en baterías flujo redox de vanadio [29], [54], [58].	45
Tabla 8. Comparación de diseños y funcionamientos de baterías VRB a escala de kW. [130]	54
Tabla 9. Parámetros técnicos y económicos en PEMEC Y PEMFC [29], [49], [57], [58].	65
Tabla 10. Evolución de la capacidad de producción y eficiencia del electrolizador. [135].....	75
Tabla 11. Balance de energía tras periodo de operación y diferencia eficiencia respecto PEMFC no degradada [136].	78
Tabla 12. Ventajas – desventajas respecto a madurez y desarrollos. [EP]	80
Tabla 13. Selección de sistema de almacenamiento según la duración del almacenamiento. [60], [71], [EP].....	80
Tabla 14. Ventajas – desventajas respecto a prestaciones [EP]	83
Tabla 15. Condiciones de los escenarios de comparación [76], [204], [EP]	85
Tabla 16. Estimación de producción solar fotovoltaica. [EP], [209].....	89
Tabla 17. Estimación del excedente destinado al ESS. [EP].....	90
Tabla 18. Etapas de carga, almacenamiento y descarga P2P con 24h de duración. [EP].....	93
Tabla 19. Etapas de carga, almacenamiento y descarga BESS con 24h de duración. [EP].....	93
Tabla 20. Número de unidades de almacenamiento. [EP].....	94
Tabla 21. Duración estimada del proyecto. [EP].....	96
Tabla 22. Mecanismos de degradación considerados en el análisis. [EP]	97
Tabla 23. Tasas de degradación obtenidas para el análisis. [EP].....	97
Tabla 24. Costes operacionales. [EP], [58].....	98
Tabla 24. Precios por la venta del excedente almacenado. [EP]	99
Tabla 26(a). Mecanismos de degradación según factores de estrés y efecto sobre variables de rendimiento. [EP]	99
Tabla 27(a). Caso Base a pequeña escala. [EP].....	110
Tabla 28(a). Caso Base a gran escala. [EP].....	111

Índice de Figuras

Figura 1. Evolución de la variación de la demanda en 2020, 2030, 2050 [21].	5
Figura 2. Evolución acumulada de la potencia instalada en renovables y en almacenamiento [23], [24].	6
Figura 3. Clasificación física de los sistemas de almacenamiento. [EP]	7
Figura 4. Representación supercondensador de carbono (izq. [33]) e imán superconductor (der. [34]) [EP]	8
Figura 5. Rutas del Hidrógeno. [38], [EP]	9
Figura 6. Batería convencional (izq.) y baterías flujo redox (der.) [33]	10
Figura 7. Acuífer Thermal Energy Storage. [45]	11
Figura 8. Funcionamiento PSH (izq.) y CAES (der.) [48], [49]	12
Figura 9. Comparación densidad de potencia y energía gravimétricas [EP], [29], [49], [52].	13
Figura 10. Comparación eficiencia vs. nivel TRL (izq.) y eficiencia vs. % autodescarga (der.) [EP], [29], [49], [52].	14
Figura 11. Comparación eficiencia vs vida útil [EP], [29], [49], [52].	15
Figura 12. Comparación CAPEX energía vs. potencia [EP], [29], [49], [52].	16
Figura 13. Esquema sistema BESS alimentado de PV. [EP], [61], [62], [63], [64]	19
Figura 14. Clasificación tecnologías BESS. [EP], [27], [62], [72], [73], [74], [75]	20
Figura 15. Pérdidas de eficiencia coulombica con la tasa de carga. [107]	25
Figura 16. Generación de gases con el exceso de carga. [100]	25
Figura 17. Evolución de la resistencia interna con el SOC a distintas tasas de carga. [85]	26
Figura 18. Evolución de la resistencia interna con el SOC a distintas tasas de descarga. [85]	26
Figura 19. Evolución del tamaño y densidad de cristales según la potencia descargada a distintas tasas de descarga. [93]	27
Figura 20 (izq). Solubilidad de PbSO ₄ en función de concentración (mol/L) y (g/mL) de H ₂ SO ₄ . [108]	28
Figura 21. Corriente durante el reposo tras carga al 70% en la parte inferior y superior de los electrodos. [99]	28
Figura 22. Relación entre la capacidad de retención y duración de la descarga a distintas temperaturas. [110]	29
Figura 23. Fracción de volumen de cristales a lo largo de la batería tras la descarga para distinto número de ciclos. [94]	29
Figura 24. Variación de la densidad del electrolito durante su operación con ciclos profundos. [86]	30
Figura 25. Comportamiento de baterías bajo condiciones de sobrecarga para distintas Tamb. [100]	30
Figura 26. Influencia de la temperatura del electrolito en la corrosión de los electrodos. [111]	31
Figura 27. Punto de congelación del ácido sulfúrico en disolución acuosa. [112]	31
Figura 28. Degradación de la capacidad con el uso. [113]	32
Figura 29. Capacidad vs. número de ciclos para distintas tasas de carga – descarga. [116]	36
Figura 30. Histéresis del cambio de grosor entre carga y descarga para distintas tasas de carga-descarga. [95]	36
Figura 31 (izq). Concentración cationes metálicos en electrolito vs. potencial en electrodo. [88]	37
Figura 32. Influencia del SOC (izq) y T (der) en la capacidad para distintos períodos de almacenamiento. [96]	38
Figura 33. Vida cíclica de batería bajo distintos SOC. [120]	39
Figura 34. Capacidad de descarga para distintos SOC y grados de disolución de Mn. [121]	39
Figura 35. Curvas de voltaje variable en distintas concentraciones de electrolito. [102]	40
Figura 36. Degradación de la capacidad según la temperatura durante período calendario (izq) y cíclico (der) [122]	41
Figura 37. Ley Arrhenius en celdas ciclas a distintas temperaturas. [101]	41
Figura 38. Degradación de la capacidad con el uso. [113]	42
Figura 39 (izq). Curvas de capacidad y voltaje. [124]	43
Figura 40. Efecto de potenciales y tiempos de ciclado en eficiencia coulombica (izq) y densidad de corriente (der). [90]	46
Figura 41. Efecto de la corrosión en placas bipolares a distintos potenciales y densidades de corriente [125].	47
Figura 42. Curvas de descarga para distintos caudales de electrolito. [126]	47
Figura 43. Efecto de la concentración de V(V) (izq) y H ₂ SO ₄ (der) en la producción de V(IV) en el tiempo. [105]	48
Figura 44. Pérdida de peso en placas bipolares con el tiempo de reposo. [92]	48
Figura 45 (izq). Comparación de corrientes de derivación según SOC	49
Figura 46. Comparación de concentraciones de iones con (w/) y sin (w/o) cruzamiento en ánodo (der.) y cátodo (izq.) durante la carga (arriba) y la descarga (abajo). [103]	50

Figura 47. Evolución de la transferencia de agua con el SOC durante la carga de la batería. [127]	51
Figura 48 (izq). Curvas potenciométricas del electrodo en solución ácida a distintas temperaturas.....	52
Figura 49. Efecto de la temperatura en la viscosidad de electrolitos y agua. [128].....	52
Figura 50. Concentraciones de iones de V y Mn en los electrolitos según el número de ciclos [98].....	53
Figura 51. Evolución de la capacidad (izq) y resistencia (der) con el número de ciclos. [131]	54
Figura 52. Análisis de sensibilidad LCOS en límite inferior de capacidad y en la velocidad degradación. [133].....	55
Figura 53. Esquema sistema híbrido de hidrógeno alimentado de PV. [EP], [134], [135], [136], [137], [138].....	57
Figura 54. Clasificación tecnologías P2P. [EP], [137], [138], [141], [144], [147], [148].....	58
Figura 55. Comparación regímenes de suministro de carga. [158].....	66
Figura 56. Efecto humedad relativa en la velocidad de pérdida de masa. [180].....	66
Figura 57. Estimación de las fracciones de G y L en función de la T (densidad de corriente) y P (suministro agua) [181].....	67
Figura 58. Comparación de estrategias de gestión de gas en base a eficiencia (izq) y tiempo (der). [153]	67
Figura 59. Efecto de metales catiónicos en voltaje (izq.) y tasa de degradación (der.) [167].	68
Figura 60. Funcionamiento de celda hasta el reposo. [186]	69
Figura 61. Envejecimiento calendario con altas (der [189]) y bajas (izq [190]) temperaturas.	69
Figura 62. Comparación tiempos con diferencia de potencial nula. [187]	70
Figura 63. Comparación periodicidad en el suministro de corriente. [158].....	71
Figura 64. Efecto de capacidad de la batería en el número de ciclos parciales. [191].....	71
Figura 65. Comparación de eficiencias según irradiancia en distintos acoples. [144]	72
Figura 66. Evolución de la eficiencia de tensión (izq.) y global (der.) con la temperatura. [196]	73
Figura 67. Evolución de la eficiencia de tensión (izq.) y global (der.) con la temperatura [200].	73
Figura 68. Flujo de H ₂ permeado según presión y temperatura. [201]	74
Figura 69. Evolución de la capacidad de H ₂ presurizado con P2P (izq.) y P2P + BESS (der.). [204]	74
Figura 70. Desglose de las pérdidas de hidrógeno en sistema P2H. [135]	75
Figura 71. Comparación de coste de implementación (izq.) y eficiencia (der.) para distintos acoples. [193].....	76
Figura 72 (izq). Relación entre vida útil y costes de producción del hidrógeno.	76
Figura 73 (izq). Distribución de temperaturas en celda degradada (a) y no degradada (b).....	77
Figura 74 (izq). Curva de degradación de voltaje mínima.	78
Figura 75. Estado de proyectos BESS y H ₂ registrados en DOE. [23], [EP]	79
Figura 76. E/P de proyectos BESS y H ₂ actualmente operativos. [23], [EP]	81
Figura 77. Comparación relativa de prestaciones entre tecnologías BESS y P2P. [29], [49], [54], [57], [EP].....	81
Figura 78. Mecanismos de degradación basados en envejecimiento de electrodos. [EP]	83
Figura 79. Mecanismos de degradación basados en transferencia de masa del catalizador. [EP]	84
Figura 80. Mecanismos de degradación basados en la disipación de carga transferida. [EP].....	84
Figura 81. Mecanismos de degradación basados en reacciones no deseadas. [EP].....	85
Figura 82. Mecanismos de degradación basados en reacciones no deseadas. [EP].....	86
Figura 83. Comparación de parámetros económicos entre tecnologías BESS y P2P. [58], [EP].....	87
Figura 84. Esquema para el cálculo del excedente. [EP].....	89
Figura 85. Horas y ciclos de carga, almacenamiento y descarga del ESS. [EP].....	91
Figura 86. Procedimiento para la selección de capacidades. [EP]	92
Figura 87. Desglose de costes iniciales BESS y P2P para 24h. [EP]	94
Figura 88. Desglose de costes iniciales BESS y P2P para 120h. [EP]	95
Figura 89. Desglose de costes iniciales BESS y P2P para 1752h. [EP].....	95
Figura 90. Procedimiento para el cálculo del VAN. [EP]	98

1 ANTECEDENTES

El nuevo sistema energético nace como respuesta al compromiso asumido por Europa en el Acuerdo de París de lograr una transición hacia la neutralidad climática antes del 2050 [1]. De esta manera, se han continuado integrando a nivel legislativo consideraciones clave para ir garantizando los objetivos en el plazo más corto posible y siguiendo una línea sostenible, entre ellas, hay que destacar que el sistema energético en cuestión pasará a estar alimentado fundamentalmente por recursos renovables [2], [3]. Concretamente, los objetivos fijados para 2030 proponen alcanzar una cuota de al menos un 32% de energía origen renovable para consumo final que resulta insuficiente viéndose elevadas al 38-40% [4], [5].

Sin embargo, el desarrollo de la política climática europea se ha visto eclipsado por la pandemia dándose prioridad a la gestión de la crisis sanitaria y a la recuperación económica. A pesar de haberse reforzado el marco legislativo, incrementando las metas originales de reducción de GEI al 55% respecto a los niveles de 1990 [6] con un futuro cambio de énfasis de la regulación del mercado del gas hacia la integración del H₂ verde [7], sigue sin resultar lo suficientemente ambicioso en comparación con la magnitud que posee el desafío climático [8]. Al mismo tiempo, también se van reforzando las divisiones entre los Estados miembros por intereses socioeconómicos, como la seguridad del suministro energético [9], el coste de la transición energética [10] o el potencial del movimiento verde del país en cuestión [11].

Por un lado, los bajos suministros de gas en Rusia por las reformas previas al mercado del gas dieron lugar a la renuncia en los contratos de compra a largo plazo [12]. Por otro lado, el aumento de las tensiones por la invasión a Ucrania, han ido planteando con mayor frecuencia cuestiones relacionadas con la disponibilidad y dependencia de suministros, ya que se han traducido en unos precios de la energía desorbitados [13], [14]. A la vista del desarrollo de una crisis energética, los altos precios del gas natural y de la electricidad pasaron a ocupar el primer lugar en la agenda de la UE, pero la Comisión recomendó medidas a nivel nacional y a corto plazo, como reducir el consumo de energía [15] o limitar los precios marginales para las tecnologías de generación de electricidad. A largo plazo, el Plan *REPowerEU* trata de eliminar las importaciones de combustibles fósiles de Rusia con el objetivo de diversificar las fuentes de energía, también eleva todavía más los objetivos de las directivas renovables en un 5% y los del uso del H₂ verde. En consecuencia, se solicita duplicar la generación de energía solar fotovoltaica para 2025 y cuadruplicarla para 2030 [16].

Se asocian dos problemas principales en el proceso de minimizar las emisiones de CO₂ abandonando a los combustibles fósiles y apostando por las energías renovables. En primer lugar, la tecnología no se encuentra lo suficientemente extendida como para lograr sustituir a los fósiles en todos sus usos, por ejemplo, en el sector de la aviación [17]. En segundo lugar, las fuentes renovables sólo generan energía cuando se dan las condiciones ambientales adecuadas impidiendo suplir totalmente las fluctuaciones de demanda. De esta forma, un país que decida abastecerse totalmente de renovables necesitará planificar previamente sus fuentes para cuando estas no lo garanticen. Una opción es apoyarse de fuentes de respaldo, como las centrales nucleares y el gas natural que conllevan menos emisiones que el carbón. Otra opción es pensar en almacenar la energía en períodos de baja demanda y venderla a precios altos en períodos de alta demanda [18].

Aparecen tres incompatibilidades en el nuevo modelo energético: que sea un sistema eléctrico 100% renovable, que sea barato y que sea fiable y estable. Normalmente, siempre se deja un factor atrás. Si se desea barato y renovable no tendrá suficiente potencia instalada durante todos los momentos del año, si se desea renovable y fiable-estable los costes puede llegar a limitar la tecnología; y si se desea barato y fiable-estable no será renovable. Este estudio se centra en el análisis de dos tecnologías de almacenamiento (baterías y H₂) con el objetivo de comparar dichas características y sacar conclusiones útiles para aplicarlas a instalaciones fotovoltaicas dentro del ámbito doméstico – industrial.

2 OBJETIVOS Y ALCANCE

El siguiente proyecto tiene como objetivo tratar de orientar al lector a la hora de decidir entre almacenar energía fotovoltaica con sistemas de baterías o empleando hidrógeno como vector energético. Para ello, se muestran sus diferencias técnicas y económicas teniendo en cuenta los efectos sobre el rendimiento y durabilidad de las condiciones fluctuantes que puedan experimentar.

El siguiente documento detalla un análisis comparativo de varias estrategias de almacenamiento de energía generada por instalaciones fotovoltaicas a nivel doméstico – industrial, cuyo alcance se resume a continuación:

- En primer lugar, una justificación de porque es necesario el almacenamiento de energía renovable, en particular, de energía solar fotovoltaica para hacer frente a la intermitencia de los recursos, al incremento de la demanda eléctrica y al despliegue de las tecnologías de generación y almacenamiento a nivel mundial. Seguidamente, una visión global de los sistemas de almacenamiento de energía con el fin de detectar las características principales que enfrentan los sistemas de baterías y de hidrógeno, indicando a nivel general el amplio espectro de clasificaciones y tecnologías existentes, los parámetros de evaluación técnicos y económicos, concluyendo la introducción con un análisis DAFO.
- En segundo lugar, una descripción de las tecnologías seleccionadas para comparaciones posteriores, entre ellas, baterías de ácido – plomo, ion litio y flujo redox vanadio frente a sistemas power-to-power de hidrógeno con membrana de intercambio iónico. Se ofrecen detalles generales tanto del funcionamiento a nivel de sistema y de celda como de los periféricos de la instalación y materiales de los componentes. Se presta especial atención a los siguientes aspectos relacionados con la degradación de estos sistemas:
 - o Condiciones de operación irregulares, como los perfiles de radiación, la demanda de carga y la temperatura ambiente; y condiciones de diseño insuficientes, como el tamaño de fotovoltaica – sistema de almacenamiento o la estrategia de control.
 - o Factores de estrés afectados, como las tasas de carga – descarga, el tiempo entre cargas completas, los ciclos parciales o la temperatura de operación.
 - o Mecanismos de degradación agrupándolos por pérdidas de material activo, corrosión de electrodos, degradación de electrolito y reacciones secundarias.
 - o Parámetros de rendimiento afectados a lo largo de su desempeño, como la vida útil, eficiencia y capacidad.
- En tercer lugar, una comparativa desde el punto de vista técnico dónde se exponen las principales diferencias en cuanto al estado de los proyectos a nivel mundial y su potencial en distintas aplicaciones, una revisión de valores relativos de prestaciones como densidad de energía – potencia, eficiencia o vida útil; y un análisis del efecto de las condiciones intermitentes.
- En último lugar, una comparativa desde el punto de vista económico centrada en los costes iniciales, costes de operación y mantenimiento y costes por la venta del kWh almacenado; concluyendo con un análisis de la viabilidad económica de las dos tecnologías más competentes entre sí para dos capacidades y tres períodos de almacenamiento.

3 INTRODUCCIÓN

3.1. NECESIDAD DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA RENOVABLE

Como se ha mencionado anteriormente, se pretende reemplazar el sistema energético tradicional de carácter centralizado y basado en centrales gestionables, por uno distribuido y flexible que funcione a partir de fuentes de energías renovables. Este cambio de visión implica tener en consideración el carácter imperceptible e intermitente de dichas fuentes de energía para lograr su integración de forma efectiva [19], [20].

En primer lugar, porque se genera la energía en función de la disponibilidad del recurso, por ejemplo, en el caso de la energía solar, una tormenta de verano que perjudique la suciedad de la superficie y empeore su rendimiento [19]. En segundo lugar, porque la generación de energía no tiene en cuenta la demanda total que pretende suplir, por ejemplo, es común el *curtailment* eólico cuando la oferta supera la demanda, es decir, el tiempo durante el cual el aerogenerador se queda indisponible a pesar de registrar vientos favorables, debido a que la red eléctrica podría limitar al parque eólico a verter un porcentaje de la electricidad generada en total, ya sea porque la red estuviese congestionada o no tenga la capacidad suficiente para absorberla [20].

Por tanto, a la hora de dotar de flexibilidad a un sistema de generación de energía renovable es necesario gestionar continuamente el déficit de energía demandada o el exceso respecto a la demanda. Los picos de la demanda eléctrica están influenciados tanto por las variaciones anuales de la demanda de servicios finales, por ejemplo, calefacción y refrigeración, como por las variaciones diarias correspondientes a patrones de actividades, como indica la Agencia Internacional de la Energía (IEA) en su informe del 2021 [21]. La Figura 1, pone de manifiesto la variación en la demanda diaria eléctrica en 2020, 2030 y 2050 comparando la UE con La India, dónde el rango de variaciones se basa en la diferencia entre la demanda mínima y máxima horaria para cada día del año.

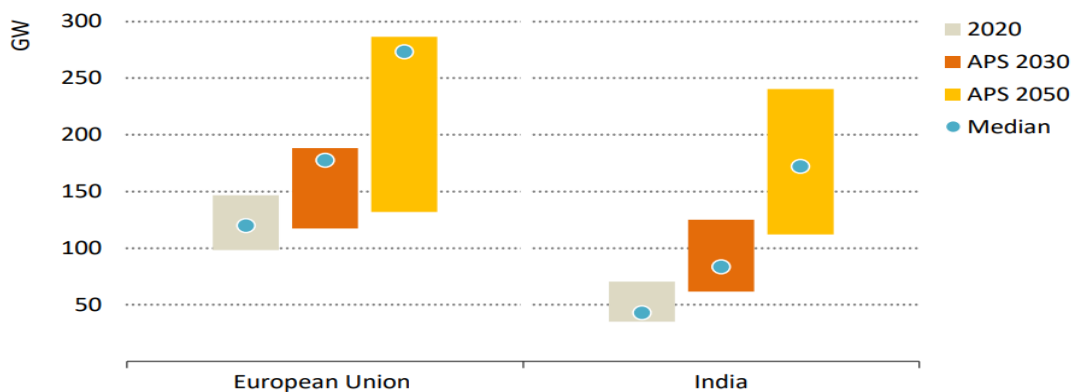


Figura 1. Evolución de la variación de la demanda en 2020, 2030, 2050 [21].

En 2020, la demanda diaria de la Unión Europea variaba en unos 120GW, se prevé que esta cifra aumente en unos 50GW para 2030 y en unos 100GW para 2050. Tal aumento sucede por dos razones principales:

- o La llegada de los nuevos sistemas eléctricos, es decir, la electrificación del transporte por carretera, nuevas flotas de vehículos eléctricos, calefacción y refrigeración de edificios, procesos industriales y producción de H₂ electrolítico.
- o El impacto del clima, es decir, la preparación ante olas de frío y calor, incluyendo en este aspecto el rápido despliegue de bombas de calor y aires acondicionados, que implica mayor sensibilidad a la temperatura de la curva de demanda.

Normalmente, una de las formas de garantizar el equilibrio entre la oferta y la demanda eléctrica en todo momento es respondiendo a la demanda, es decir, tratar de cambiar los períodos rutinarios dónde se consume mayor o menor energía, por ejemplo, con tarifas valle. Otra opción es conectar grandes líneas de transmisión a sistemas ricos en energía, como hidroeléctricas, para gestionar la integración de eólica y solar.

Sin embargo, estas soluciones requieren de normativa aceptada socialmente y de infraestructura digital existente. En contraste, el almacenamiento energético juega un papel de vital importancia a la hora de evitar incertidumbres en el mercado eléctrico.

El funcionamiento de un sistema de almacenamiento de energía se da gracias a los procesos, de carga, absorbiendo la energía eléctrica de la red cuando los precios de la energía eléctrica son mínimos, y de descarga, vertiendo la energía a disposición del usuario cuando los precios de energía eléctrica son máximos. Por ello, su aplicación es atractiva para sistemas de generación renovables distribuidos, ya que se abarata este coste aparte de garantizar alimentación estable de energía [22].

La Figura 2 refleja mediante barras horizontales la evolución en la instalación de sistemas de almacenamiento de energía a nivel europeo registrados en la base de datos del Departamento de Energía de los EE. UU. (DOE) [23]. En la mayoría, se utiliza la tecnología de bombeo hidroeléctrico por su madurez y abundancia del recurso hidráulico, aunque se puede apreciar un menor incremento de esta a partir del 2016, principalmente, porque la transición hacia la descarbonización abre paso a:

- o Mayor implantación de sistemas distribuidos que implican cambios más frecuentes de la demanda a corto plazo, desde segundos hasta horas, ya que las hidroeléctricas dan mayor flexibilidad a periodos de mayor duración.
- o Nuevos métodos de almacenamiento con mayor inversión de coste capital, siendo los más frecuentes: almacenamiento con baterías de litio, con aire comprimido o con calor sensible.

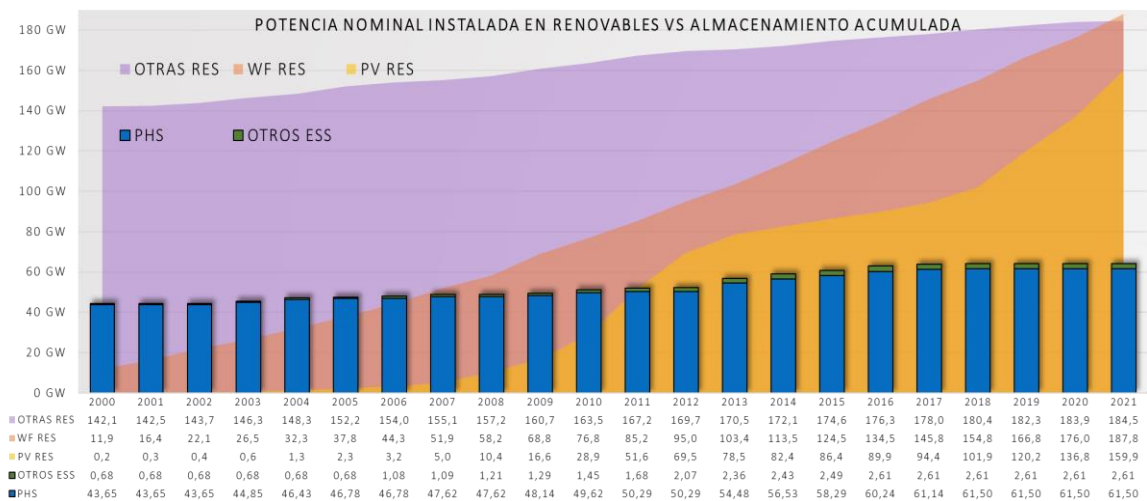


Figura 2. Evolución acumulada de la potencia instalada en renovables y en almacenamiento [23], [24].

La capacidad de almacenamiento de la figura anterior también puede compararse a la de potencia instalada en renovables a partir del 2000 según la base de datos de IRENA (Agencia Internacional de las Energías Renovables) [24]. Como puede observarse en las áreas graficadas, el despliegue de instalaciones fotovoltaicas en los últimos 3 años se está potenciando frente a otras instalaciones renovables como las hidroeléctricas o los biocombustibles. Sabiendo que esta tecnología también incluye intermitencias inherentes, tanto a lo largo del día como en las distintas estaciones, tener implementados sistemas de almacenamiento resulta la opción más prometedora dentro del resto de instalaciones de generación renovable.

Otra de las ventajas del almacenamiento energético, es que puede llevarse a cabo por varios métodos, ya que es posible emplear distintos vectores energéticos, como la electricidad, hidrógeno, aire comprimido, etc. Esta propiedad abre dos puertas, por un lado, impulsa su desarrollo para ofrecer mejor eficiencia y operatividad al menor coste, y por otro, favorece la producción de hidrógeno verde, es decir, vía electrólisis alimentada con agua y fuentes de energía renovable [25]. La finalidad principal de utilizar sistemas de almacenamiento de energía basados en el hidrógeno es garantizar los objetivos climáticos de cara al futuro, sin embargo, la diferencia fundamental con las otras tecnologías de almacenamiento es que está empezando a desarrollarse actualmente con la entrada de la “Era del Hidrógeno”, lo que los hace menos competitivos frente a otros métodos de almacenamiento, como las baterías, por costes de inversión. [26]

3.2. TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

El despliegue de los ESS (*Energy Storage Systems*) comenzó en el siglo XIX y han recorrido un largo camino para llegar al punto donde se encuentran actualmente, además, se prevé que la demanda de estos sistemas se triplique para 2030 según *J. Mitali* [27]. Debido al amplio desarrollo de estos sistemas, las tecnologías de almacenamiento pueden clasificarse de diversas formas, entre las cuales, la clasificación física es la que se estudiará más en profundidad en el siguiente apartado.

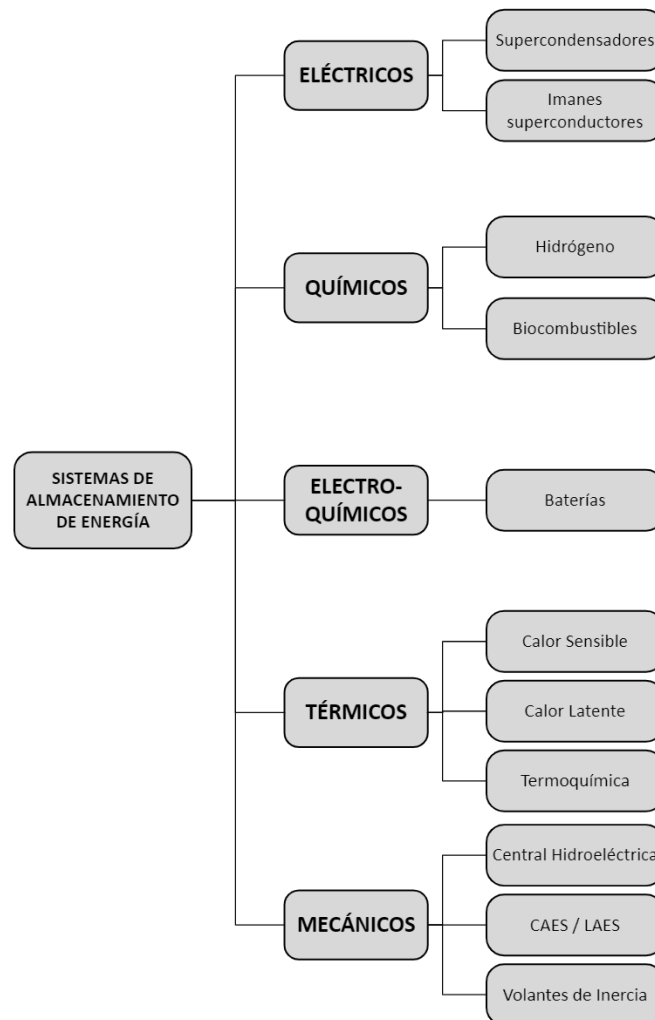


Figura 3. Clasificación física de los sistemas de almacenamiento. [EP]

Dependiendo de su aplicación, pueden clasificarse según la capacidad de potencia o de energía que puedan almacenar, hasta 5000MW – 8000MWh en caso de centrales hidroeléctricas [28]. Temporalmente, si el criterio analizado es la duración en la que estos sistemas permanecen en funcionamiento, de esta forma, se distingue el almacenamiento a corto plazo (desde segundos a días) o a largo plazo (desde semanas hasta años). En términos económicos, se pueden agrupar en cuanto a costes de capital, únicamente asociados a la construcción y puesta en marcha; y en cuanto a costes de funcionamiento, como la compra de electricidad o combustible, personal o mantenimiento, piezas de repuesto, seguros, etc. Dependiendo de su diseño e instalación, pueden ser sistemas centralizados, a gran escala y fijos para almacenar energía dónde se genere y utilice; o descentralizados, modulares y distribuidos pudiendo colocarse en lugares concretos durante períodos cortos o largos. [29]

3.2.1. Clasificación física de sistemas de almacenamiento

Con el objetivo de determinar ampliamente el espectro de las tecnologías existentes de almacenamiento energético, comúnmente, se recurre su clasificación según la forma de energía que almacenan [30].

• Electrical Energy Storage Systems (EES)

En primer lugar, es posible almacenar directamente la energía eléctrica en campos electrostáticos o magnéticos sin necesidad de llevar a cabo ninguna conversión de energía. Son métodos que permanecen en un plano secundario de aplicación, ya que principalmente, tratan de solventar problemas de almacenamiento de altas potencias en breves períodos de tiempo, como en centrales nucleares, recuperación de energía de frenado de trenes y autobuses eléctricos. [31]

Por un lado, se emplean los supercondensadores de carbono, capaces de acumular electricidad gracias a la generación de atracción electrostática entre las cargas de sus dos capas, la de superficie del carbono y los iones de un líquido electrolito, por ello, también se conocen como supercondensadores de doble capa. Se trata de componentes electrónicos pasivos que pueden cargarse y descargarse en cuestión de segundos, suministrar altas densidades de potencia (>10 kWh/kg) con una vida útil casi ilimitada (<1 000 000 ciclos), siendo los adecuados para aplicaciones dónde se requiera mucha energía durante poco tiempo. Además de garantizar calidad a la red eléctrica, se utilizan para elevar la vida útil de las baterías durante cargas transitorias, para amortiguar variaciones de demanda eléctrica, para suministrar energía de forma ininterrumpida en cargas críticas o para almacenar energía para microrredes y vehículos eléctricos. Entre sus limitaciones, se encuentra la baja densidad de energía (5-10 W/kg), por lo que las investigaciones se centran en incrementar la capacitancia modificando los materiales del electrodo de carbono (mayor área de superficie, distribución y tamaño de poros), lo que requiere costes adicionales. [32], [33]

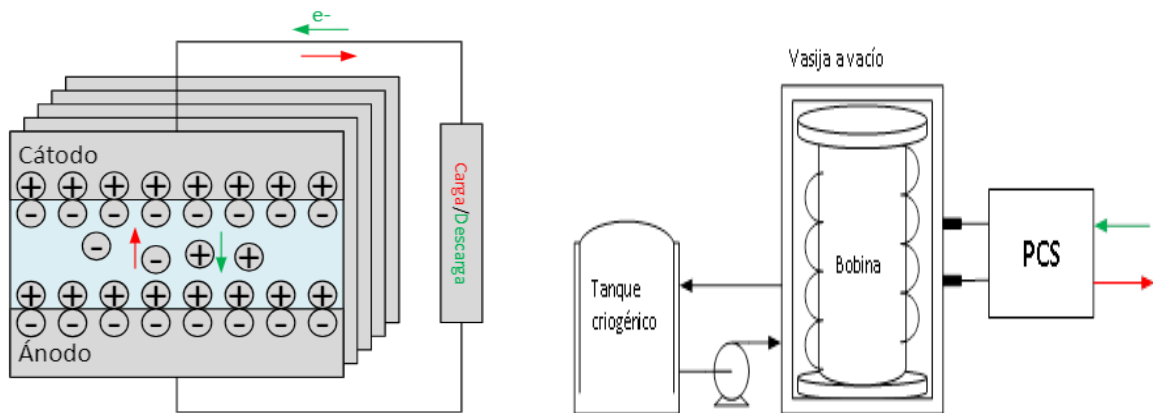


Figura 4. Representación supercondensador de carbono (izq. [33]) e imán superconductor (der. [34]) [EP]

Por otro lado, mediante imanes superconductores es posible almacenar la energía en campos magnéticos, creados por la acción de la electricidad que alimenta a bobinas compuestas de materiales superconductores; y después, variando el campo magnético con un regulador de corriente, se genera un cambio de tensión que permite entregar la electricidad. Para conseguir un funcionamiento eficaz del dispositivo, es necesario instalar un sistema criogénico para mantener la temperatura del superconductor por debajo de su valor crítico. Lo que encarece el sistema a costa de garantizar las mínimas pérdidas eléctricas por la resistencia despreciable de los materiales [35]. La combinación con baterías puede alcanzar densidades de energía y potencias elevadas, capacidades de carga y descarga completas sin restricciones en cuanto a su vida útil cíclica [36].

• **Chemical Energy Storage Systems (CESS)**

Se basan en la conversión de energía eléctrica en energía química, la cual, es almacenada en los enlaces de las moléculas hasta cuando sea necesaria. Después se libera, mediante reacciones químicas, y se utiliza, bien para generación eléctrica con turbinas o pilas de combustible, o bien para formar otros compuestos destinados a otros usos o procesos industriales [30]. Cabe destacar que la combinación de distintos vectores energéticos establece conexiones transversales entre el sector eléctrico, petroquímico, de transporte y calefacción, lo que lleva a la denominación de tecnologías P2X (*Power to X*), a aquellas que convierten la electricidad de origen renovable en otros portadores de energía “X”, como calor (*Power to Heat*) y compuestos sintéticos (*Power to Gas/Liquid*) [37].

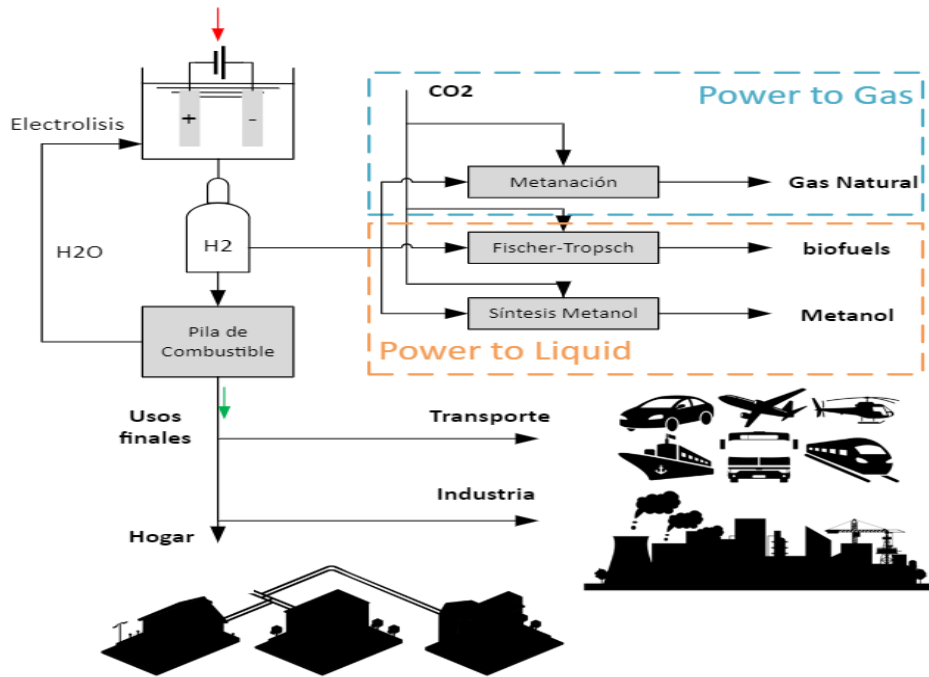


Figura 5. Rutas del Hidrógeno. [38], [EP]

Como se esquematiza en la Figura 5, P2H (*Power to Hydrogen*) es el eje central que mueve el desarrollo del concepto P2X por varias razones principales que giran en torno al hidrógeno [39]:

- Puede producirse vía renovable mediante electrólisis, y al ser el agua la única materia prima requerida, ofrece una buena flexibilidad desde el punto de vista geográfico.
- Es posible su almacenamiento de distintas formas y tiene un amplio abanico de usos finales, como en transporte con pilas de combustible, en industria como materia prima de refinerías o metalúrgicas, o en energía para procesos de calor a media y alta temperatura.
- También ofrece varias rutas posteriores para su procesamiento, entre las que destacan:
 - o La producción de combustibles fácilmente transportables por su mayor densidad energética volumétrica, por ejemplo, metanol o el amoníaco. El metanol puede producirse vía catalítica a partir de gas de síntesis (mezcla de H₂-CO₂-CO) y para sintetizar amoníaco, previamente es necesario separar el nitrógeno del oxígeno, después, ambos pueden ser utilizados nuevamente para alimentar pilas de combustible DMFC o SOFC, o ser descompuestos para generar nuevamente hidrógeno y energía.
 - o Mediante metanación, la producción de gas natural sintético vía CO₂ o biomasa. A partir de un proceso de digestión anaerobia, el metano generado puede ser utilizado para almacenamiento en tanques presurizados o alimentar directamente la red de gas.
 - o Mediante *Fischer-Tropsch*, la producción de combustibles sintéticos con propiedades similares a los fósiles pero neutros en carbono, como el dimetiléter, diésel o queroseno, lo que facilita el transporte y almacenamiento energético a gran escala y a largo plazo por realizarse de forma similar [40].

• Electrochemical Energy Storage Systems (EcESS)

Aunque estos sistemas podrían concebirse dentro de los dos grupos vistos anteriormente, poseen características distintivas que lleva a estudiarlos aparte, además, tratan de ofrecer una alternativa a las desventajas de los elevados costes [29]. Debido a la gran diversidad y madurez tecnológica de las baterías, son las preferidas en aplicaciones de almacenamiento de energía entre medio y corto plazo, es decir, con cargas y descargas frecuentes, como las de plomo-ácido en la industria del automóvil. A su vez, están emergiendo tecnologías más competitivas como las baterías de litio, por poseer la mayor densidad energética, baja autodescarga, ligereza, flexibilidad y bajo mantenimiento. Sin embargo, su cadena de valor es compleja y requiere la colaboración de los suministradores de la materia prima, materiales críticos y fabricantes de celdas, además, requieren un control de la temperatura que en algunas ubicaciones implicaría instalar un sistema de refrigeración [41], [36].

Por un lado, se utilizan las baterías clásicas, comúnmente de plomo-ácido, níquel, litio o sodio. En general, están compuestas de celdas que almacenan energía química mediante procesos de oxidación y reducción, es decir, reacciones químicas capaces de crear un flujo de electrones, el cual será dirigido a un circuito externo, cuando sea necesario, gracias a un material electrolítico. Cuando la batería debe suministrar energía, la parte del electrolito próxima a uno de los electrodos provoca que se oxide y libere electrones. Mientras tanto, los iones próximos al otro electrodo lo reducen y hace que acepte los electrones, completando el proceso de descarga. [42]

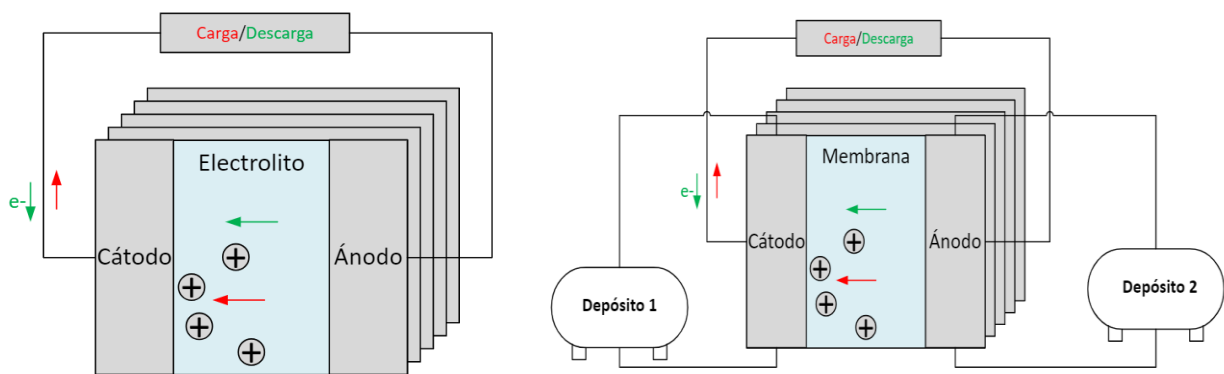


Figura 6. Batería convencional (izq.) y baterías flujo redox (der.) [33], [EP]

Por otro lado, existen las baterías de flujo, las cuales combinan características de las baterías convencionales y las pilas de combustible. La diferencia principal en cuanto a diseño de la celda es que consiguen separar su energía y potencia nominales. En cuanto a funcionamiento, los electrolitos se hallan en dos tanques separados, uno positivo y otro negativo, y sus iones son bombeados hacia la semicelda del electrodo correspondiente, dichas semiceldas están separadas por una membrana de intercambio iónico, y en su interior se transforman los electrolitos mediante reacciones redox. Una de las ventajas que tiene respecto a las baterías anteriores es que no requieren procesos de descomposición mecánica de sus materiales activos, lo que extiende tanto la vida útil como el rango de potencia y energía. Estas baterías suelen ser de cloruro de zinc, zinc-bromo, de vanadio, cloruro de hierro y polisulfuro-bromo, dichos materiales constituyen todavía una barrera para la tecnología de estas baterías aplicadas a redes eléctricas avanzadas. [42]

A la hora de promover la instalación de las distintas tecnologías de almacenamiento de energía para aplicaciones en el corto plazo, los sistemas electroquímicos conllevan costes más atractivos que los tradicionales sistemas hidráulicos de bombeo, sujetos a restricciones importantes como se verá más adelante. De esta forma, se complementan con los costes de los sistemas P2P para el almacenamiento a largo plazo, siendo la forma más barata capaz de procesar elevadas cantidades de energía durante períodos prolongados sin apenas pérdidas. [29]

• Thermal Energy Storage Systems (TESS)

En muchos ámbitos y aplicaciones es necesario el uso de energía térmica, como en instalaciones de frío y/o calor para usos industriales o climatización, o en suministros estacionarios de energía. Por ejemplo, cuando existen variaciones de eficiencia en los sistemas de refrigeración que se mantienen operando continuamente, al suponer elevados consumos eléctricos y las mayores pérdidas cuando no se garantiza la estabilidad en la red [43]. Los sistemas de almacenamiento de energía térmica tratan de solucionar estos problemas mediante la absorción o liberación de energía en forma de calor o frío. De modo que, si la energía almacenada se encuentra a una temperatura inferior a la ambiental, se denomina sistema de almacenamiento en frío [29].

Almacenar esta forma de energía incluye ventajas transversales, ya que contribuye a la mitigación de CO₂ y a la potenciación de la eficiencia de recursos renovables. En consecuencia, facilita la implementación de instalaciones de energía renovable a gran escala, aporta flexibilidad para la integración de procesos y gestiona estratégicamente los excedentes de energía industrial a usuarios externos [44]. Hay tres formas conocidas de almacenar energía térmica, y dependen de si el material dónde dicha energía se almacena sufre un proceso de transferencia de calor sensible, latente o termoquímico.

En almacenamiento de calor sensible, la cantidad de energía almacenada depende en gran medida del calor específico del medio seleccionado para calentarse o enfriarse, además, el aislamiento del recipiente es crucial. Para temperaturas bajas, de hasta 120 °C, se utiliza agua en tanques pequeños y aislados, por su gran capacidad calorífica, fácil disponibilidad y bajo coste. Para altas temperaturas, se utilizan sales fundidas por su relación entre capacidad de almacenamiento y coste [29], [36]. Estos sistemas son los más utilizados a escala residencial e industrial. En el ámbito residencial, es muy común el agua caliente sanitaria, la cual, integrada en sistemas de autoconsumo permiten aprovechar los excedentes de generación renovable. Otra técnica que se adapta al proceso de descarbonización de la climatización urbana es el aprovechamiento de acuíferos como recipientes para transferencia de energía. En invierno, se bombea agua del acuífero para alimentar a una bomba de calor, el agua fría resultante se inyecta en un foco frío lejano. En verano, se bombea del foco frío y el agua caliente resultante se envía a otro acuífero para crear un foco caliente para el próximo invierno.

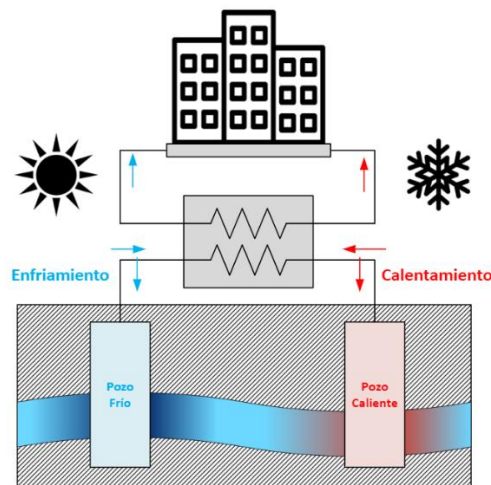


Figura 7. Acuífer Thermal Energy Storage. [45], [EP]

Por otro lado, también es posible almacenar el calor latente gracias a materiales que transfieren la energía resultante de su cambio de fase. Al producirse la transformación física a temperatura constante, la selección de materiales se realiza según el rango de temperaturas requerido: sales acuosas o hielo a temperaturas menores de 0 °C, ácidos grasos, hidratos de sal o alcoholes entre 90-200 °C, y metales y carbonatos a partir de los 400 °C [36].

Por último, durante el almacenamiento termoquímico la energía, en forma de calor, se libera cuando se rompen los enlaces de ciertas moléculas, y se conserva en los nuevos compuestos formados mientras se mantengan en ciertas condiciones. La ventaja es que la energía no se pierde en el ambiente ni se transforma, adecuándose al largo plazo o suministro estacionario. Sin embargo, no es una alternativa madura a gran escala en el mercado [46].

• Mechanical Energy Storage Systems (MESS)

Los métodos de almacenamiento mecánicos pueden convertir la energía eléctrica en varias formas de energía que permiten un almacenamiento más simple, pues aprovechan las diferencias en la posición (potencial), la velocidad (cinética) o el estado termodinámico (presión) de los medios gaseosos, líquidos o sólidos empleados. [47]

Previamente, cabe destacar las centrales hidráulicas de bombeo, utilizadas a gran escala durante más de 100 años por su eficiencia y flexibilidad. Estas instalaciones utilizan la energía potencial almacenada en un depósito de agua a cierta altura. De forma que, cuando el sistema se descarga, se destina el agua a un recipiente inferior, liberando energía potencial para producción de electricidad. De forma inversa, al cargarse con excedentes de electricidad, el agua se bombea de vuelta hasta el primer recipiente. A nivel mundial, esta tecnología constituye un 97% de la capacidad total instalada de almacenamiento, en el mismo rango que a nivel europeo, como se ha visto en el apartado anterior. [48], [36]

A pesar de su uso eficaz a largo plazo, con eficiencias del 78-82%, vida útil de 80-100 años y más de 50 000 ciclos, conserva importantes requisitos para su emplazamiento [48]. Por un lado, la construcción de nuevos embalses y presas supone elevados impactos ambientales, en consecuencia, se prioriza el reaprovechamiento o la extensión de dichas centrales, estando en algunos países agotado el potencial de la tecnología. Por otro lado, requiere ubicaciones muy específicas en cuanto a adecuación del terreno, diferencia de elevación entre embalses y disponibilidad de agua. [29]

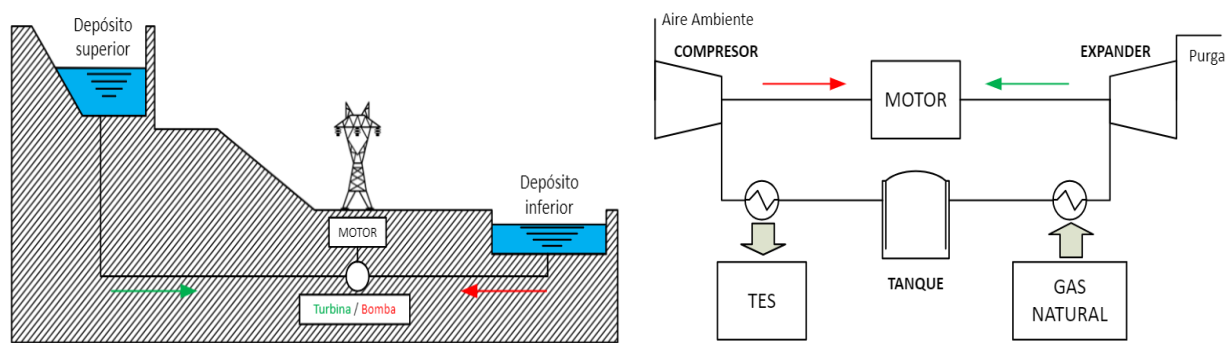


Figura 8. Funcionamiento PSH (izq.) y CAES (der.) [48], [49]

En segundo lugar, otro sistema apto para almacenamiento a gran escala es el CAES (*Compressed Air Energy Storage*). Se basa en el aprovechamiento de la elevada presión del aire confinado en un gran volumen, que posteriormente se expande al ser conducido hacia turbinas cuando sea necesario. La expansión puede realizarse de forma adiabática, isoterma o con transferencia del calor con posibilidad de almacenamiento térmico [29]. En general, se requieren depósitos aptos que llevan a elevados costes de inversión, siendo viable económicamente solo en localizaciones naturales especiales como acuíferos, minas o cavernas de sal. [50]

De las tecnologías anteriores surge el inconveniente de los requerimientos por espacio de instalación, los sistemas LAES (*Liquid Air Energy Storage*) tratan de dar solución al ser capaces de utilizar aire líquido en volúmenes de almacenamiento más pequeños almacenando cantidades de energía similares. El almacenamiento se consigue gracias al enfriamiento del aire hasta condiciones que permitan su licuefacción, de modo que es necesario el aporte de energía a un sistema de compresión con enfriadores intermedios. Cuando haya que suministrar electricidad, se bombea el aire hasta un regasificador y luego se expande, pudiéndose integrar a procesos de calor y frío industriales para conseguir mayores eficiencias que CAES. [50]

Por último, los sistemas basados en volantes de inercia permiten el almacenamiento de la energía eléctrica en forma de energía cinética. En el proceso de carga, se lleva a cabo la conversión de electricidad gracias una máquina eléctrica que provoca el giro de un rotor. Para evitar perder energía cinética por fricción durante el almacenamiento se acopla el rotor a cojinetes magnéticos que mantienen libremente el movimiento. La misma máquina eléctrica puede funcionar como generador para devolver la energía a la red hasta que el disco alcance su velocidad mínima de diseño [51]. Esta tecnología está experimentando una alta penetración en el mercado por su alta capacidad de respuesta dinámica, alto número de ciclos y facilidad de instalación.

3.2.2. Propiedades relevantes en la evaluación de sistemas de almacenamiento

El siguiente apartado tiene como objetivo definir los parámetros relacionados con la evaluación de costes y rendimientos de las tecnologías de almacenamiento de energía, útiles para realizar una comparativa posteriormente. Los sistemas de almacenamiento pueden compararse por sus características técnicas, áreas de aplicación, mercados, lugares de instalación o plazos de funcionamiento. [29]

○ **Parámetros técnicos:** en relación con el rendimiento del sistema de almacenamiento:

1|Energía y potencia

Son las características predominantes a la hora de definir las aplicaciones de los sistemas de almacenamiento. La capacidad de potencia (MW) hace referencia a la potencia nominal, es decir, la máxima potencia que puede cargar y descargar el sistema, mientras que, la capacidad de energía (MWh) cuantifica máxima la transferencia de energía que puede realizar el sistema a lo largo del tiempo.

A partir de esta distinción, es posible comparar varias técnicas de almacenamiento si se relacionan ambos parámetros, por ejemplo, con el tamaño del sistema, que dependerá directamente del coste de inversión. De este modo, para una cantidad fija de potencia o energía, cuanto mayor sea la densidad, volumétrica o gravimétrica, menor será el tamaño del sistema y su coste de inversión. Altas densidades de energía no implican necesariamente altas densidades de potencia como puede observarse en la Figura 9, que resume distintos valores de diversas fuentes de densidades de energía y potencia gravimétricas según las tecnologías.

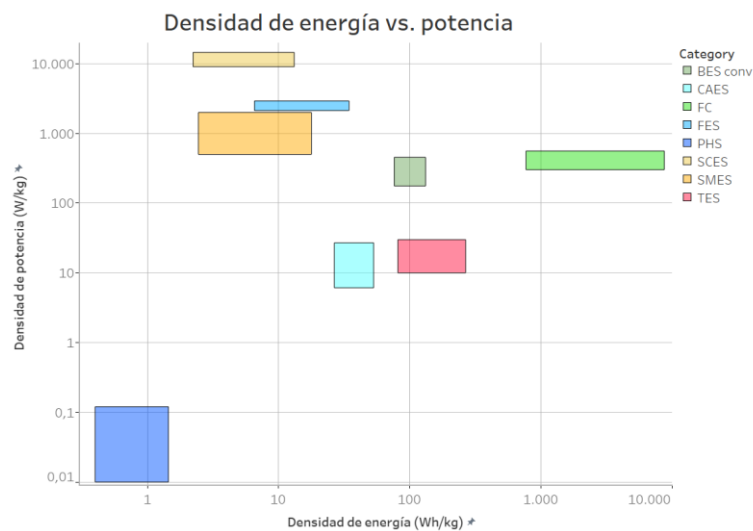


Figura 9. Comparación densidad de potencia y energía gravimétricas [EP], [29], [49], [52].

- Las densidades de energía más bajas (<30 kWh/kg) corresponden a los sistemas de almacenamiento eléctrico y mecánico, sin embargo, sus densidades de potencia son las mayores, por los supercondensadores y volantes de inercia. Por lo que los hace adecuados para abastecer capacidades de potencia a escala de red, y no para capacidades de energía ya que implican el uso de emplazamientos grandes, como en el caso de las centrales hidráulicas de bombeo. [53]
- Los sistemas de aire comprimido, baterías y el almacenamiento térmico tienen valores densidades de potencia y energía intermedios. Por lo que, para una duración de almacenamiento entre el corto y largo plazo, los sistemas térmicos destacan por acumular energía con las menores pérdidas posibles, mientras que, los sistemas de baterías por suministrar potencia de forma escalable. [54]
- El almacenamiento vía química también combina valores de energía todavía más elevados por los combustibles alternativos, aunque como se analizará, se encuentran más limitados en cuanto a eficiencia y pérdidas. Este hecho hace que sea una tecnología todavía en vías de desarrollo, pero útil para almacenar grandes cantidades de potencia y energía en espacios compactos y pequeños. [33]

2 | Eficiencia de ida y vuelta

Generalmente, es la relación entre el beneficio y coste, es decir, cuánta cantidad y durante cuánto tiempo es capaz de mantener o desplazar el sistema la energía a descargar, frente a la energía que requiere para su carga. Al estar compuestos por tres etapas, puede obtenerse la eficiencia de ida y vuelta mediante el producto entre el nivel de eficiencia en la carga, en el almacenamiento y en la descarga. De modo que también puede definirse la eficiencia simplemente como la relación entre la energía total producida y la aportada al sistema.

Este parámetro varía mucho según las distintas tecnologías, aunque generalmente, la mayoría de las técnicas comercializadas tienen eficiencias superiores al 60%, estas serían las centrales hidráulicas, los volantes de inercia, las baterías, supercondensadores e imanes superconductores. En contraste, se encuentran eficiencias inferiores al 60% en aquellas tecnologías con menor nivel de investigación y desarrollo, como en los sistemas de aire comprimido, de energía térmica y pilas de combustible. [28]

El grado de madurez de las tecnologías de almacenamiento también desempeña un papel importante a la hora de seleccionar la aplicación correspondiente, ya que es consecuencia del grado de comercialización, junto al riesgo técnico y beneficios económicos de la tecnología. Para ello, suelen definirse distintos niveles, bien de fabricación, MRL (*Manufacturing Readiness Levels*), o bien de desarrollo, TRL (*Technology Readiness Levels*) con valores entre 1 (problemas básicos de fabricación, principio básico observado) – 10,9 (producción eficiente, sistema utilizado con éxito), respectivamente, como los mostrados en la Figura 9. [28], [55]

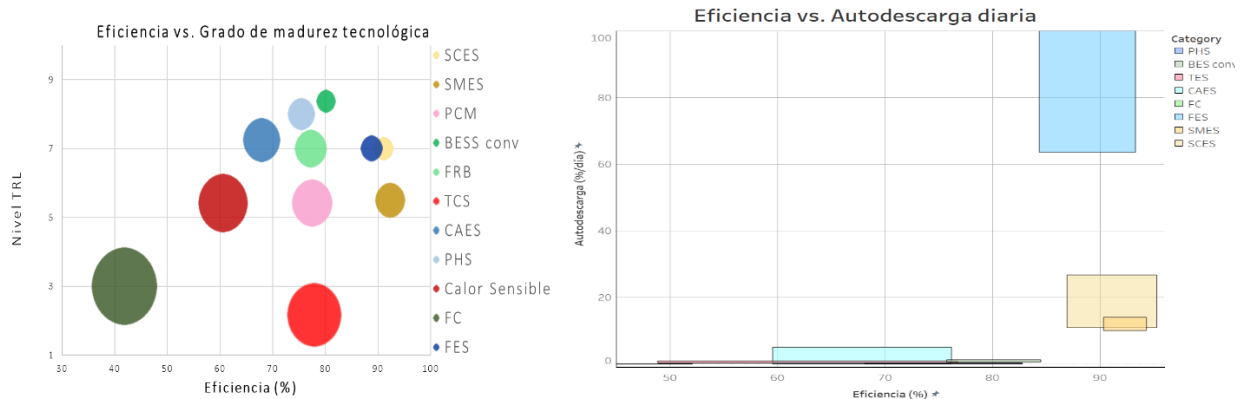


Figura 10. Comparación eficiencia vs. nivel TRL (izq.) y eficiencia vs. % autodescarga (der.) [EP], [29], [49], [52].

La eficiencia está directamente relacionada con las posibles pérdidas asociadas a cada etapa del proceso de almacenamiento, es decir, durante la carga y descarga, y durante el tiempo entre cargas y descargas. Estas últimas, se conocen como pérdidas por autodescarga y están relacionadas con la disipación de energía, ya sea de forma electroquímica, en forma de transferencia de calor o mediante fugas de aire [28].

- Conforme a las figuras, las técnicas almacenamiento eléctrico, como SMES o SC, y los volantes de inercia poseen las eficiencias más elevadas (85-95%), sin embargo, son los más limitados en cuanto a pérdidas por autodescarga (10-100%) frenando así su comercialización y desarrollo. Dichas pérdidas se originan por corrientes parásitas que implican que sólo puedan conservar la energía desde horas a minutos, siendo aplicables sólo para suministrar potencia a corto plazo. [28], [53], [54]
- Algunas baterías, como ion litio, alcanzan eficiencias ligeramente menores. Le siguen los sistemas termoquímicos, de calor latente, el resto de las baterías, PSH y CAES. Los mercados con tecnologías más maduras, como centrales hidráulicas y baterías de ácido plomo, se mantienen obsoletos por los requerimientos elevados y corta vida útil, respectivamente, esto abre puertas a los sistemas CAES y RFB, los cuales, se están empezando a comercializar. Tanto PSH como TES implican las mínimas pérdidas por autodescarga, lo que se traduce en algunos meses de retención de carga, mientras que las baterías y CAES conllevan mayores pérdidas que limitan su uso solo durante algunos días. [28]
- Los sistemas de calor sensible y de pilas de combustible tienen las peores eficiencias (55-80%) junto a un estado en proyectos de demostración. De esta forma, los TESS son preferibles para el corto y medio plazo, hasta 10 días, mientras que las FC pueden aplicarse adecuadamente desde el corto hasta el largo plazo. [53]

3 | Vida útil

La duración del funcionamiento del sistema de almacenamiento puede estar referida al tiempo total durante el cual se encuentra operativo el sistema, o también estar referida al número máximo de ciclos que puede realizar el sistema, es decir, el número de procesos completos de carga y descarga. De modo que la vida útil en el tiempo puede afectar en mayor medida al coste total de inversión, mientras que la vida útil cíclica a los costes de mantenimiento y sustitución. [28], [29]

A la hora de decidir la duración adecuada del sistema de almacenamiento, se analizan dos factores directos relacionados con la disipación de la energía. Por un lado, las posibles pérdidas por autodescarga comentadas anteriormente, y por otro, la velocidad con la que se degradan los componentes del sistema tanto en funcionamiento como en reposo. Además, en algunas tecnologías es importante la ubicación, ya que algunos materiales podrían ser sensibles a las condiciones del ambiente, como la temperatura de la sala en las baterías, concretamente, las de sodio que necesitan sobrecalentarse a temperaturas respetables [55]; la pérdida de resistencia térmica en los TESS por cambios en los intervalos de temperatura entre el medio y el entorno.

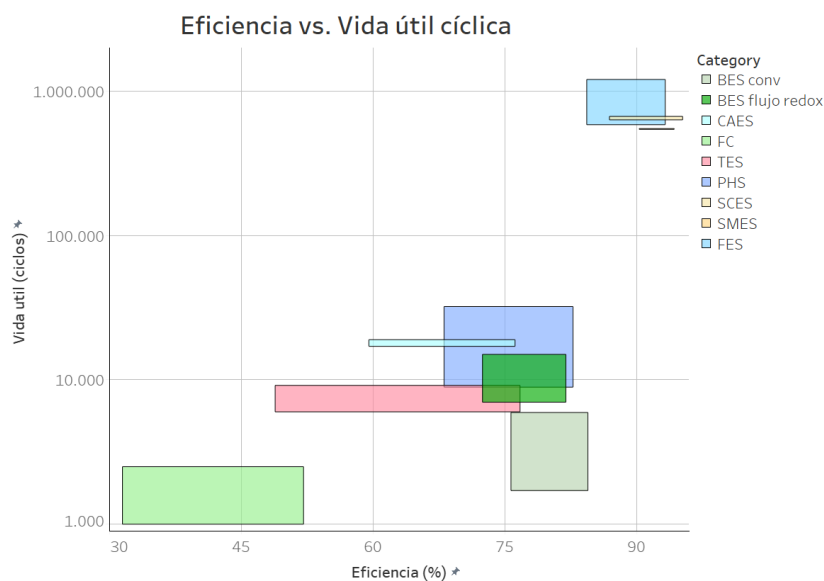


Figura 11. Comparación eficiencia vs vida útil [EP], [29], [49], [52].

Mayor número de ciclos también conlleva que interese la rapidez con la que descargan dichos ciclos, para ello, se aplican ESS rápidos, relativamente rápidos y lentos diferenciando entre sus tiempos de respuesta, es decir, lo que tarda en cambiar su nivel de salida desde el reposo hasta la potencia nominal [29], [54]. A partir de la Figura 11, pueden hacerse comentarios útiles respecto a la vida útil de estas instalaciones:

- Los FES, SC y SMES permiten un número de ciclos muy elevado (> 20 000), pudiéndose usar de forma casi ilimitada, y, por su alta velocidad de respuesta (varios ciclos por segundo) en servicios de calidad de potencia a la hora de proporcionar energía de forma ininterrumpida. La desventaja es que su carga y descarga frecuente aumentan las actividades por operación y mantenimiento y los costes asociados. [28], [53], [56]
- Generalmente, el resto de los sistemas de almacenamiento mecánico, como centrales de bombeo y de aire comprimido, tienen vidas útiles entre 25 – 50 años, principalmente, debido a la gran durabilidad de sus componentes mecánicos [33], [53]. Por otro lado, los tiempos en los que logra devolver la carga son del orden de minutos, por lo que, son útiles a la hora de plantear una reserva de energía a largo plazo [54].
- Las vidas útiles más cortas corresponden a los sistemas térmicos, baterías y pilas de combustible, debido a que sus elementos y electrolitos son más sensibles a los efectos de los factores de estrés durante el tiempo de uso [54]. Tales pueden ser desde excesivos calentamientos/enfriamientos hasta estados de carga/descarga no deseados por factores como las condiciones del ambiente, tasas de carga/descarga, ciclos parciales y tiempos entre carga/descarga [55]. Generalmente, los sistemas de baterías responden más rápido que las pilas de combustible, con rangos entre milisegundos hasta pocos segundos, respectivamente [54].

o **Parámetros económicos:** en relación con los costes del sistema de almacenamiento:

1 | Coste de inversión (CAPEX)

Incluye tanto los costes de construcción como los de puesta en marcha del sistema de almacenamiento, y pueden basarse tanto en la capacidad (€/kWh) como en la potencia (€/kW) instaladas. Principalmente, dependen de factores como el tiempo de construcción, el emplazamiento y el tamaño del sistema, sus aplicaciones previstas y el grado de investigación y desarrollo.

Dentro de los costes de construcción se encuentran, con mayor magnitud, los costes de adquisición de la unidad de almacenamiento, los cuales varían bastante según la tecnología, ya que se tendría en cuenta la compra de vías de agua, depósitos, bombas y generadores en PSH; de cavernas, compresores y generadores en CAES; electrodos, electrolitos y separadores en almacenamiento electroquímico; etc. Con menor magnitud, los costes del sistema de conversión de potencia, que incluyen al inversor y sus controles, y los costes derivados de la instalación, como el diseño del emplazamiento, de adquisición/transporte de equipos y de mano de obra/piezas necesarias. [29], [55]

Respecto a costes de inversión, para la selección del ESS adecuado en las aplicaciones de frecuente suministro de potencia o almacenamiento de energía a largo plazo, también se utiliza el coste por ciclo, es decir, el coste por unidad de energía entre la duración del ciclo. De esta forma, se presenta la Figura 12 la variedad de las tecnologías:

- Por un lado, los CAPEX de energía con menor rango corresponden a sistemas térmicos y mecánicos (5 – 60 €/kWh) como las centrales de bombeo y de aire comprimido [57]. A pesar de encontrarse todavía en fase de demostración, el almacenamiento de aire líquido es una opción prometedora desde el punto de vista económico ya que incorpora componentes mecánicos similares a los existentes en la cadena de valor.
- Los costes de las baterías se encuentran ligeramente por encima de PSH, aunque cada vez están reduciendo más diferencias debido a que la baja demanda de plomo – ácido da paso a otras opciones como las de litio o flujo redox [53]. Cabe destacar que por su corta respuesta son relativamente baratas para aplicaciones relacionadas con la calidad de red y regulación intermitente de tensión, sin embargo, no son adecuadas para la gestión de la energía por su corta duración de ciclos y estado de descarga. [49]
- De este modo, las pilas de combustible pueden llegar a competir con las baterías ya que engloban amplios rangos de potencia y energía. Al no considerarse una tecnología totalmente madura, conllevan los ciclos más caros (6000 – 20 000 €/kWh) ya que poseen breves duraciones de ciclos, siendo aptos para la aplicación a gran escala a diferencia de los anteriores. [57]
- Finalmente, los sistemas SMES, SC y FES ofrecen CAPEX de potencia bajos en comparación con los de energía, siendo los adecuados para el almacenamiento de alta potencia a corta duración. [57]

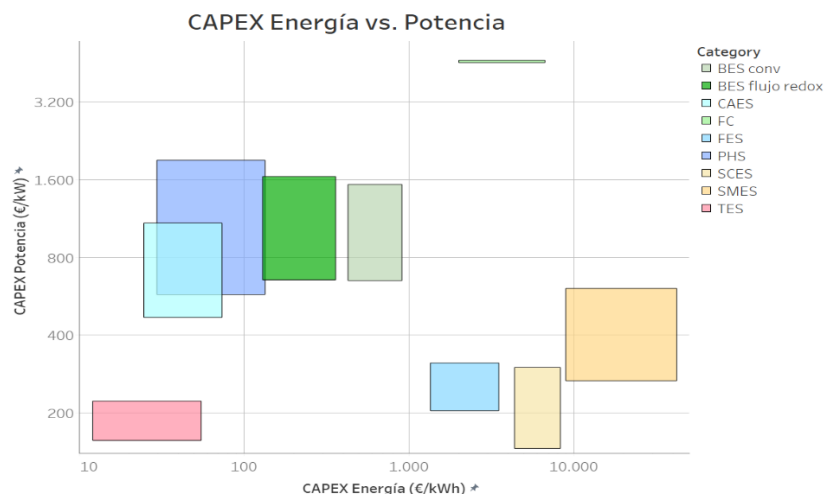


Figura 12. Comparación CAPEX energía vs. potencia [EP], [29], [49], [52].

2|Coste de explotación (OPEX)

Son los derivados del sistema de almacenamiento, normalmente dependen de la cantidad de energía convertida (€/kWh). Los costes fijos (€/kW·año) son independientes de la energía utilizada y se basan en la potencia nominal como los costes de personal, mantenimiento, seguros, etc. En contraste, los costes variables (€/kWh·año) fluctúan según la energía producida anualmente como la compra de electricidad o combustible, y costes relativos al balance del sistema de almacenamiento, como cableados, piezas de recambio y otros auxiliares. [29], [55]

En la literatura se encuentra que los sistemas basados en pilas de combustible poseen los mayores costes de operación (47 €/kWh) [29], posiblemente debido a las implicaciones de seguridad y materiales que conllevan la utilización de hidrógeno. En cuanto a los sistemas de almacenamiento mecánico, destacan los elevados costes fijos de PSH y CAES (10 – 40 €/kW·año) [55] por los requerimientos de espacio, a diferencia de los bajos costes FES (5 €/kW·año) [55] por las escasas intervenciones de mantenimiento.

Les siguen los sistemas basados en baterías, principalmente por operación y mantenimiento (6 – 16 €/kW·año). Las del tipo plomo-ácido pueden evitar los requisitos por mantenimiento al ser posible su automatización integrando una válvula reguladora. Las baterías flujo redox consumen más energía si se consideran las bombas que impulsan los líquidos electrolíticos, además, añaden tareas de mantenimiento adicionales al poseer depósitos. Las baterías de litio requieren un mantenimiento importante, normalmente cada 5-8 años, para lograr dilatar su vida útil hasta 10 años. En general, se prevé una reducción de los OPEX fijos de esta tecnología por O&M para el 2025. [55]

En cuanto a los costes variables, dependen ampliamente del número de arranques y paradas. Suelen considerarse insignificantes para la mayoría de las tecnologías (0,0003 €/kWh·año), menos en CAES, que por el combustible alimentado el coste resulta con un orden superior (0,001 – 0,002 €/kWh·año). [55]

3|Coste nivelado del almacenamiento (LCOS)

Debido a la diversidad de los métodos de almacenamiento, los parámetros de coste y rendimiento expuestos anteriormente solo proporcionan diferencias individuales de cada tecnología sin tener en cuenta el desempeño durante su vida útil. A la hora de comparar la viabilidad económica acorde a criterios igualitarios, una opción es recurrir al coste nivelado de la energía almacenada (LCOS), de esta forma, puede obtenerse el coste total a lo largo de la vida útil incluidos impuestos, financiación, operaciones y mantenimientos. Junto al coste nivelado de la electricidad (LCOE), estas métricas permiten comparar el precio medio de venta de la electricidad para que el proyecto sea viable, pero empleando términos característicos de los sistemas de almacenamiento, como los costes de carga – descarga, o las posibles expansiones y sustituciones. [58]

Principalmente, los factores clave que afectan al LCOS de cada tecnología son el coste de la capacidad nominal, la duración de la descarga, el número de ciclos y el precio de la electricidad, aunque los valores óptimos de selección son fijados por la aplicación correspondiente, ya que es lo que determina tanto los costes de electricidad como las veces de carga-descarga a corto o a largo plazo [59]. Las distintas aplicaciones de los ESS dentro de las energías renovables están basadas en tres estrategias de gestión de la energía, de modo, que el sistema más adecuado será el que combine varias o todas para maximizar la eficacia y fiabilidad en todo momento [60]:

- Calidad de la energía: corrigen variaciones de tensión que puedan provocar pérdidas de rendimiento o de conexión de líneas a nivel industrial. Para ello, los sistemas requieren respuestas rápidas y bajas autodescargas, como las baterías convencionales, flujo redox y pilas de combustible.
- Regulación: impiden desviaciones de frecuencia que pueden llegar a dañar a los equipos. De modo que se requiere el suministro en un período muy corto, como lo hacen los SMES, los volantes de inercia y las baterías.
- Desplazamiento de la carga: permite suavizar el exceso de la demanda de electricidad, es decir, liberar la energía almacenada cuando la demanda es alta. De forma que las tecnologías sean capaces de almacenar eficazmente durante períodos desde minutos a 10h, como CAES, PSH, BESS y sistemas basados en H₂.

3.2.3. Breve comparación de sistemas de almacenamiento

Una vez definidos tanto los principios por los que se basa cada técnica de almacenamiento, como las variables principales a tener en cuenta para la selección de su aplicación; a la hora de llevar a cabo comparaciones entre todas las tecnologías, otra opción a parte de LCOS, podría ser resumir las características mediante un análisis DAFO. A continuación, se muestra un análisis de las fortalezas (características deseables), amenazas (competencias, frenos en las aplicaciones posibles), debilidades (desventajas) y oportunidades (aplicaciones) a modo resumen para visualizar fácilmente la familia de las tecnologías de almacenamiento.

Tecnología	Fortalezas	Debilidades	Oportunidades	Amenazas
EES				
Condensadores	- Eficiencia - Capacidad de potencia - Vida útil	- Densidad energética - Costes por unidad de energía	- Aplicaciones que requieran tiempos de respuesta altos	- Acumuladores para aplicaciones de alta potencia
Bobinas superconductoras	- Capacidad de potencia - Duración de ciclos	- Necesidad refrigeración - CAPEX (materiales, electrónica de medición, refrigeración)	- Nuevos materiales superconductores - Suministro de capacidad de cortocircuito descentralizada	- Escasamente probado - Requisitos de seguridad (bajas temperaturas, fuertes campos magnéticos)
BESS				
Baterías convencionales	- Densidad de energía - Tamaño (portátil) - Caída de precios con períodos cortos de amortización	- CAPEX - Deterioro con descarga profunda - Gestión de la temperatura - Aplicaciones a nivel distribuido en desarrollo	- Muchos fabricantes - Tecnologías electrónicas emergentes - Aplicaciones fijas y móviles - Contrapeso para microgeneración WF-PV	- Difícil selección - Fase desarrollo constante - Carga-descarga asimétricas - Materias primas limitadas - Costoso para garantizar seguridad y larga vida útil
Baterías flujo redox	- Alta duración de ciclos - Operabilidad pares redox - Escasez de recursos (materiales combinados) - Independiente ubicación	- Baja densidad energía - Fugas en líquidos ácidos - OPEX (bombas) - CAPEX (depósitos)	- Mejora de materiales - Patentes caducadas (mayor competencia) - Escalabilidad de potencia y energía independiente	- Problemas legales con uso de ácido
CESS				
Power to Gas	- Densidad de energía - Usos del H2 y su infraestructura existente - Problemas medioambientales - Producción de agua	- Eficiencia - CAPEX - Requiere control y cargas estables - Penetración en el mercado	- Almacenamiento distribuido y a largo plazo - Medios de almacenamiento de nanotubos - Alternativa al biogás (uso de la tierra y monocultivos) - Captura CO2 en el reformado del CH4	- Competencia con baterías (suministro a largo plazo) - Competencia PtM (1/3 densidad del metano) - Fase inicial desarrollo en proyectos piloto - Límite en la inyección de H2
TESS				
General	- Fácil uso en energía solar - Sistemas calefacción es tecnología probada	- Respuesta lenta para usos en la generación eléctrica - Autodescarga - Eficiencia en calor sensible	- Utilización de sistemas de calefacción establecidos - Adecuado para escala distribuida - Uso en energía geotérmica	- Solo establecido calor sensible - Sistemas de calefacción urbana subvencionados por profit.
MESS				
Bombeo hidroeléctrico	- Capacidad de potencia - 100% desarrollado y establecido - Autodescarga - Escalabilidad de red - OPEX	- Densidad energía - Limitación geográfica - Almacenamiento centralizado - CAPEX - Lento retorno de inversión	- Aprovechamiento del agua de instalaciones off-shore - Rehabilitación de plantas existentes	- Obsolescencia frente al interés del suministro distribuido (baterías) - Retrasos en las construcciones (permisos) - Aceptación social
Aire comprimido	- Capacidad de potencia - Autodescarga - Tecnología probada - Escalabilidad de red y distribución - OPEX	- Eficiencia - Requiere cavidades y combustible - Respuesta lenta para usos de carga-descarga frecuentes - CAPEX	- Almacenamiento distribuido - Correlación zonas mucho viento – cavernas - Conceptos prometedores (isotérmo)	- Competencia con centrales térmicas, H2 y baterías - Pocas centrales en funcionamiento
Volantes de inercia	- Eficiencia - Densidad energía - Respuesta rápida - Vida útil	- Aun no maduro - Cámara de vacío - Sistema de refrigeración - Autodescarga	- SAI, capacidad de cortocircuito y movilidad - OPEX - Escalabilidad de red y distribución	- Requisitos técnicos - Requisitos seguridad (masas giratorias)

Tabla 1. Análisis DAFO tecnologías de almacenamiento. [29], [30], [41]

4 SISTEMAS DE BATERÍAS

4.1. DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS BESS

A la hora de mejorar la autosuficiencia de sistemas de producción de energía solar fotovoltaica, una de las opciones más utilizadas en las últimas décadas es agregar sistemas de almacenamiento basados en baterías, BESS (*Batteries Energy Storage Systems*), cuyos componentes básicos mostrados normalmente en la bibliografía consultada ([61], [62], [63], [64]) se ilustran en la Figura 13.

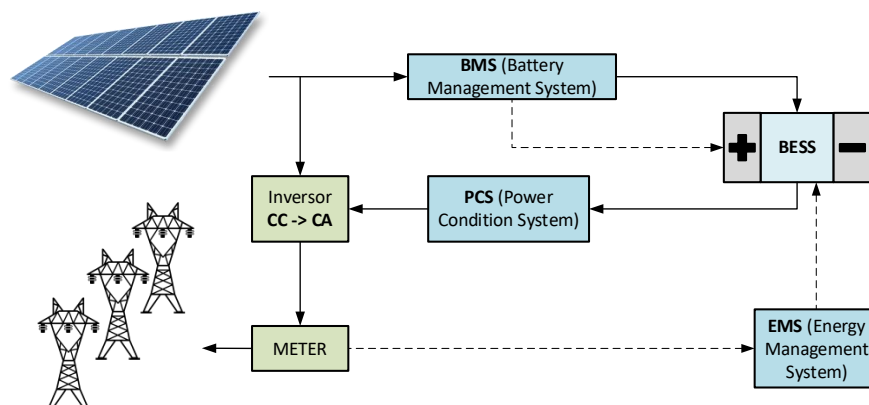


Figura 13. Esquema sistema BESS alimentado de PV. [EP], [61], [62], [63], [64]

Durante la carga, los captadores fotovoltaicos destinan el excedente de electricidad a las baterías donde tiene lugar la conversión de la energía eléctrica en energía electroquímica. La fuente externa de electrones alimenta al circuito eléctrico del BESS. En consecuencia, se ionizan los materiales activos de cada electrodo que conforman una celda y se genera una transferencia de iones a través del líquido electrolito desde el cátodo hasta el ánodo, donde finalmente se combinan junto a los electrones externos. [65]

En esta situación, la batería almacena energía porque el potencial electroquímico del ánodo supera al del cátodo [66]. De modo que, para suministrar la energía se reduce la diferencia de potencial realizando el proceso inverso, es decir, provocando que las reacciones electroquímicas aporten la energía a una fuente externa. Así, los iones regresan a su estado inicial en el cátodo y los electrones vuelven a alimentar el circuito eléctrico del BESS, pero esta vez para satisfacer la demanda a nivel residencial – industrial [60]. El sistema de condiciones de potencia (PCS), el conector de electrónica de potencia de CC del sistema de baterías y la de CA de la red eléctrica, se encarga de realizar la rectificación necesaria para convertir a CA. El diseño del inversor determina la eficiencia de descarga del sistema, pues, debe convertir la máxima potencia posible a la tasa de descarga permitida [62].

Una de sus ventajas principales es su fácil control, permitiendo al consumidor reducir en la factura de la luz. Mediante un sistema de gestión de la energía (EMS) configurado para que manipule la batería según los distintos modos y cambios de carga [62], es posible programar el BESS para cargarlo fuera de las horas punta con energía barata o sobrante y descargarlo de forma automática, ya sea para venderla en horas punta, o para evitar limitaciones por congestiones de red. Otra de sus características clave es su modularidad, lo que implica instalaciones sencillas y ciclos cortos de construcción, expandiendo así su potencial de comercialización. [67]

En contraste, los costes de inversión y ciclo de vida son los dos factores que impiden su rápido desarrollo en el mercado del almacenamiento de energía, principalmente, por los bajos costes de generación eléctrica con métodos convencionales y por los estrictos requisitos de funcionamiento para dilatar la vida útil de las baterías. El sistema de gestión de baterías (BMS) es el encargado de controlar la operación para garantizar el buen estado de los componentes, evitando elevadas temperaturas, estados de carga y descarga profundos, o manteniendo la estabilidad en el suministro de energía. [62]

Desde las grandes centrales eléctricas renovables hasta los pequeños sistemas dedicados al autoconsumo, el objetivo principal de integrar un sistema de baterías es tratar de mitigar la intermitencia que conlleva la producción de energía solar, tratando de dar solución al ajuste de los perfiles de radiación y carga ([68], [69]). La variabilidad del recurso renovable condiciona la selección de la tecnología de almacenamiento de energía. Respecto a otras, compiten con las hidroeléctricas o térmicas debido a su mayor eficiencia de respuesta a fluctuaciones de la demanda, aparte de ser mejor opción que centrales de combustibles fósiles por las restricciones respecto a emisiones [60], [70]. Ejemplos como PSH y CAES, sistemas adecuados para almacenamiento a largo – medio plazo, están limitados por importantes requerimientos geológicos y sus proyectos van a requerir costes de inversión mucho mayores que las baterías, las cuales, pueden abarcar una amplia gama de duraciones y potencias debido a su variedad tecnológica. Los sistemas SC y FES son los más adecuados para cubrir breves períodos de almacenamiento por los precios que supondrían los sistemas de baterías para garantizar la misma potencia. Sin embargo, las elevadas pérdidas por autodescarga de SC y FES impiden períodos de almacenamiento más allá de varios minutos, situando así a las baterías como acompañante esencial para los sistemas fotovoltaicos [71].

A la hora de seleccionar tecnologías de baterías potenciales para el almacenamiento de energía fotovoltaica, varias publicaciones ([62], [64]) atienden a requisitos de fiabilidad y seguridad en el suministro eléctrico, además de considerar los efectos sobre el medio ambiente. En primer lugar, debe prestar los servicios de energía a lo largo de los períodos demandados de forma continua y rápida, desde MWh hasta GWh durante varias horas. En segundo lugar, minimizando pérdidas energéticas y costes tanto de O&M como de sustitución de componentes, para lo que requiere altas eficiencias de conversión y vidas útiles superiores a 15 años – 4000 ciclos [62].

La Figura 14 proporciona una visión general de las distintas familias de baterías comúnmente revisadas en varios artículos ([27], [62], [72], [73], [74]). Cabe destacar la primera distinción entre sistemas con almacenamiento interno, cuyas prestaciones dependen del tamaño y composición de los electrodos donde se dan las reacciones; mientras que con almacenamiento externo son ajustables a los electrolitos. En las siguientes secciones se profundizará acerca de las tecnologías de ácido plomo (LAB), ion litio (LIB) y flujo redox vanadio (VRB) por las razones que se justifican a continuación.

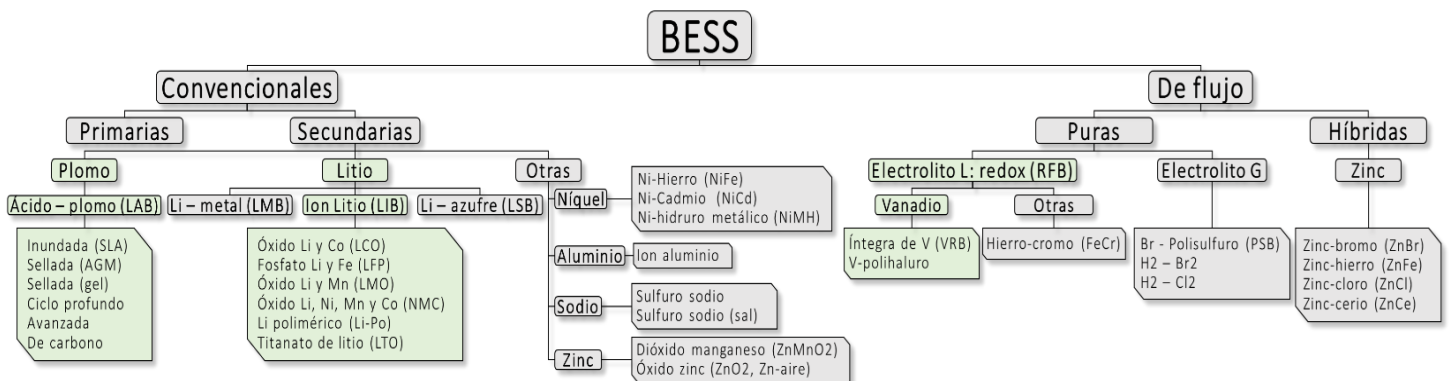


Figura 14. Clasificación tecnologías BESS. [EP], [27], [62], [72], [73], [74], [75]

A pesar de que la aplicación de LAB está prácticamente restringida por los efectos negativos sobre el medio ambiente y limitada vida útil, cuentan con el mayor nivel de investigación e implantación existiendo nuevas alternativas a las instalaciones tradicionales, como plomo – carbono. Los sistemas LIB son los que conllevan mayores costes y precauciones, pero también tienen las mayores densidades de energía y potencia [62]. Además, su creciente integración en el sector del transporte da paso a la reducción de costes para favorecer el despliegue de renovables [72]. Las RFB pueden liberar energía con alta tasa de descarga durante períodos de hasta 10h, siendo las de vanadio las que menos pérdidas por autodescarga conllevan ([74], [73]).

Respecto a las otras tecnologías menos conocidas, la aplicación de baterías con materiales de níquel está en descenso debido a su elevado precio y baja disponibilidad [71]. Aunque las baterías de aluminio pueden tener costes atractivos por la abundancia de sus materias primas, su mercado también puede sufrir inestabilidad [62]. Las baterías de sodio y de zinc tienen excelentes prestaciones, pero quedan limitadas por su alta temperatura de operación y bajísima vida útil, respectivamente ([62], [73]).

4.2. FACTORES QUE AFECTAN A LA DEGRADACIÓN DE BATERÍAS

Debido al comportamiento estocástico de las instalaciones fotovoltaicas, el funcionamiento de un sistema de almacenamiento basado en baterías trae consigo una serie de factores críticos, que posteriormente perjudican su vida útil, eficiencia y capacidad respecto a las que señala el fabricante. Inicialmente, este impacto en rendimiento viene motivado por [29], [76], [77], [78]:

- Condiciones de operación irregulares, debido al desajuste entre los perfiles de radiación solar y demanda de carga, dando lugar a tiempos entre cargas prolongados, ciclos parciales frecuentes, solapamientos entre los procesos de carga-descarga o aparición de temperaturas extremas.
- Condiciones de diseño insuficientes, como el tamaño y la tecnología del conjunto, o la estrategia de control implantada en la instalación, pueden restringir en mayor o menor medida la energía que llega al sistema.

El conocimiento de la química de los componentes juega un papel determinante en la degradación de las baterías, principalmente, porque aporta información valiosa para modelar el correcto seguimiento de los llamados factores de estrés, los cuales son capaces de atenuar o impulsar los fenómenos de envejecimiento ([63], [79]). En este trabajo, se recopilan las distintas publicaciones que tratan de explicar los procesos de degradación al someter las tecnologías de baterías seleccionadas previamente a condiciones que los aceleren, las cuales, podrían simular las condiciones de la instalación fotovoltaica.

Concretamente, los autores concuerdan en los principales factores de estrés, como la temperatura de funcionamiento de la batería, la intensidad de corriente o caudal líquido que debe cargar o descargar, el tiempo transcurrido entre cargas completas o el número de ciclos parciales que realiza ([76], [80], [81]). De esta forma, la manifestación de los fenómenos de degradación puede darse durante la operación normal de la batería, conocido como envejecimiento cíclico, y durante el reposo de la batería, llamado envejecimiento cronológico ([78], [82]), y principalmente, cuando resulta un difícil control, como al combinar dos o más factores o durante una gran variación de estos [79].

A continuación, se resumen los mecanismos principales agrupados según los cuatro comportamientos típicos que desarrollan:

- 1. Envejecimiento de electrodos:** procesos que alteran la estructura interna de los electrodos, su evolución depende fuertemente de los materiales que los conforman [77] y de las condiciones de operación [83]:
 - En los sistemas LAB, se identifica a la corrosión como el desencadenante principal de defectos tanto en la capacidad, por la acumulación de iones en el electrodo origen, como en la eficiencia, por el desvío de dichos iones hacia las capas de óxido [84]. Puede estar causada por exceder los límites en los sucesivos estados de carga [85], temperaturas durante el reposo [86] y nivel de electrolito [87].
 - En los LIB, la corrosión también afecta a la vida útil de los colectores y al rendimiento de la celda siendo consecuencia del desarrollo de una capa de carbonatos y óxidos, conocida como Interfase de Electrolito Sólido (SEI) ([80], [88], [89]). Además, la excesiva expansión de los electrodos negativos de Si da lugar a problemas de ciclado por aumento de las tensiones [72].
 - En los VRB, la corrosión aparece con altas concentraciones ácidas en el electrolito [81], bien, cuando la batería se carga de forma excesiva repetitivamente ([90], [91]), o bien, cuando permanece durante largos períodos con estados de carga excesivos [92]. Ambos factores de estrés dan lugar a la corrosión por medio de distintos mecanismos, a través del contacto con gases oxidantes originados en reacciones secundarias [81], y a través de las altas tensiones originadas en las corrientes de derivación [91].
- 2. Transferencia de masa del catalizador:** mecanismos reductores de masa activa en los electrodos, es decir, de la capacidad de la batería. En ellos intervienen las fuerzas de cohesión resultantes de la fabricación de los electrodos y su resistencia ante las repetitivas fluctuaciones en su funcionamiento ([77], [87]):
 - En los LAB, una sulfatación severa durante una descarga profunda potencia el crecimiento de cristales de plomo, los cuales tienden a precipitar con mayor facilidad ([72], [93]). También se fortalece la sulfatación al dejar las baterías descargadas durante largos períodos [76], o la precipitación al llevar a cabo frecuentes ciclos profundos que dan lugar a tensiones mecánicas [94].

- En los LIB, estos procesos son inducidos por el crecimiento de SEI, las tensiones mecánicas, la mezcla de disolventes y la evolución de gases, los cuales, acaban fracturando la superficie de los electrodos, exponiendo cada vez más la superficie activa y dando lugar a su caída ([72], [77]). Las fracturas pueden originarse por altas tasas de carga – descarga [95] y temperatura de almacenamiento [96].
 - En VRB, los iones de vanadio precipitan en consecuencia de la corrosión y en presencia de soluciones muy concentradas de ácido e inestabilidades térmicas [97]. Además de limitar la capacidad de la batería, la deposición de los cristales en el electrolito también origina problemas al sistema hidráulico [98].
- 3. Disipación de la carga transferida:** fenómenos que interfieren en la transferencia de iones y en el comportamiento cinético de la celda, ya sea, mediante incremento de la resistencia interna, deterioro de la membrana o del electrolito, agotamiento del catalizador o del electrolito utilizable ([77], [81]):
- En los LAB, la estratificación contribuye con cambios en la densidad del electrolito y puede perjudicar o favorecer la difusión de compuestos ([76], [99]). La sulfatación acelerada dificultando la disolución de cristales cada vez más grandes [84]. La gasificación del electrolito contaminándolo por la mezcla de compuestos gaseosos no deseados [100].
 - En los LIB, el litio no reaccionado tras una sobrecarga se agota con reacciones secundarias aumentando la capa SEI y reduciendo la conductividad ([79], [80]). Además, la capa de litio pasivado favorece la formación de dendritas que acarrear problemas de seguridad importantes ([80], [101]). La metalización del litio también conlleva un aumento de la resistencia y peor eficiencia de la celda ([72], [102]).
 - En los VRB, el cruce de vanadio entre celdas opuestas propicia la reacción rápida de algunos iones disponibles y su concentración – dilución en los distintos electrolitos ([97], [103]). Las impurezas metálicas presentes en el electrolito también catalizan reacciones o directamente se depositan en los electrodos ([81], [104]). Los defectos de diseño en los electrodos, como una débil compresión pueden dar lugar a pérdidas óhmicas, o como un exceso de compresión al aumento de los sobrepotenciales [72].
- 4. Reacciones no deseadas:** transformaciones en las que intervienen consumiéndose los materiales de componentes básicos encargados del proceso de almacenamiento, como electrodos, electrolitos y membranas ([78], [79]):
- En los LAB, la descomposición del agua del electrolito durante la carga de la batería da lugar a su gasificación, mecanismo que implica varias consecuencias, entre ellas, la formación irreversible de cristales y de cortocircuitos ([72], [73]), o una posible contaminación y reposición del electrolito [76].
 - En los LIB, la formación de especies ácidas en el electrolito contribuye a su pérdida o al ataque ácido sobre los materiales de los electrodos ([80], [88]). El control de la temperatura es un parámetro importante en esta tecnología, ya que, pueden darse simultáneamente múltiples reacciones secundarias que desemboquen en desbordamiento térmico y pongan fin a la vida útil de la batería ([72], [73]).
 - En los VRB, el rendimiento se ve afectado por la presencia de compuestos no deseados en el electrolito, como las impurezas metálicas que forman hidrógeno ([81], [104]) o el aire que oxida especies de vanadio [97]. La estabilidad y resistividad de la membrana también se ve perjudicada al quedar expuesta a soluciones muy concentradas de ácido que terminan oxidando el material polimérico ([81], [105]).

Uno de los temas a tratar con mayor profundidad será el análisis de los efectos de la degradación sobre el rendimiento de las tecnologías objeto de comparación, ya que es poco común encontrarlos en la bibliografía. No obstante, algunas investigaciones ya discuten estos aspectos, por ejemplo, *C. Zhang* [62] señala que los sistemas LIB son menos propensos que los LAB a sufrir problemas ya que esta última requiere siempre mayor tasa de carga. *H. Keshan* [106] precisa mejor este hecho al comprobar que los LAB pierden más capacidad que los LIB cuando se incrementa la tasa de descarga. *I. Stadler* [29] y *A. Townsend* [73] consideran más seguras las VRB que las LIB y estiman que pueden alcanzar las mayores vidas útiles.

También cabe destacar la dificultad de modelar con exactitud la degradación del rendimiento en las baterías ya que pueden contribuir al mismo tiempo varios factores de estrés y mecanismos de degradación, o existir dependencia entre los mecanismos ([72], [73], [82]). Los siguientes apartados ofrecen una visión cualitativa de los sistemas LAB, LIB y VRB junto a sus mecanismos de degradación y se discuten aspectos acerca de su durabilidad, eficiencia y capacidad a lo largo de su vida útil.

4.3. BATERÍAS DE PLOMO ÁCIDO

4.3.1. Detalles de la tecnología LAB

- Madurez y estado del arte

Las baterías de ácido de plomo comenzaron a utilizarse antes de 1860, cuando se convirtieron en las pioneras en el mercado de almacenamiento electroquímico ([27], [49], [53], [61], [71]). Desde entonces, han desempeñado importantes papeles tradicionales en diversos proyectos a nivel mundial, a gran escala y en el sector del transporte, doméstico y comercial ([27], [41], [47], [56], [58], [62], [72]). Además de sus años de madurez, desarrollo y despliegue comercial, la tecnología es bien conocida por su excelente disponibilidad y fiabilidad al contar con sistemas baratos, robustos y sofisticados ([56], [58], [62]).

Entre las aplicaciones más populares se encuentran los sistemas estacionarios que ofrecen servicios de alimentación ininterrumpida, calidad de potencia y de reserva en centrales eléctricas y subestaciones, así como se han utilizado ampliamente en la industria del transporte para vehículos y barcos ([41], [42], [53], [54], [57], [62], [72]). Su uso está menos extendido en períodos menores de almacenamiento, como edificios comerciales con demanda flotante o servicios de gestión de la energía en instalaciones renovables de gran tamaño ([41], [28], [49], [53], [54]). Principalmente, se debe a que la corta vida útil y baja densidad de energía frenan su competencia frente a otras tecnologías, además del creciente desinterés en los últimos años a la vista de su influencia negativa sobre el medio ambiente, pues, puede generar residuos tóxicos y peligrosos durante la producción y eliminación del plomo y el ácido del electrolito. ([47], [53], [54], [56], [57], [61], [71]).

A lo largo de los años se han desarrollado numerosas mejoras para el diseño de placas y carcasa, composición de material activo y electrolito, materiales del separador; hasta se han establecido requisitos estandarizados para el reciclado y desmantelamiento de sus componentes. Actualmente, los materiales investigados buscan aumentar la vida útil y la capacidad de descarga mejorando propiedades como la resistencia a la corrosión o minimizando la autodescarga. ([30], [28], [49], [71])

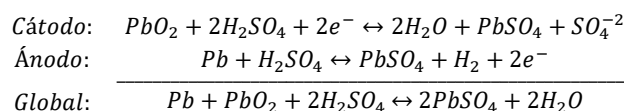
- Componentes básicos

Los electrodos positivos, compuestos por dióxido de plomo (PbO_2), y negativos, por plomo puro (Pb), son altamente porosos para disponer de la mayor área activa posible y favorecer las reacciones ([27], [28], [42], [47], [49], [53], [56], [61], [62], [71], [72]). Ambos materiales activos quedan sujetos por una rejilla que también funciona como colector de corriente omitiendo elementos adicionales y reduciendo el peso de la batería ([42], [56], [72]). Comúnmente, se utilizan aleaciones de Pb , Sn y Ca como material de la rejilla, aunque los plásticos o fibras recubiertas de Pb son una opción para reducir todavía más el peso. Para aplicaciones de alta potencia convienen las rejillas anódicas de Cu o Al por su conductividad, mientras que las rejillas de Ti con óxidos conductores otorgan mayor resistencia a la corrosión [72].

Para evitar que ambos electrodos contacten, se transfieran carga directamente y generen cortocircuitos en la batería se añaden separadores aislantes de caucho microporoso, plástico o lana de vidrio ([27], [42], [61]). El electrolito que sirve de medio de transferencia de iones entre electrodos es una solución acuosa con ácido sulfúrico diluido. Los electrodos agrupados en pares conforman cada celda, y se disponen apiladas y conectadas a un colector común en serie o en paralelo para incrementar la capacidad total de la batería [57].

- Reacciones principales

La batería cargada suele almacenar el electrolito con el H_2SO_4 5,99M, al 37% ([27], [54], [57], [61]), y su funcionamiento se resume en las reacciones electroquímicas que se muestran a continuación ([42], [53], [54], [57], [60], [71]):



El sentido directo indica el proceso de descarga, en el que se consume el sulfúrico inicialmente disuelto que cubre los electrodos ([27], [53], [54], [57]). Según las semirreacciones, se reduce el PbO₂ (Pb⁺⁴) en el cátodo liberando SO₄⁻², que migran hasta el ánodo y oxidan al Pb (Pb⁺²) liberando carga por el circuito externo [42].

Tras la descarga, el agua y los sulfatos producidos aportan al electrolito menor densidad y conductividad [42]. Si la batería se descarga en exceso o se mantiene descargada durante mucho tiempo, los cristales se hacen más grandes y difíciles de disolver, lo que contribuye a la disminución de capacidad debido a que se depositan en la superficie activa del electrodo en lugar de difundirse. De forma análoga, una sobrecarga puede provocar la pérdida de agua en exceso y formar PbSO₄ irreversible. [56], [72]

- Ventajas y desventajas

La tecnología se define por su fiabilidad en cuanto a madurez y desarrollo, por sus bajos costes de mantenimiento e inversión, altas eficiencias de ciclo y tensiones nominales que permiten corrientes de carga y descarga elevadas, esencial para aplicaciones a gran escala ([28], [47], [49], [53], [54], [71]).

Eficiencia	74 – 89%	Autodescarga	10 – 15 %/día
Vida útil	5 – 15 años ; 203 – 1500 ciclos	CAPEX	371 – 607 €/kWh; 1090 – 10 457 €/kW
Densidad de energía	25 – 40 Wh/kg; 40 – 100 Wh/L	OPEX (O&M fijos)	4,05 – 31,46 €/kW·año
Densidad de potencia	100 – 500 W/kg; 400 – 600 W/L	LCOS	0,36 – 0,43 €/kWh
T mínima y máxima	-40 – 50 °C	Tensión celda	2,1 V

Tabla 2. Parámetros técnicos y económicos en baterías de plomo-ácido. [29], [54], [58]

En contraste, están limitadas en cuanto a peso y volumen por su baja densidad de energía – potencia ([56], [49]). Pueden dar problemas a temperaturas extremas necesitando un sistema de gestión térmica ([28], [53], [60]). Su alta autodescarga junto a su corta vida útil restringe las aplicaciones a gran escala ([61], [62], [73]). Sufren un deterioro de la capacidad acelerado con descargas profundas o rápidas, lo que dificulta su desempeño en servicios con ciclos frecuentes ([49], [62]).

- Tipología

El diseño de los electrodos puede variar la estructura y los ciclos de la batería. Cualquier disposición de las placas en espiral o tubular ofrecen mejores fuerzas cohesivas y vidas útiles que de forma prismática o plana ([42], [71], [72]). El estado del electrolito también influye en el diseño y modo de operación de la batería.

Si se trata de un líquido contenido libremente en depósitos corresponde a LAB inundadas o ventiladas (SLA). A pesar de ser la opción más barata y empleada, conllevan mantenimiento periódico del agua por gasificación, gran espacio de ocupación y posibles pérdidas térmicas por convección y de eficiencia por estratificación ([53], [54], [57], [71], [72], [73]). En cambio, si el electrolito está inmovilizado se trata de LAB selladas o reguladas por válvula (VRLA), cuya función es impedir la entrada del aire y permitir la recombinación de O₂ – H₂ eliminando la necesidad de reposición del electrolito ([27], [71]). El medio de estos tipos puede ser un gel o esteras de vidrio absorbente (AGM), los cuales, hacen de separador entre electrodos [72]. Son las dos opciones con mejor durabilidad de ciclos porque minimizan la gasificación y con mejor densidad de energía porque permiten una compresión significativa; sus diferencias radican en que el gel ralentiza el movimiento de iones entre electrodos [73].

Existen algunas modificaciones que tratan de dar solución a algunas de las limitaciones más importantes. Es el caso de LAB de ciclo profundo, que integran placas más gruesas con el fin de incrementar la densidad de material activo y garantizar mayor potencial de profundidad de descarga sin modificar la vida útil [73]. Otras publicaciones sugieren que la utilización de carbón activo en los electrodos mejora la durabilidad incluso más que las VRLA a SoC parcial, por ejemplo, en LAB de carbono ([47], [62], [71]). Las LAB de C avanzadas incorporan compuestos de sílice conformando materiales activos de alta densidad, sin embargo, es un área de investigación poco desarrollada ([47], [62]).

4.3.2. Factores clave que afectan a la degradación de LAB

A continuación, se identifican las relaciones entre el sistema fotovoltaico, los factores de estrés y los daños sufridos por las baterías de ácido plomo:

- Tasa de carga

El tamaño del sistema fotovoltaico y los perfiles de radiación solar son las causas principales que pueden conducir a variaciones significativas de la intensidad suministrada a la batería ([84], [76]). Cuando se carga a gran velocidad afecta a su capacidad al darse los siguientes fenómenos:

1. Ablandamiento de masa activa (softening): las reacciones incrementan el potencial electroquímico del electrodo positivo durante el proceso carga, y con ello la tensión de las celdas. Un aumento significativo de la densidad de corriente de alimentación provoca una pérdida de eficiencia coulombica, ya que la capacidad de carga aumentará respecto a la de la descarga ([72], [76]). K. Das [107] ilustra este fenómeno en la Figura 15 al someter a diversos ciclos de carga-descarga una batería de 24V/26Ah. En consecuencia, puede darse una expansión del volumen del PbO₂ fuera de lo normal alterando las propiedades cohesivas del material activo, el cual, se desprende fácilmente con el flujo de gas y se precipita al fondo de la batería.

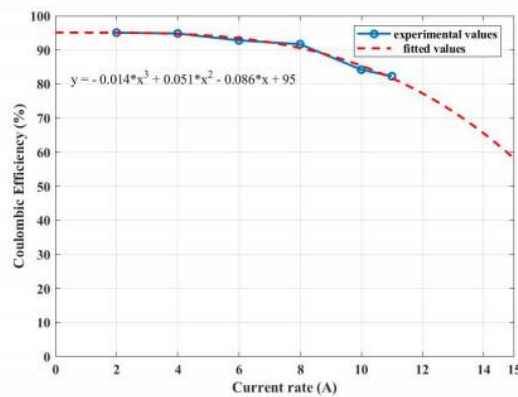


Figura 15. Pérdidas de eficiencia coulombica con la tasa de carga. [107]

2. Gasificación del electrolito: un exceso de carga de la batería puede provocar que el agua del electrolito acabe utilizando la electricidad adicional, descomponiéndose en H₂ y O₂, lo que supone mayores costes de explotación al tener que reponer periódicamente el electrolito ([72], [76]). La siguiente Figura 16 muestra la composición del gas generado debido a un proceso de sobrecarga de 10C en una celda de 2V/2,5 Ah, dónde cabe destacar que se genera más cantidad de H₂ que de O₂. El hidrógeno en exceso podría consumirse en el electrodo positivo, pero no se dan las condiciones necesarias, por lo que, incrementa la presión de la celda y puede causar peligro de explosión al salir por las ventilaciones de las celdas.

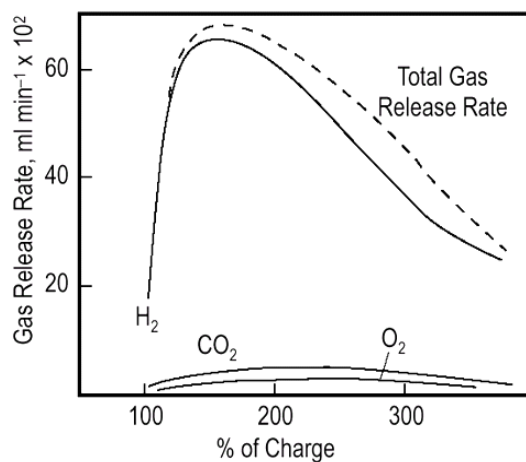


Figura 16. Generación de gases con el exceso de carga. [100]

3. Corrosión de los electrodos: el oxígeno liberado por electrólisis se recombina en el electrodo negativo hasta que batería alcanza la capacidad nominal de diseño, el resto sin reaccionar lo haría con los metales de la rejilla, la cual acabaría oxidándose, o puede ventearse en caso de que la presión de la celda supere a la de venteo ([72], [76]). La resistencia interna de las celdas depende en gran medida de la conductividad del colector de corriente, y como refleja *N. Shamim* [85] en la Figura 17, alcanza los valores límite con mayores pulsos de carga y para estados de carga muy altos o bajos. Dicho autor realizó repetidos ciclos hasta el estado de carga completa de una batería de válvula regulada 1,8V/172Ah de carbono – plomo.

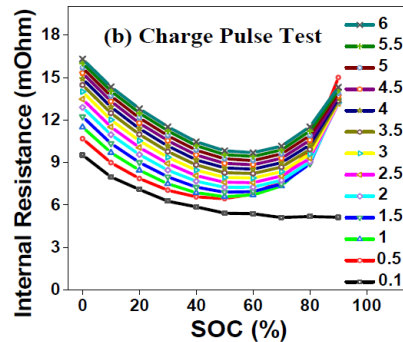


Figura 17. Evolución de la resistencia interna con el SOC a distintas tasas de carga. [85]

La influencia de la tasa de carga podría reducirse mediante ([72], [76], [84]):

- ✓ Un dimensionamiento de la batería acorde al conjunto fotovoltaico en función de los perfiles de carga y demanda. Así, es posible alimentar corrientes que se adapten al tamaño de la batería y su carga de forma lenta pero continua para minimizar las pérdidas por autodescarga.
- ✓ Una estrategia de control que limite la rapidez de carga a un valor de tensión constante. De modo que el sistema fotovoltaico suministre la corriente necesaria para mantener dicha tensión y compensar la autodescarga.

- Tasa de descarga

El tamaño del sistema fotovoltaico y los perfiles de carga – radiación determinan cuánta energía es requerida por la batería en un instante determinado, por lo que son los parámetros que pueden generar descargas elevadas o insignificantes ([84], [76]). De manera análoga, altas tasas o bajas tasas de descarga influyen principalmente en la capacidad de la batería, debido a que desencadena los siguientes procesos:

1. Corrosión del electrodo positivo: los potenciales electroquímicos descienden hasta el fin de la descarga, y altas velocidades de descarga hacen que la batería funcione a bajas tensiones. Si la caída de tensión es muy acentuada, el PbO_2 al ser muy inestable a baja tensión, pasaría directamente a formar PbO , aumentando la resistencia interna de la celda ([72], [76]). En la misma investigación anterior, *N. Shamim* [85] demuestra el efecto de las tasas de descarga como se observa en la Figura 18, ya que las mayores resistencias se obtienen con tasas de descarga más altas. También cabe destacar que con estados de carga críticos se encuentran los perfiles más acentuados, debido a que no se cumple el balance de iones y los cristales comienzan a aislar los electrodos. De esta manera, el perfil de carga del sistema fotovoltaico también puede agravar este efecto.

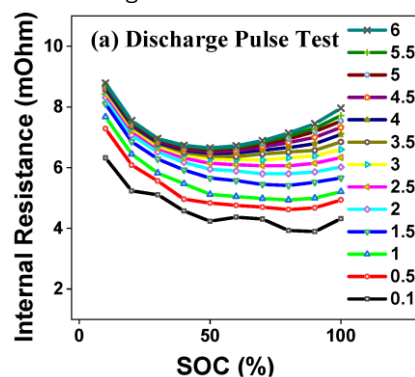


Figura 18. Evolución de la resistencia interna con el SOC a distintas tasas de descarga. [85]

2. Sulfatación en los electrodos: en el proceso de descarga, se genera sulfato de plomo según el sentido de la reacción ([72], [76]). Se trata de un compuesto cristalino que debe retornar al estado inicial de Pb y PbO₂ metálicos tras finalizar la carga. M. Huck [93] trató de simular el proceso de cristalización en una batería de 1,75V/30mAh para distintas tasas de descarga. En la Figura 19, el eje x representa la cantidad descargada, el eje y superior es el tamaño de los cristales, y el eje y inferior es la densidad. Cuando se descarga la batería a corrientes bajas, la concentración de Pb⁺² es pequeña, por lo que la reacción de precipitación es lenta y se forman menos cristales relativamente grandes; mientras que a corrientes altas da lugar a sólidos con gran superficie y más difíciles de disolver.

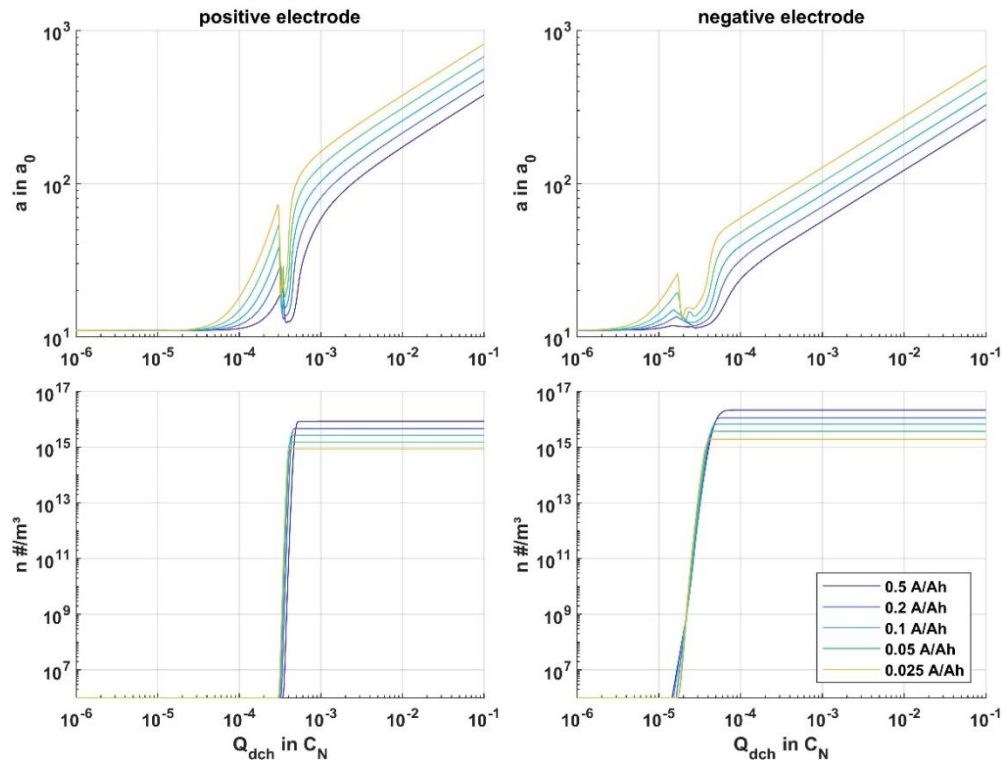


Figura 19. Evolución del tamaño y densidad de cristales según la potencia descargada a distintas tasas de descarga. [93]

La influencia de la tasa de descarga podría reducirse ([72], [76], [93]):

- ✓ Con una estrategia de control que permita limitar la tasa máxima de descarga y limitando las descargas profundas si el perfil de carga lo permite.
- ✓ Con un dimensionamiento adecuado de la batería y el conjunto fotovoltaico en función de la radiación y perfiles de demanda. Podría ser útil integrar un sistema compensación de carga que se active cuando la batería tenga que descargar.

- Tiempo entre cargas completas

El rendimiento del sistema fotovoltaico y los perfiles de radiación pueden ocasionar tiempos prolongados entre los distintos estados de carga, lo que conduce a varios fenómenos que favorecen el envejecimiento de los componentes de la batería, afectando principalmente a su vida útil ([84], [76]):

1. Aceleración de la sulfatación: la velocidad de la cristalización depende de la temperatura y la cantidad de reactivo, es decir, de iones sulfato ([72], [76], [93]). La Figura 20 izquierda reúne las experiencias de distintos autores en la determinación de la solubilidad de cristales [108]. Se observa que a menores concentraciones de H₂SO₄, o cuando la batería permanece descargada, mayor solubilidad de los cristales debido a que crece su tamaño y son más difíciles de disolver. Por lo que, si la batería no se carga justo después de su descarga comienza a reducirse la cantidad de masa activa disponible, lo que provoca que no se almacene toda la energía que se pretende cargar en el sistema. Dicha pérdida de capacidad se representa en la Figura 20 derecha para distintos tamaños de cristales para una batería de ácido – plomo experimental de 1,8V/120mAh [109].

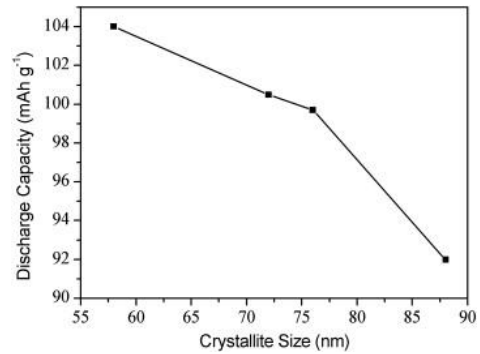
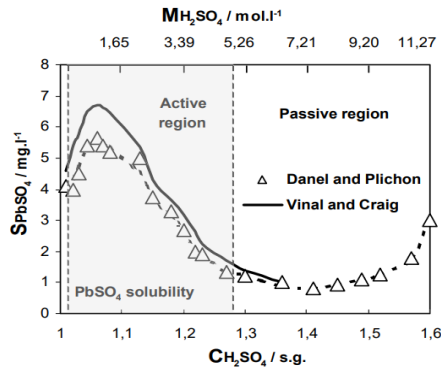


Figura 20 (izq). Solubilidad de $PbSO_4$ en función de concentración (mol/L) y (g/mL) de H_2SO_4 . [108]

Figura 20 (der). Efecto del tamaño de cristales de $PbSO_4$ en la capacidad. [109]

2. Estratificación del electrolito: debido al consumo insuficiente de H_2SO_4 puro durante la carga incompleta de la batería, éste tiende a caer al fondo al ser más denso que la solución electrolítica ([84], [76]). Y. Guo [99] analiza la corriente en circuito abierto en la parte superior e inferior de una batería inundada de 2,5V/10Ah con SoC=70%. En la Figura 21 se observa que el material activo de arriba se carga a costa de descargar el de abajo, favoreciendo en esta zona la formación de cristales sino se realiza una sobrecarga o una agitación del electrolito.

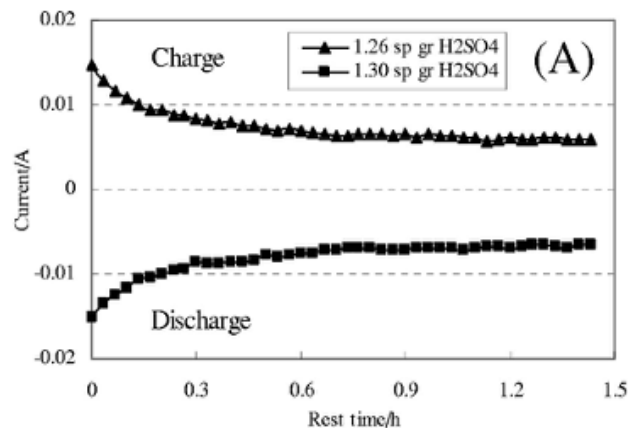


Figura 21. Corriente durante el reposo tras carga al 70% en la parte inferior y superior de los electrodos. [99]

3. Corrosión de los electrodos: durante el tiempo de reposo de una batería, si esta sufre temperaturas extremas durante cierto tiempo, puede afectar a los materiales ([72], [76]). En reposo tras una descarga, la temperatura puede promover la sulfatación, la cual incrementa la capa de óxidos y sulfatos entre la rejilla y el material activo. En reposo tras una carga, la temperatura promueve la disociación del agua según la Ley de Arrhenius, por lo que el ácido, mayormente concentrado en el electrolito, puede degradar el material de la rejilla. Ambos efectos dan como resultado un incremento de la resistencia de las celdas electroquímicas por acumulación de material no recargable. En consecuencia, se obtiene menor capacidad de retención a menores temperaturas como se observa en las pruebas realizadas con baterías selladas de 6V/4,5Ah en la Figura 22 [110].

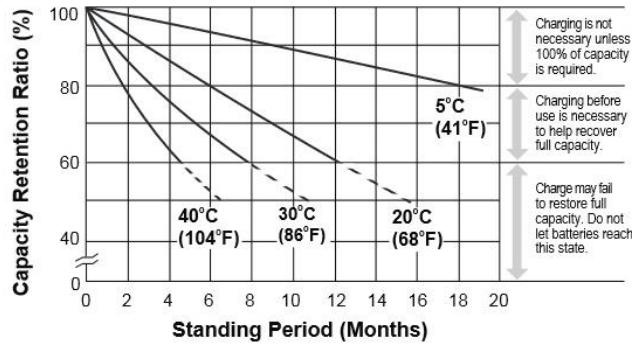


Figura 22. Relación entre la capacidad de retención y duración de la descarga a distintas temperaturas. [110]

Los tiempos entre cargas completas podrían reducirse implantando una estrategia de control, el cual se encargue de ([72], [76], [84]):

- ✓ Fijar el tiempo permitido entre cargas completas.
- ✓ Limitar los efectos de la instalación fotovoltaica y los daños en consecuencia.

- Ciclos parciales

El desajuste entre los perfiles de radiación y perfiles de demanda impiden que la batería pueda completar los ciclos de carga – descarga ([84], [76]). Los fenómenos de degradación, los cuales afectan principalmente a la capacidad y eficiencia de la batería, son:

1. Sulfatación: cuando la batería se descarga se consumen los iones de sulfato, por lo que la disminución del SoC se asocia a la disminución de la concentración de ácido y al aumento de la solubilidad de los iones. De esta forma, estados de carga bajos limitan las reacciones de los iones de sulfato, cristalizando y quedando retenidos en la superficie de los electrodos ([72], [76]). K. S. Gandhi [94] lleva a cabo el modelo del mecanismo representando en la Figura 23 el aumento de tamaño de los cristales y su distribución a lo largo de una LAB inundada simulada de 2,4V/30Ah tras varios ciclos con descargas al 92,4%. El volumen de los cristales de sulfato de plomo es 1,94 veces mayor que el del PbO₂ y casi 2,4 veces mayor que el del Pb, por lo que las frecuentes tensiones mecánicas sobre los materiales activos favorecen la erosión, reducen la superficie de contacto, y acaban desprendiendo el material activo (*shedding*).

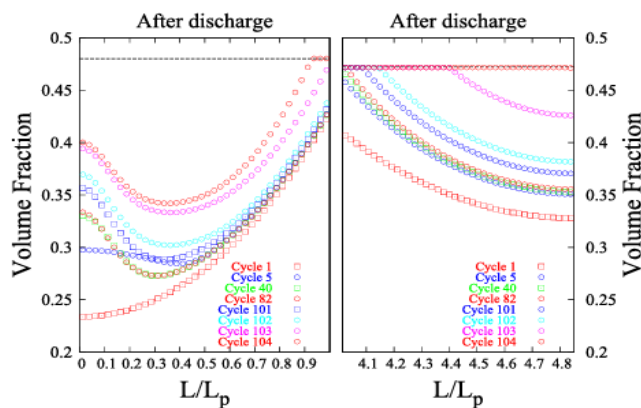


Figura 23. Fracción de volumen de cristales a lo largo de la batería tras la descarga para distinto número de ciclos. [94]

2. Estratificación del electrolito: descargas profundas y cargas incompletas implican extensas variaciones de densidad en el electrolito ([84], [76]). D. Takamatsu [86] representa en la Figura 24 la radiografía de una batería experimental durante dos ciclos parciales (b) desde que se encuentra a plena carga y en reposo (a). Tras el primer ciclo se genera una ligera variación de densidad al dejar la batería con SoC = 70%, lo que afectará a la difusión a través del electrolito ralentizando el proceso de transporte de iones. Tras el segundo ciclo se observa mayor polarización por concentración al haber descargado completamente y cargado parcialmente, de modo que la parte inferior de los electrodos podría sufrir procesos de corrosión más severos al tener más ácido concentrado.

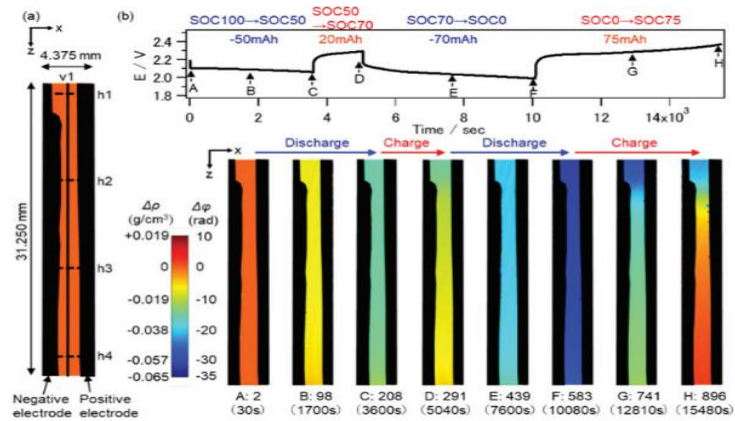


Figura 24. Variación de la densidad del electrolito durante su operación con ciclos profundos. [86]

Puede evitarse el efecto de los ciclos parciales ([72], [76], [84]):

- ✓ Ecuilibración del SoC en cada celda llevando a cabo una sobrecarga controlada de la batería. Esta opción puede revertir los efectos menores de la sulfatación. Sin embargo, puede suponer mayores costes de inversión al ser posible el sobrecalentamiento de la batería o cortocircuitarla, y mayores costes de explotación al tener que realizarse de forma periódica.
- ✓ Mejorando la estrategia de control al fijar un SoC bajo en las celdas. Puede llevarse a cabo, bien mediante un sistema de respaldo que cargue la batería cuando el perfil de carga sea insuficiente por parte del sistema fotovoltaico, o bien, mediante un sistema de cargas de distinta prioridad.

- Temperatura de operación

Es muy común que la temperatura de funcionamiento de la batería se desvíe de su rango normal, entre 10 – 25°C, ya que depende fuertemente de la temperatura ambiente, además de las velocidades de carga y descarga ([84], [76]). Debido a que las temperaturas gobiernan el comportamiento de las reacciones electroquímicas siguiendo la Ley de Arrhenius [76], las altas temperaturas favorecen la eficiencia de la batería, sin embargo, aceleran la mayoría de los procesos de envejecimiento, tales como:

1. Pérdida de agua por gasificación: a temperaturas altas se favorece la reacción del PbO_2 y Pb con el agua del electrolito ya que son inestables en medio ácido a circuito abierto [72]. Por un lado, se oxidan los electrodos porque el nivel de electrolito disminuye y quedan expuestos al aire. Por otro lado, el electrolito puede contaminarse al mezclarse con los gases si no se ventea, como en el caso de las baterías ventiladas, o si no se recombina de nuevo en agua, como es el caso de las baterías reguladas por válvula. A su vez, las pérdidas de agua significantes pueden contribuir a que las temperaturas de las celdas sigan aumentando, y si los materiales de las celdas son muy antiguos puede dar lugar a un *runaway* térmico ([84], [76]). La Figura 25 ilustra este comportamiento en condiciones de sobrecarga y distinta temperatura ambiente de dos baterías, 2V/26Ah (cilíndrica) y 12V/65Ah (prismática), dónde cabe mencionar que los perfiles se acercan en mayor medida al descontrol térmico a medida que se sobrecargan menos las baterías [100].

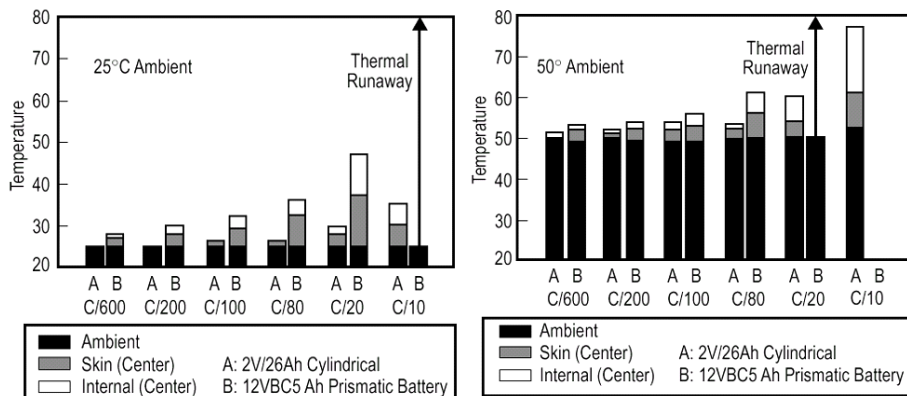


Figura 25. Comportamiento de baterías bajo condiciones de sobrecarga para distintas T_{amb} . [100]

2. Corrosión de los electrodos: altas temperaturas fomentan la evolución de las reacciones limitando el transporte de los iones por difusión y resultando en conversiones incompletas ([72], [76]). En consecuencia, cambia la estructura y composición de la masa activa, y va reduciendo su grosor como se comprueba con las experiencias de *T. Omae* [111] en la Figura 26 tras sumergir electrodos con aleaciones al 4% de Sb en electrolitos con temperaturas cada vez mayores.

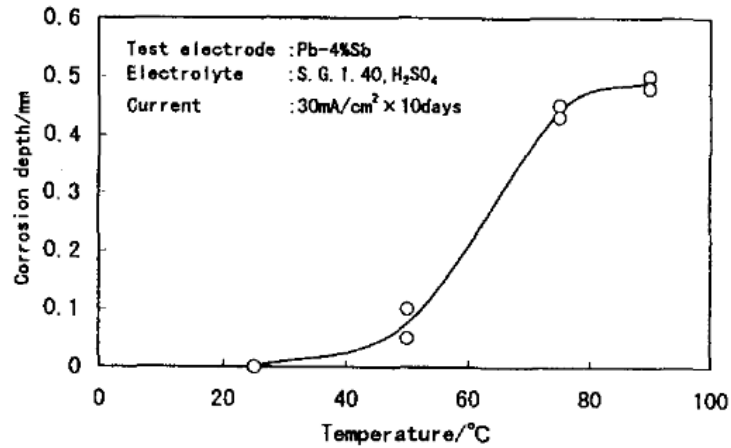


Figura 26. Influencia de la temperatura del electrolito en la corrosión de los electrodos. [111]

La pérdida de agua también tiene como resultado mayor acidez en el sulfúrico, sometiendo a los electrodos a ataques más fuertes y acelerando su corrosión. Debido a que las reacciones son exotérmicas durante la descarga, las altas temperaturas también pueden manifestarse cuando la batería funciona con altos DoD. De esta forma, es posible que se desprendan escamas de corrosión de tamaño microscópico, denominadas dendritas, y que se depositen sobre los materiales activos de los electrodos provocando cortocircuitos y la avería completa de la batería ([72], [76]).

3. Congelación del electrolito: como se observa en la Figura 27, a medida que la batería se descarga y la concentración de H_2SO_4 disminuye, hay más posibilidad de que el electrolito se congele si la temperatura es demasiado baja. Por lo que en invierno tiene especial importancia evitar el funcionamiento a SOC bajos y el control de la estratificación para no contaminar el electrolito y ahorrarse daños en la carcasa [78].

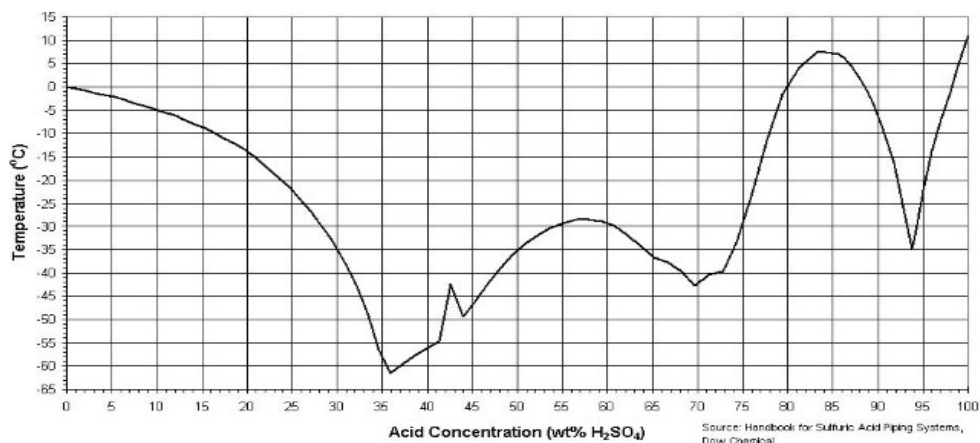


Figura 27. Punto de congelación del ácido sulfúrico en disolución acuosa. [112]

Puede paliarse el efecto de la temperatura ([72], [76], [78]):

- ✓ Seleccionando adecuadamente el sistema de refrigeración y la sala de baterías.
- ✓ Limitando la estrategia de control a temperaturas extremas para que detenga el sistema si es ineficaz la refrigeración en ese momento, al mismo tiempo, que evite que sistema de baterías funcione con ciclos muy profundos o con elevadas tensiones.

4.3.3. Degradación del rendimiento de LAB con el uso

Para garantizar fiabilidad en el diseño y funcionamiento de los sistemas BESS integrados en instalaciones fotovoltaicas son necesarios modelos precisos para estimar el coste de vida útil de dichos sistemas. Estos modelos se elaboran en base a datos de campo que presentan el rendimiento y comportamiento de las baterías a largo plazo y ayudan a comprender la degradación de la capacidad y eficiencia.

S. K. Kim [113] realizó un seguimiento de la eficiencia de carga – descarga y de la degradación de la capacidad de un banco de baterías de plomo-ácido selladas de 250 kW-1200 kWh para ciclos con 70% DoD. La siguiente tabla resume los resultados obtenidos en el estudio. El cálculo de la eficiencia no cuenta con la pérdida del conjunto inversor – transformador. Por un lado, se observa un ligero aumento entre el segundo y tercer año debido a que los picos de demanda se equilibraron a los de consumo. Por otro lado, a partir del cuarto año comienza a decrecer gradualmente debido a que la instalación sufrió errores de comunicación y mantuvo al sistema parcialmente cargado desde entonces.

Año	kWh cargados	kWh descargados	Eficiencia	Ciclos
1	89 047	77 008	86,5	96
2	303 181	263 767	87	334
3	323 830	281 965	87,1	382
4	343 000	284 177	82,9	389
5	80 501	66 877	83,1	95
Total	1 139 560	973 795	85,5	1296

Tabla 3. Condiciones de operación baterías SLA durante 5 años. [113]

En cuanto a la degradación de la capacidad, la Figura 28 muestra los valores reales obtenidos en la descarga comparados a los que aporta el proveedor, los cuales se basan en pruebas individuales en condiciones de funcionamiento específicos. Teniendo en cuenta que el final de la vida útil se alcanza cuando la batería pierde el 80% de su capacidad inicial, se estima que dejarán de funcionar a los 1517 ciclos respectos los 2000 que sostenía el fabricante, debido a que la eficiencia de las baterías SLA disminuye a medida que se reduce la capacidad cuando la tasa de descarga supera los 0,1C.

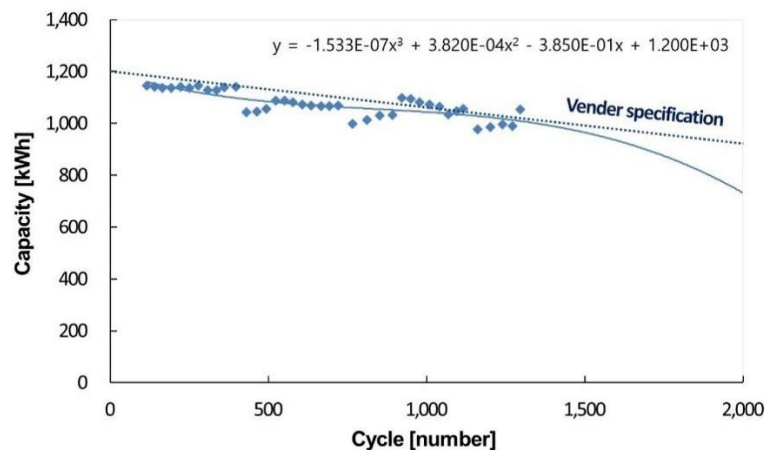


Figura 28. Degradación de la capacidad con el uso. [113]

De esta forma, un punto decisivo a la hora de diseñar estos sistemas para que ofrezcan duraciones prolongadas es la compatibilidad entre los requisitos de la batería y el perfil de carga. En los sucesivos períodos de sol dónde las baterías alcanzan rápidamente la carga completa, también pueden acelerarse los fenómenos de degradación analizados previamente. En el siguiente trabajo anuncia que existe cierta influencia en el funcionamiento de sistemas de baterías el seleccionar un tipo u otro de controlador de carga, ya que disponen de distintas características tanto para la regulación de las tasas de carga como para la protección ante una descarga profunda. Se realizaron pruebas con pequeños sistemas de 12 V/ 100 Ah aplicados al ámbito doméstico para los cinco controladores de carga más habituales en el mercado. [83]

Normalmente la recarga completa de la batería se consigue tras superar el límite de carga y permanecer un período con ciclos de desconexión – reconexión para mantener activados los fenómenos fisicoquímicos internos. Para lograr pocos daños de degradación por sobrecarga, la tensión de carga y el intervalo con la reconexión de la línea del generador deben tenerse en cuenta estrictamente para lograr una recarga en condiciones adecuadas.

La profundidad de descarga permitida oscila entre el 60 – 80% dependiendo del controlador de carga. Por otro lado, una vez que el controlador se desconecta tras la etapa de descarga necesita cierta cantidad de energía para su recuperación. Para lograr el suministro suficiente a los usuarios durante períodos de baja radiación solar, hay que prestar atención a las tensiones de reconexión de la carga y los puntos de ajuste de la desconexión de la carga tienen que seguir las recomendaciones de descarga de la batería.

Se ha comprobado cómo pueden verse reducidos parámetros de rendimiento, tales como eficiencia y capacidad de la batería, ante condiciones de funcionamiento reales. A continuación, se examinan algunas publicaciones que tratan de modelar la vida útil de dichos sistemas teniendo en cuenta los mecanismos de degradación.

Rodolfo Dufo-López [114] compara los distintos modelos para estimar la vida útil de las baterías plomo-ácido. En este artículo sostiene que los modelos clásicos (ciclos equivalentes y ciclos *rainflow*) tienden a sobrestimar la vida útil por encima del 30% de los años de funcionamiento en la práctica, debido a que debe dimensionarse el sistema BESS con altas capacidades para cubrir entre 3-8 días de autonomía, lo que conlleva elevados ciclos de funcionamientos (> 400 IEC). En contraste, el modelo de *Schiffer* fue el más fiel a la vida útil final, alejándose solo un 5% de los 6,2 años de funcionamiento real de la batería, debido a que en este modelo se tienen en cuenta las condiciones más severas de funcionamiento. Finalmente, el modelo sugiere las siguientes recomendaciones operativas para prolongar la durabilidad de las baterías:

- Dado a que la vida útil prevista aumenta a medida que se incrementa el mínimo SOC permitido, durante el funcionamiento cíclico de la batería, el valor del SOC debe ser alto, superior al 50%.
- Si las baterías se mantienen durante largos períodos en estado de flotación, la tensión de flotación del controlador de carga debe ser la más baja posible para garantizar el funcionamiento óptimo respecto a otras aplicaciones donde el SOC es más variable.

El modelo propuesto por *Ammu Susanna Jacob* [115] tiene en cuenta el envejecimiento de baterías de 2V y 500Ah en función de algunos parámetros de estrés como la temperatura ambiente, la profundidad y corriente de descarga. Mientras que la vida útil nominal son 10 años según el fabricante, se obtiene una reducción que puede llegar hasta los 5 años para un clima cálido y húmedo, lo que se traduce en unos costes unitarios de 27€/kWh. Además, en el artículo también se analiza el comportamiento de la batería tras el final de su vida útil, es decir, cuando la capacidad se ha degradado más del 80% de su cantidad inicial, ya que será el usuario quién finalmente decida cuándo sustituir la batería en base a sus criterios de fiabilidad. Por lo tanto, se concluye que para alcanzar la viabilidad económica deberá existir un compromiso entre la disponibilidad y la asequibilidad del sistema.

La siguiente tabla resume la fiabilidad del sistema asumiendo valores de LOLP (la pérdida de carga esperada) y la asequibilidad del sistema con el coste unitario para los escenarios extremos. Por ejemplo, fijando el LOPL admisible al 3% para climas cálidos y húmedos, es decir, aproximadamente al 66% de su capacidad nominal, da lugar a una reducción de costes hasta 21€/kWh y un aumento de la vida útil hasta 8 años.

LOLP	Clima	Degradación batería (%)	Vida útil (años)	Coste (€/kWh)
1 %	Frío	20	8	20,6
	Cálido y húmedo	17,9	4	25,6
3 %	Frío	19	11,5	19,1
	Cálido y húmedo	36,7	8	20,6
5 %	Frío	32,5	13	18,7
	Cálido y húmedo	41,7	9	20

Tabla 4. Condiciones de operación baterías SLA durante 5 años. [115]

4.4. BATERÍAS DE ION LITIO

4.4.1. Detalles de la tecnología LIB

- Madurez y estado del arte

Desde que aparecieron las baterías de litio, entre los años 60 y 70 ([29], [53], [71]), hasta su comercialización empleándose para los primeros móviles, entre 1990 y 1991 ([42], [49], [53], [71]), se ha impulsado la aplicabilidad a tales puntos que en 2017 se registró una capacidad instalada de 45GWh a nivel mundial [49]. Actualmente, la tecnología posee gran nivel de madurez y desarrollo, además de atender a más de la mitad de la demanda del mercado de pequeños dispositivos portátiles [60]. Aunque está disponible comercialmente para sistemas de almacenamiento a escala de red, el coste sigue enfrentándose a diversos retos por el embalaje y protección especial que requieren cuando se fabrican con gran tamaño y potencia ([49], [60]). Entre 2015 y 2020, el despliegue de los vehículos eléctricos reforzó todavía más el interés por estas baterías. Además, teniendo en cuenta que el incremento en los precios de las materias primas no influyó en los costes de las baterías, los expertos prevén que dominarán los mercados en los próximos 10 años, lo que podría terminar encareciendo la tecnología ([41], [27]).

De esta forma, resultan las baterías adecuadas para aplicaciones de pequeña escala por sus ventajas de peso y tamaño respecto a otras, como las de ácido de plomo. De hecho, son las preferidas tanto en la industria del transporte, para híbridos o 100% eléctricos, como en la de electrónica de consumo, para smartphones, portátiles o dispositivos médicos ([28], [54], [58], [60], [61]). Al no ser prácticas ni económicas a gran escala, la mayoría de los proyectos desarrollados en sistemas de microrredes y renovables limitan sus fines a ser demostrativos ([62], [71]).

La química del litio ofrece un gran abanico de usos potenciales y altos rendimientos, por ello, son las más investigadas en el presente ([60], [71]). Por un lado, los avances en los procesos de fabricación persiguen la reducción de costes de producción. Por otro lado, el desarrollo de electrodos especializados, como el titanato, trata de contribuir a la mejora de rendimiento y vida útil; y la búsqueda de aditivos que aporten estabilidad térmica al electrolito a la mejora de la seguridad, ya que algunas aplicaciones provocan fácilmente sobrecargas o requieren sistemas de refrigeración ([53], [41], [60], [62], [72]).

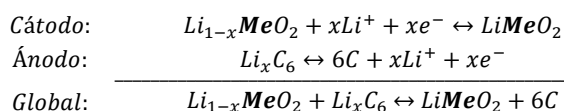
- Componentes básicos

Los electrodos negativos o de inserción, compuestos de grafito (Li_xC_6), y los positivos o de intercalación, de óxidos metálicos de litio (Li_xMeO_2), son porosos y dispuestos en capas para facilitar las reacciones y la penetración de iones de litio ([27], [82]). Los compuestos del cátodo definen el nombre de la batería y su aplicación, existiendo múltiples opciones. Entre ellas, LCO ($\text{Li}-\text{Co}-\text{O}$), LFP ($\text{Li}-\text{Fe}-\text{PO}_4^{3-}$), LMO ($\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$), LNO ($\text{Li}-\text{Ni}-\text{O}$), NCA ($\text{Li}-\text{NiCoAl}-\text{O}$), NMC ($\text{Li}-\text{NiMnCo}-\text{O}$). La estructura interna del cátodo interviene en la capacidad de inserción de los iones litio, por ejemplo, estratificada (LiMnO_2) es más sensible a deformación que cúbica o de espinela ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$) ([53], [54], [57], [72]). A pesar de que los electrodos de grafito ofrecen buenas capacidades y voltajes, son más propensos a sufrir cortocircuitos que otros como los LTO ($\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$), o de Sn y Si, que además mejoran la aceptación de iones ([62], [71], [82]).

Para evitar riesgos de explosión, los electrodos incluyen un separador de PE o PP y van recubiertos en capas de Cu y Al que funcionan como colector de corriente ([42], [54], [72]). El electrolito es una solución formada por sales de litio, como LiClO_4 , LiPF_6 o LiBF_4 , disuelta en carbonatos orgánicos, como carbonato de etileno, de dietilo, dimetil carbonato ([28], [42], [53], [54], [57], [72]). Las capas de electrodos se enrollan formando celdas cilíndricas o se apilan con forma prismática, siendo estas últimas las que aportan mayor tamaño [71].

- Reacciones principales

En LIB, las reacciones se producen mediante sustitución de los $x\text{Li}^+$ iones de litio entre los dos electrodos, de forma que es posible la transferencia de carga y de masa, como se representa en la próxima ecuación ([71], [72]):



Durante la carga, los átomos de litio en el cátodo se ionizan y se desintercalan. La sal de litio trata de reducir la distancia de desplazamiento de los iones al ánodo, acelerando así las reacciones. Cuando los iones llegan al ánodo se insertan en las capas de carbono, y junto a los electrones suministrados, forman un estado enriquecido de átomos de litio ([53], [62], [73]). Si continúa la transferencia de iones, se lleva a cabo la metalización y deposición en la superficie del ánodo, favoreciendo reacciones secundarias que provocan fallos en la batería ([71], [72], [80], [82]). Durante la descarga se sigue el sentido inverso de la reacción y si existe un exceso de iones a intercalar en el cátodo, éste terminará disolviéndose en el electrolito [77].

- Ventajas y desventajas

Una de las cualidades que las distingue del resto son las altas eficiencias, consecuencia de varias ventajas ([28], [53], [54], [61]). El uso de materiales activos con gran capacidad específica les permite almacenar la mayor cantidad de energía en relación con su masa ([54], [56], [57]). Debido a que el litio es el metal más reductor, ofrecen los mejores voltajes de celda y el funcionamiento con las corrientes más altas ([49], [57]). También es destacable la baja autodescarga, ya que las reacciones secundarias son mínimas durante el reposo y los electrolitos no acuosos otorgan relativamente buena estabilidad térmica [71].

Eficiencia	90 – 97%	Autodescarga	5 %/día
Vida útil	15 años ; 3500 – 20 000 ciclos	CAPEX	350 – 547 €/kWh; 976 – 9767 €/kW
Densidad de energía	110 – 190 Wh/kg; 94 – 500 Wh/L	OPEX (O&M fijos)	2,93 – 24,9 €/kW·año
Densidad de potencia	500 – 2000 W/kg; 56 – 800 W/L	LCOS	0,18 – 0,3 €/kWh
T mínima y máxima	0 – 50 °C	Tensión celda	3,6 V

Tabla 5. Parámetros técnicos y económicos en baterías de litio. [29], [54], [58]

Las desventajas principales giran en torno a costes y seguridad. Algunos factores como su frágil estructura, su escasa vida útil cíclica o la dependencia del litio en algunos países restringen económicamente su aplicación a gran escala y con frecuentes ciclos ([47], [60], [62]). Otros, como sus temperaturas máximas y altos voltajes, pueden provocar varios riesgos en la operación, entre ellos, cortocircuitos por sobredescargas y descargas profundas, o fugas térmicas por la inflamabilidad y explosividad del electrolito ([42], [47], [54], [60], [62], [73]).

- Tipología

A parte de las baterías de ion litio (LIB), existen otras dos variantes importantes que vale la pena mencionar, las de litio metálico (LMB) y las de litio – azufre (LSB). Las LMB no se utilizan actualmente debido a que el ánodo sin el grafito queda desprotegido ante fuertes cortocircuitos. Las LSB proporcionan mejores densidades que LIB, sin embargo, los posibles fallos son menos controlables ([29], [42]).

Por estas razones, el análisis comparativo se centrará exclusivamente en la tecnología LIB y sus tipos más comunes, entre los que se encuentran LCO, LMO, LFP, NMC y Li-Po. LCO son las más antiguas y conocidas en electrónica de consumo por sus buenas densidades y capacidades de ciclado, sin embargo, la presencia de Co también aporta fuertes inestabilidades térmicas ([72], [73]). LMO mejora en cuanto a densidades, estabilidad y velocidad de descarga, aunque el coste por ciclo es mayor que LCO, por lo que se prefieren en aplicaciones con descargas rápidas ([72], [73]). NMC combina las dos anteriores mejorando el comportamiento con la temperatura y reduciendo los costes a costa de menores densidades, estando destinada al sector del transporte en los vehículos eléctricos ([72], [73]). LFP tiene todavía menos densidad que NMC pero son las más estables de todas, por lo que ofrecen las vidas útiles más largas dominando los proyectos estacionarios ([58], [73]). Por último, Li-Po es una de las alternativas cada vez más atractivas tanto para renovables como para vehículos eléctricos, debido a que los líquidos inflamables se sustituyen por sólidos poliméricos garantizando mayor seguridad y diseños más flexibles ([49], [60], [61]).

4.4.2. Factores clave que afectan a la degradación de LIB

- Tasa de carga y descarga

Las dimensiones del sistema fotovoltaico y sus perfiles de carga – descarga son los parámetros causantes de las posibles variaciones en las tasas de carga y descarga de estos sistemas de baterías ([72], [80]). La desviación de dichos factores de estrés a sus valores límite afectan principalmente a la capacidad y eficiencia de las celdas, ya que se favorecen los siguientes mecanismos:

1. Formación adicional de SEI: desde el primer ciclo de funcionamiento de la batería, se genera una interfase de electrolito sólido que reduce intrínsecamente la capacidad inicial, cuando éste entra en contacto con la superficie conductora de los electrodos ([72], [80]). Posteriormente, la capa crece a lo largo de la vida útil de la batería y en mayor medida debido a las altas tasas de carga. Un estudio realizado por *P. M. Attia* [116] muestra este efecto en la Figura 29, la cual representa la capacidad específica de un electrodo de grafito con 200 mAh/g de capacidad nominal frente al número de ciclos para distintas tasas de carga (delititación) y descarga (litiación). Al llevarse a cabo delititaciones a 5C, mayor parte del litio quedaría inactivo y se perdería al participar en reacciones secundarias, reduciendo así la capacidad disponible hasta un 75% en caso de carga y 99% en caso de descarga.

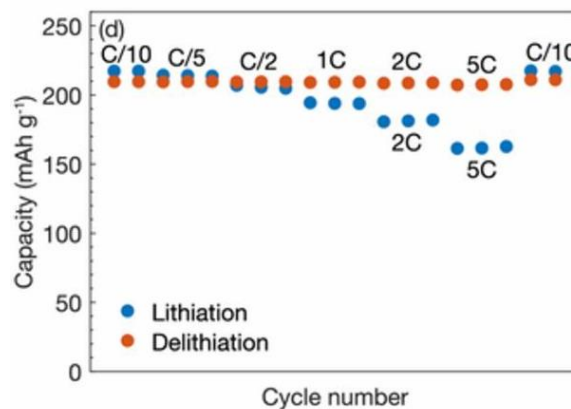


Figura 29. Capacidad vs. número de ciclos para distintas tasas de carga – descarga. [116]

2. Pérdida del material activo en el ánodo: durante la carga, el cambio de volumen del electrodo negativo es mayor que el del positivo, por lo que la batería se expande, mientras que durante la descarga se contrae [80]. De esta forma, pueden formarse grietas en las partículas por los cambios bruscos de volumen en los electrodos, y el grafito sufre una exfoliación, o caída del material activo. *D. Clerici* [95] trató de evaluar la deformación de los electrodos bajo condiciones distintas de carga y descarga. La Figura 30 resulta de mediciones de su espesor en tres baterías distintas (LFP, LCO, NMC) con similares propiedades nominales.

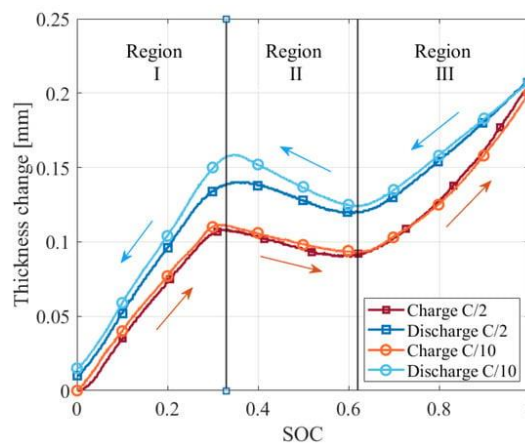


Figura 30. Histéresis del cambio de grosor entre carga y descarga para distintas tasas de carga-descarga. [95]

Debido a las distintas tendencias del cambio de grosor, se diferencian tres regiones conforme se alcanzan rangos de SOC bajos, medios y altos. Las regiones con SOC bajos y altos experimentan mayores cambios de volumen, mientras que en la región con SOC medios se observa la mayor desviación en la tendencia para los procesos de descarga.

3. Descomposición estructural de electrodos: una tensión de corte elevada puede conducir a una sobredelitización del material activo del cátodo, lo que lleva a una disolución de los metales descompuestos en el electrolito, suponiendo una pérdida de la eficiencia coulombica [72]. En la investigación de *H. Zheng* [88] de la Figura 31 izquierda se miden las concentraciones de Mn, Co y Ni en un electrolito LiPF₆. Procedentes de una batería de 4,2V / 134,4mAh/g que funcionó durante 500 ciclos para distintos voltajes de carga, dónde cabe destacar que se acelera la disolución de dichos metales para voltajes mayores de 4,5 – 4,6V.

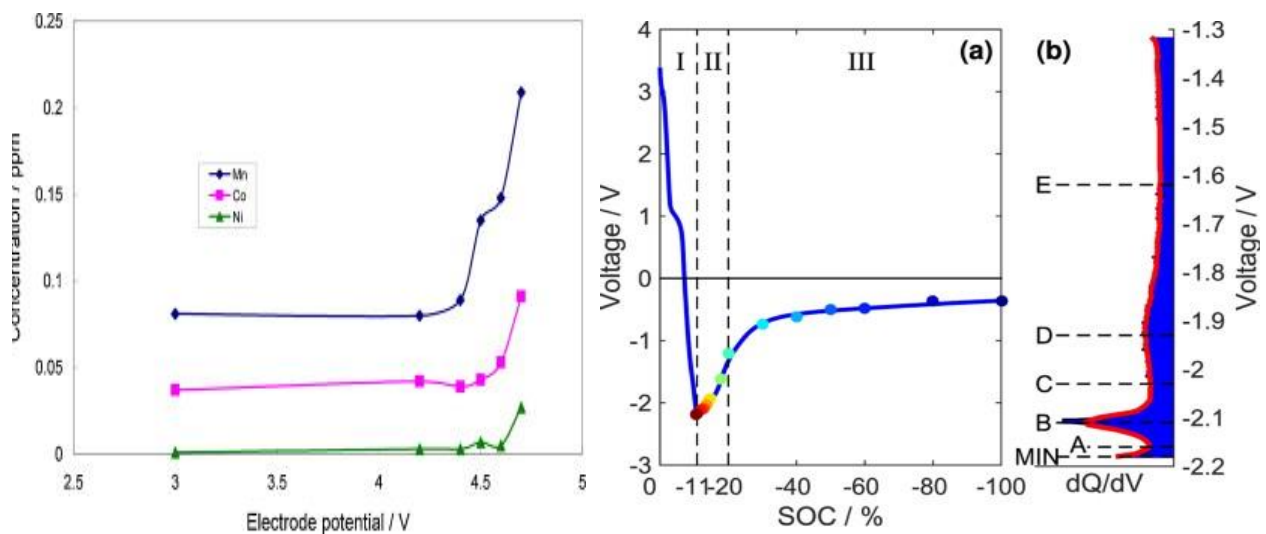


Figura 31 (izq). Concentración cationes metálicos en electrolito vs. potencial en electrodo. [88]

Figura 31 (der). Perfil del voltaje con el SOC (a) y con la evolución de la capacidad (b) durante sobredescarga. [89]

Por otro lado, las bajas tensiones de corte durante la descarga pueden provocar corrosión en el terminal del ánodo [72]. Esta situación se da cuando se somete la batería a sobredescarga como muestra el estudio de *R. Guo* [89] en la Figura 31 de la derecha, la cual ilustra el funcionamiento después de alcanzar voltajes por debajo de 0V. Durante la primera fase, mientras que el potencial del cátodo disminuye debido a la inserción de los iones Li que el ánodo le transfiere al mismo tiempo que va elevando su potencial, en el terminal del ánodo se desencadena la corrosión del Cu. Cuando se alcanzan los mínimos voltajes en la segunda fase, la capacidad repunta a los valores más altos, ya que comienzan a disolverse los iones de cobre en el electrolito. De esta forma, los iones comienzan a depositarse en el cátodo acercando su potencial cada vez más a 0V, pudiendo provocar cortocircuitos y dando paso a *runaway* térmico en la batería.

Los efectos de envejecimiento provenientes de la tasa de carga y descarga podrían reducirse mediante:

- ✓ Bien, sobredimensionar el ánodo respecto al cátodo, como la adición de polvo o láminas de litio para que el exceso pueda convertirse en material activo. O bien, sobredimensionar el cátodo respecto al ánodo con materiales de alta capacidad para compensar también la pérdida de capacidad. [117]
- ✓ Para paliar los efectos de sobredescarga, incrementar la cantidad de material activo en el ánodo respecto al del cátodo también es la mejor opción, ya que puede retrasar la disolución de los iones de Cu hasta un SOC más negativo y permitir mayor margen de tiempo para controlar el límite inferior de tensión con el que funciona la batería. [89], [118]
- ✓ En el caso de las consecuencias por sobrecarga, optimizar el límite superior de voltaje para que se mantenga siempre un bajo nivel de impedancia y evitar fallos en las celdas, o proteger la superficie de las partículas NMC con capas modificadas que doten al material activo de mayor estabilidad. [88]

- Tiempo entre cargas completas

El envejecimiento calendárico se produce inevitablemente a lo largo de la vida útil de la batería independientemente del modo de funcionamiento pudiendo afectar mayormente a la capacidad, y en menor medida a la vida útil ([77], [80]). La temperatura ambiente y los perfiles de carga de la instalación fotovoltaica determinan en gran medida los siguientes mecanismos que favorecen el envejecimiento de componentes:

1. Crecimiento químico de SEI: a mayores niveles de SOC, menor potencial anódico, por lo que el material del electrolito se vuelve inestable y puede llegar a reaccionar con el litio incrustado en los bordes del electrodo de grafito. *I. Gandiaga* [96] ilustra el mecanismo en la Figura 43 de la izquierda, dónde la influencia del SOC en la capacidad de baterías LFP 2,3Ah/3,3V queda en función de la duración en los intervalos de tiempo de almacenamiento. Debido a que la cinética de la reacción se encuentra limitada por la difusión, los estudios correlacionan la tasa de crecimiento químico de SEI a la raíz cuadrada del tiempo en reposo [77].

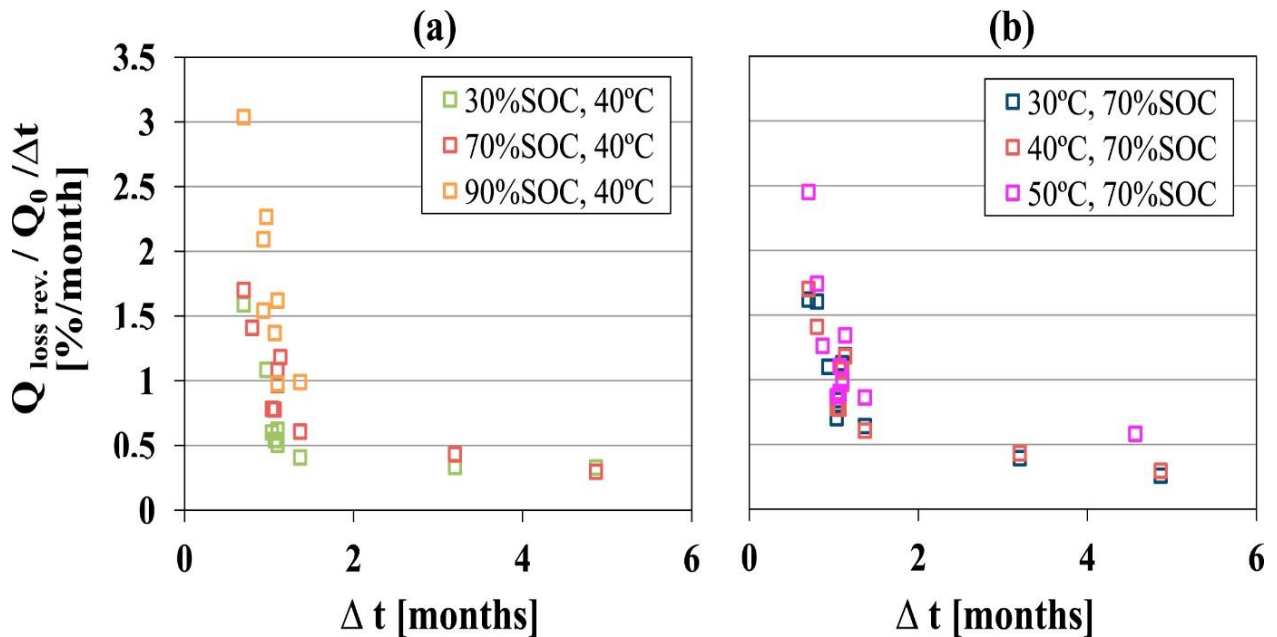


Figura 32. Influencia del SOC (izq) y T (der) en la capacidad para distintos períodos de almacenamiento. [96]

2. Aumento de la resistencia interna: las altas temperaturas durante el almacenamiento fomentan altas tasas de difusión a la capa SEI, y a medida que esta va creciendo, también lo hace la cantidad de material inactivo, lo que incrementa la resistencia interna de la celda ([77], [80]). Por un lado, puede afectar a la vida útil si la capa adicional de SEI llega a formar fracturas en las partículas. Por otro lado, afecta a la capacidad como puede observarse en la Figura 32 de la derecha, que resume las experiencias en las mismas baterías para SOC constante.

La degradación de las baterías de litio durante su funcionamiento en estado de almacenamiento puede evitarse en la medida de lo posible atendiendo a los siguientes aspectos:

- ✓ Durante el almacenamiento, la estrategia de control debe limitar los estados de carga y la temperatura de la sala a valores no demasiado elevados, y mantener la duración entre intervalos de almacenamiento lo más larga posible ([77], [80]).
- ✓ En condiciones normales (> 1V), los ánodos de titanato de litio (LTO) no forman capa SEI ya que son muy estables para la mayoría de los electrolitos orgánicos. Sin embargo, poseen la desventaja de generar gases como H₂, CO₂ y CO durante los ciclos de funcionamiento que provocan fácilmente el hinchamiento de las celdas, lo que puede suprimirse añadiendo pequeñas trazas de SN (succinonitrilo) en el electrolito. [119]

- Ciclos parciales

El envejecimiento cíclico se produce especialmente al recibir en la instalación fotovoltaica perfiles de carga asimétricos respecto los perfiles de descarga ([72], [77]). De esta forma, elevados estados parciales de carga pueden provocar disminución de capacidad, eficiencia y vida útil en la batería ya que pueden desencadenar los siguientes mecanismos:

1. Crecimiento electroquímico de SEI: en este caso, los iones de litio reaccionan para formar SEI dependiendo de los ciclos de carga – descarga, ya que se encuentran mayores tasas de crecimiento durante la litación que durante la delitación, como se ha podido comprobar en anteriores experiencias ([77], [80], [96]). Los resultados de *J. Jiang* [120] en la Figura 33 para baterías de 20Ah permiten comprobar cómo se acelera la degradación de la capacidad para valores extremos tanto de SOC como de DOD.

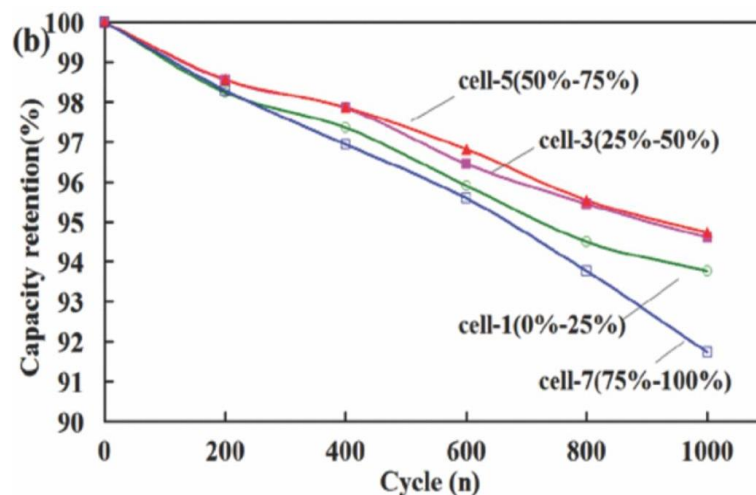


Figura 33. Vida cíclica de batería bajo distintos SOC. [120]

2. Oxidación de metales del cátodo: al cargar y descargar parcialmente la batería, puede darse la acumulación de cierta parte de los iones al concluir cada ciclo y posterior oxidación en el interior de la red, resultando en la disolución de los metales de transición ([72], [80]). El estudio de *K. Takahashi* [121] sobre el efecto del SOC en la degradación de la capacidad y disolución de Mn en dos muestras de óxido de litio-manganeso se resume en la Figura 34. En primer lugar, puede observarse que tanto la pérdida de capacidad y la disolución del Mn siempre son mayores en la muestra 1 que en la muestra 2, con áreas superficiales 3,55 y 0,68 m²/g, respectivamente. En segundo lugar, se observan picos de disolución y capacidad cuando la batería opera con SOC entre 10 – 20%. En tercer lugar, se obtiene el mayor grado de disolución de Mn con el máximo SOC, atribuible a la descomposición del disolvente debido al máximo voltaje.

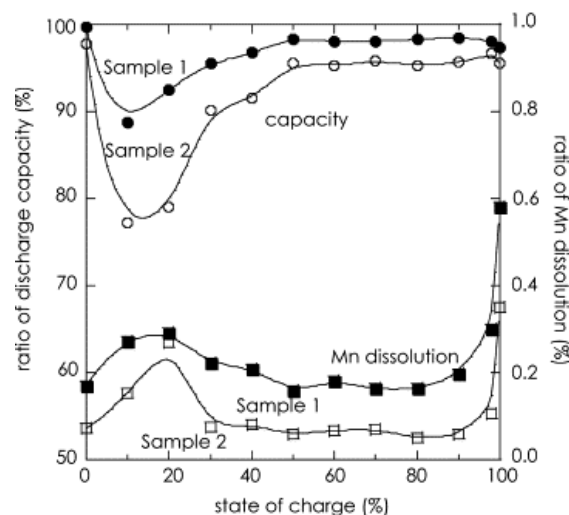


Figura 34. Capacidad de descarga para distintos SOC y grados de disolución de Mn. [121]

3. Lithium plating termodinámico: cuando la superficie del ánodo está completamente litificada, el litio procedente del cátodo se comienza a formar en la superficie en lugar de intercalarse ([72], [77]). Este mecanismo puede explicarse a través de la Figura 35, recogida del estudio de *J. Hu* [102] acerca de baterías LFP. Se obtienen mayores desviaciones con los potenciales de oxidación y reducción normales para mayores concentraciones del electrolito, debido a que aumenta la actividad de los iones de litio.

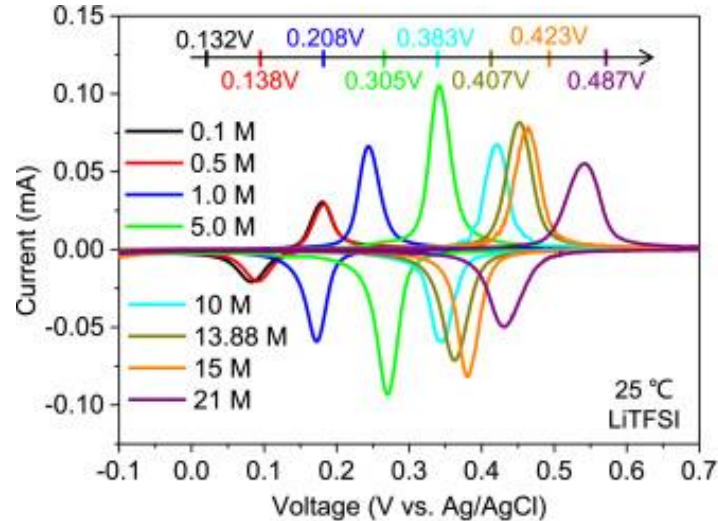


Figura 35. Curvas de voltaje variable en distintas concentraciones de electrolito. [102]

La disminución del rendimiento en baterías de litio bajo condiciones frecuentes de ciclos parciales puede reducirse teniendo en cuenta las siguientes medidas:

- ✓ La estrategia de control podría prolongar la vida útil limitando el voltaje a bajos niveles y SOC intermedios para transportar únicamente la cantidad de litio suficiente, suprimiendo la posible inestabilidad de las estructuras de los electrodos ([72], [77]).
- ✓ Optimizar la estabilidad química y estructural del material de los electrodos para mitigar los efectos de la disolución de los metales de transición. El grado de efecto depende de la facilidad de disolverse de dichos metales. Teniendo en cuenta que el Ni es el más propenso a ser inestable al mezclarse fácilmente con el electrolito, debe existir un compromiso entre el contenido de Co y Mn para lograr minimizar la descomposición tanto a nivel químico como a nivel estructural. [80]

- Temperatura de operación

Tanto los perfiles de radiación como los perfiles de carga – descarga de la instalación fotovoltaica pueden ocasionar condiciones de altas y bajas temperaturas en el sistema de baterías, perjudicando así su rendimiento debido a la aparición de los mecanismos de degradación que se mencionan a continuación ([72], [77], [80]):

1. Crecimiento térmico de SEI: se produce cuando las moléculas del electrolito se descomponen de forma espontánea y depositan productos SEI en la superficie del electrodo sin que exista intercambio de iones de litio. Las altas y bajas temperaturas son las causantes de la posible inestabilidad de los componentes del electrolito, los cuales van a ir incrementando el grosor de la capa y ralentizando la difusión de los iones, traduciéndose en una reducción de la capacidad y conductividad del electrolito ([77], [80]).

M. Schimpe [122] modela la vida cíclica y calendárica de baterías de 3Ah/3,60V en la Figura 36 de la derecha e izquierda, respectivamente. En ambas se puede comprobar que para valores extremos de temperatura y durante los primeros ciclos o semanas de almacenamiento se incrementa la pérdida de la capacidad.

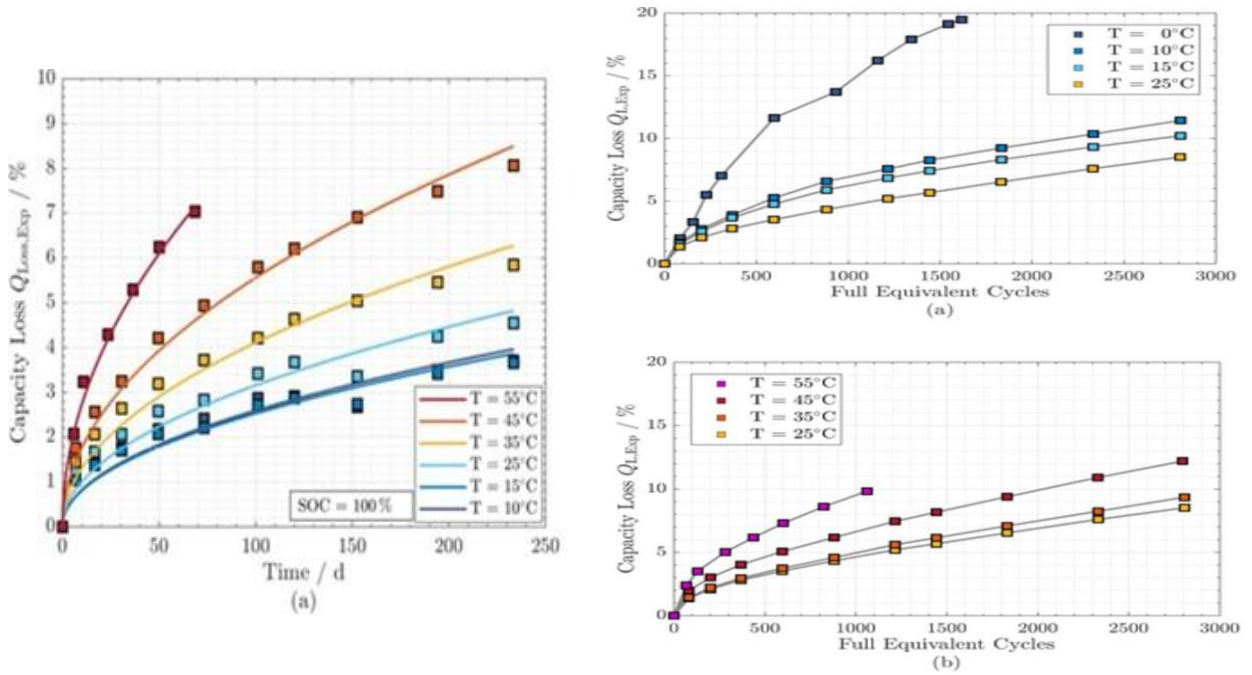


Figura 36. Degradación de la capacidad según la temperatura durante período calendario (izq) y cíclico (der) [122]

2. **Lithium plating cinético:** durante la carga, si la temperatura alcanza puntos por debajo de la congelación del electrolito, la velocidad de formación del litio metálico en la superficie del ánodo se incrementa respecto a la velocidad de intercalación. De esta manera, los productos de dichas reacciones laterales se depositan en el ánodo haciendo que la batería pierda capacidad, resistencia de las celdas, eficiencia energética y tenga más riesgos de seguridad ([72], [77]). La siguiente figura reúne varias experiencias de envejecimiento acelerado realizadas por T. Waldmann [101] en baterías de 1,5Ah para comprobar el efecto de las temperaturas sobre la velocidad de envejecimiento. Esta se representa mediante la ley de Arrhenius determinando previamente la tasa de envejecimiento con las curvas de degradación de capacidad. El cambio de pendiente indica un cambio en el mecanismo de envejecimiento, pues a temperaturas muy bajas, inferiores a 0°C, se favorece el recubrimiento de litio, mientras que, a altas temperaturas, superiores a 50°C, se favorece el crecimiento de la capa SEI comentado anteriormente.

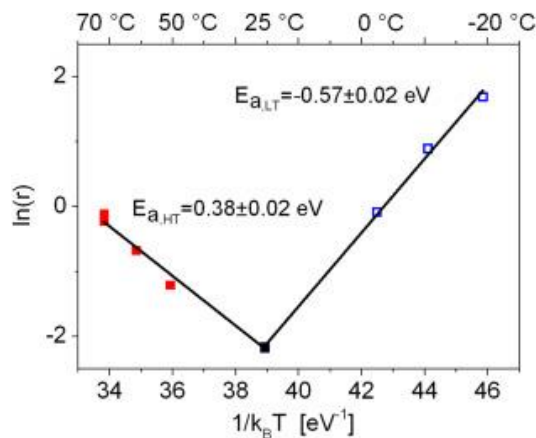


Figura 37. Ley Arrhenius en celdas ciclas a distintas temperaturas. [101]

Es posible reducir los efectos que provoca este factor de estrés atendiendo a los siguientes elementos:

- ✓ Limitación de la temperatura de funcionamiento por medio de la estrategia de control.
- ✓ Selección del tipo de celda acorde a la temperatura prevista de funcionamiento, teniendo en cuenta que ante temperaturas altas las NMC tienen mayor tasa de reducción de capacidad que LFP y NCA. [123]

4.4.3. Degradación del rendimiento de LIB con el uso

En el siguiente apartado se mencionan algunos artículos donde se analiza el comportamiento de instalaciones fotovoltaicas con sistemas de almacenamiento basados en baterías de litio atendiendo a las condiciones reales de operación que provocan una degradación en su rendimiento.

Al igual que anteriormente en las baterías de ácido-plomo, S. K. Kim [113] también estudia el desempeño operativo en baterías de polímero de litio de 250 kW / 450 kWh bajo ciclos de carga – descarga al 80% en el mismo emplazamiento y durante el mismo periodo. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos en los 5 años de funcionamiento. Por un lado, se puede comprobar que la evolución de la eficiencia en las baterías de litio varía menos que en las baterías de ácido-plomo, ya que, en el año 4, se obtienen las variaciones máximas de 0,65% y 2,87%, respectivamente. Esto es atribuible a las características inherentes de las baterías de litio, ya que mantienen la eficiencia constante al funcionar con bajas tasas de descarga. Por otro lado, no se muestran signos de que la eficiencia afecte a la capacidad, a diferencia de las baterías de plomo-ácido. Principalmente porque estas baterías se diseñaron para descargarse durante 1h a potencia nominal.

Año	kWh cargados	kWh descargados	Eficiencia	Ciclos
1	137 369	134 710	98,1	420
2	143 692	140 234	97,6	453
3	142 763	139 031	97,4	473
4	141 998	137 856	97,1	514
5	28 652	28 077	98,0	114
Total	594 474	579 909	97,5	1974

Tabla 6. Condiciones de operación baterías litio durante 5 años. [113]

La curva de degradación de capacidad que se muestra resulta con menor error que las baterías de plomo-ácido, ya que generalmente es más precisa la medición de SOC en las baterías de litio. Cabe destacar que en dichas baterías se observa mayor desviación respecto a la capacidad final garantizada por el fabricante. De este modo, se llevaron a cabo 1766 ciclos frente a los 3000 nominales antes de alcanzar el final de su vida útil. A modo de comparación, las baterías de litio alcanzaron el 80% de la capacidad nominal un 41% más rápido de lo que fijaba el fabricante, mientras que las baterías de ácido – plomo selladas solo un 24% más rápido.

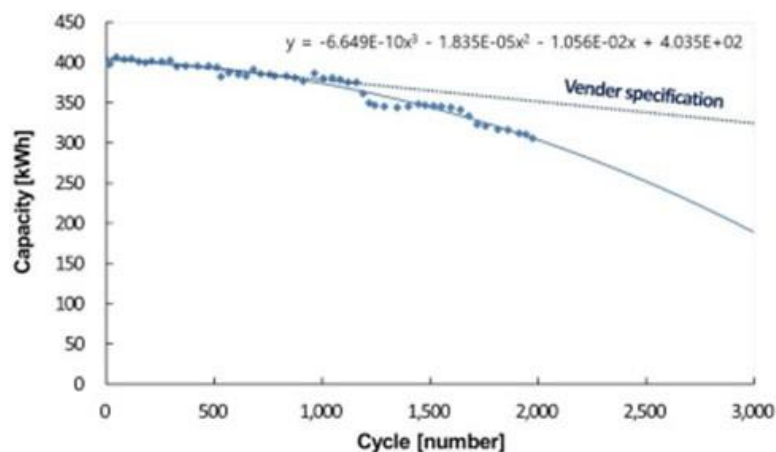


Figura 38. Degradación de la capacidad con el uso. [113]

A la hora de planificar una gestión eficaz de la energía para lograr aumentar la vida útil de las baterías, se requiere una descripción previa de los mecanismos de envejecimiento en función de las condiciones de operación mediante modelos de envejecimiento. Actualmente, puede llevarse a cabo mediante modelos empíricos o mediante modelos físicos. Los modelos de circuitos equivalentes incluyen los efectos de los parámetros de estrés mediante correlaciones empíricas, por lo que proporcionan una comprensión de la degradación limitada. En contraste, los modelos físicos son escalables a la combinación entre distintos mecanismos, como la formación de SEI o el recubrimiento de litio.

El siguiente estudio [124] utiliza el modelo *Newman*, basado en la teoría del electrodo poroso, de una celda de baterías de iones de litio LFP/grafito integrando el mecanismo de degradación más importante, la formación de SEI. Hoy en día el fosfato de hierro y litio (LiFePO_4 , LFP) como material activo positivo se utiliza en los sistemas de baterías estacionarias de iones de litio, es un material interesante por sus aspectos medioambientales, de seguridad y económicos. En concreto, se modela este tipo batería suponiendo que está formada por múltiples celdas cilíndricas de grafito/LFP tipo 26650.

En este caso, el modelo aplicado permite cuantificar la pérdida de capacidad de la celda debido mayormente a la formación de SEI. Durante la simulación anual de celdas de 2,3Ah, se determina al final de cada mes la capacidad virtual realizando un ciclo de carga a 3,6V y de descarga a 2V. Las curvas de descarga se muestran en la Figura 39 de la izquierda, dónde se señalan dos características causadas por los efectos del envejecimiento. Por un lado, la severa disminución de capacidad, la cual resulta del desequilibrio de los electrodos debido a la pérdida de litio activo en la interfase. Por otro lado, la caída de tensión al final de la descarga, que resulta de la aparición y crecimiento de SEI y afecta negativamente a la resistencia interna.

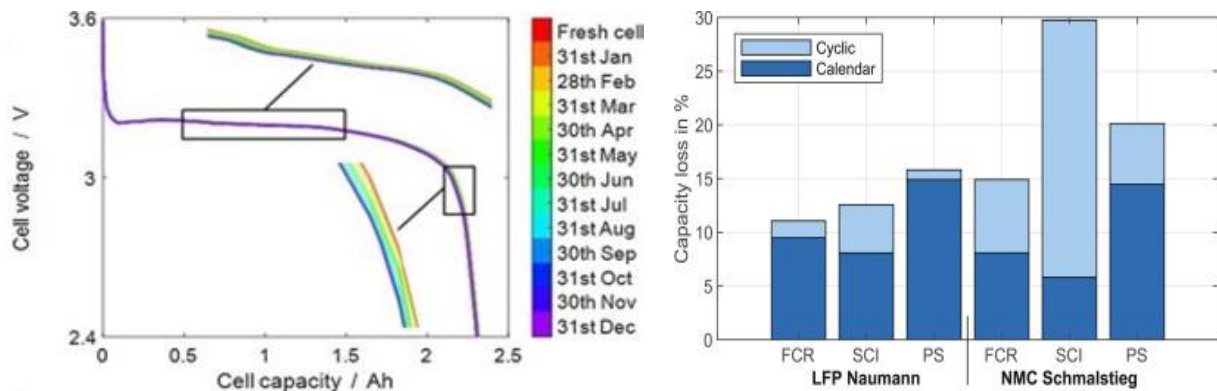


Figura 39 (izq). Curvas de capacidad y voltaje. [124]

Figura 39 (der). Pérdida de capacidad durante funcionamiento cíclico y calendárico. [77]

Por último, *N. Collath* [77] evalúa dos tipos BESS de ion litio (NMC y LFP) en tres aplicaciones distintas, FRC (*Frequency Containment Reserve*), SCI (*Self-consumption increase*) y PS (*Peak Shaving*). En primer lugar, se llevaron a cabo diversas simulaciones para investigar el efecto de los factores de estrés en cada aplicación. En FCR conviene estados de carga moderados y gran cantidad de ciclos poco profundos. En SCI se requieren frecuentes ciclos profundos, ya que la mayor parte del tiempo se mantiene al SOC=100% por perfiles favorables de radiación y al SOC=0% por altas tasas de demanda. Para PS conviene emplear escasos ciclos a plena carga, ya que debe prevenirse de forma continua un posible pico de carga.

Posteriormente, se realiza un análisis de la pérdida de capacidad tanto en estado de reposo como en estado de operación asumiendo 5 años de funcionamiento, los resultados se resumen en la figura de la derecha y se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El modelo LFP tiene mayor estabilidad cíclica que el NMC, mientras que el NMC tiene menor envejecimiento calendárico que el LFP.
- En aplicaciones de regulación de frecuencia, la pérdida de capacidad calendárica predomina en la LFP por los pequeños DOD, y para el modelo NMC también.
- El autoconsumo es la aplicación con mayor pérdida de capacidad cíclica para los dos modelos. Principalmente, se debe a la gran cantidad de ciclos completos equivalentes a una tensión alta o baja, dónde la batería se encuentra vacía o llena la mayor parte del tiempo, afectando mayormente al modelo NMC.
- A la hora de suavizar el perfil de carga, la pérdida de capacidad calendárica domina ambos modelos por los altos SOC promedio y la baja cantidad de ciclos completos equivalentes.

4.5. BATERÍAS FLUJO REDOX DE VANADIO

4.5.1. Detalles de la tecnología VRB

- Madurez y estado del arte

Los primeros estudios sobre baterías de flujo redox (RFB) se encuentran a partir de 1970 por parte de la NASA ([29], [42]) y no es hasta principios de los 80 cuando las baterías de flujo redox íntegras de vanadio (VRB) comienzan a desarrollarse en la Universidad de Nuevo Gales, Australia ([27], [53], [71]). En 1998 fueron lanzados al mercado los primeros modelos de VRB, demostrando su gran potencial a gran escala para abastecer distintas duraciones de almacenamiento que pueden abarcar desde horas hasta días ([27], [53], [58]). Por ello, es una de las tecnologías de baterías que ha adquirido gran madurez y desarrollo en el menor tiempo, y que está disponible comercialmente para ser utilizada en amplia gama de aplicaciones a escala de red ([27], [28], [58], [60], [62]).

Su diseño flexible es el causante de unas características tan exclusivas respecto a las baterías convencionales. Por un lado, pueden adaptarse a la capacidad de potencia requerida por un sistema de calidad de energía, desplazamiento de carga o de regulación ajustando el número de módulos necesarios de VRB. Respectivamente, soluciona desajustes de rendimiento ante variaciones de carga y requisitos tanto de respuesta y potencia de regulación, como de carga y descarga puntuales. Por otro lado, también se adapta a la duración de almacenamiento de energía requerida por cada uno de estos sistemas ajustando la cantidad de electrolitos. De esta forma, también responde ante cortes de energía, períodos cortos de respuesta rápida o largos de frecuencia estable; y almacenando en períodos de bajo consumo o vertiendo energía en alta demanda ([27], [28], [49], [53], [58]).

Sin embargo, no resultan atractivas económicamente a nivel doméstico o en aplicaciones de pequeña escala. Principalmente, debido a que los sistemas con menor tamaño también requieren equipos adicionales, como los sensores de bombeo y las unidades de control, que finalmente repercuten en precios no competitivos. Además, existen desafíos técnicos no resueltos, como la sustitución del separador cada 5 años que implica un alto coste de funcionamiento ([27], [28], [49], [54], [60], [81]).

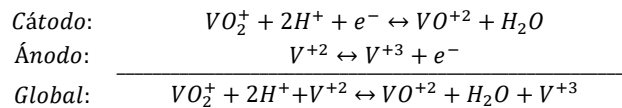
- Componentes básicos

Los electrodos empleados se componen de láminas de grafito por su capacidad para maximizar la potencia específica ([42], [72]). En las VRB, los materiales activos se encuentran disueltos en el anolito y el catolito, los electrolitos de los electrodos negativo, compuesto del par redox V^{+2}/V^{+3} , y positivo, por V^{+4}/V^{+5} ([62], [72]). Para el funcionamiento de la batería los electrodos deben sumergirse en su respectivo electrolito, que puede ser un ácido orgánico, como el sulfúrico, o inorgánico, como el clorhídrico ([53], [58]). Como especie portadora de carga, H^+ tiene mejor movilidad iónica que Cl^- , por lo que suele prepararse una solución de H_2SO_4 al 30% de iones de vanadio del par correspondiente para favorecer la transferencia de carga [72].

El separador entre las semiceldas es una membrana de intercambio iónico (CEM, AEM o anfóteras), su función es permitir un intercambio reversible y exclusivo de especies portadoras de carga, a la vez que equilibra la tensión en la celda y posibilita el fin de las reacciones ([42], [49], [54]). Uno de los candidatos favoritos es el Nafion, un polímero microporoso de fluorocarbono sulfonado permeable a iones H^+ ([53], [72]). Las semiceldas están conectadas a los depósitos de almacenamiento de los electrolitos mediante el sistema hidráulico, por dónde retornan cuando se apaga la batería gracias a los periféricos; todos estos materiales deben ser resistentes al medio ácido como el PE o el PVC.

- Reacciones principales

Durante el funcionamiento de la VRB, los electrodos se encargan exclusivamente del transporte de carga sin participar en las reacciones, mientras que los electrolitos permiten tanto la transferencia de electrones como la de masa, de acuerdo con las siguientes reacciones ([27], [29], [42], [62], [72]):



Cuando la batería absorbe la energía eléctrica en el proceso de carga, se lleva a cabo la conversión a energía química transfiriendo los electrones de valencia entre los iones de vanadio presentes en los electrolitos ([28], [49], [53], [62]). Como refleja el sentido inverso, el par de iones V^{+4}/V^{+5} se oxida en el cátodo liberando electrones y el par V^{+2}/V^{+3} se reduce en el ánodo aceptándolos, ocurriendo el mismo proceso, pero de forma inversa durante la descarga ([27], [28], [49], [57]). Una vez ha concluido la conversión a energía química o liberación de la energía eléctrica, los electrolitos son retirados de la VRB y se deja en reposo para evitar posibles daños en la membrana y reacciones secundarias en los electrodos ([28], [42], [53], [71], [81]).

- Ventajas y desventajas

A parte de las características comentadas anteriormente en cuanto a flexibilidad, la separación de los electrolitos también conlleva otros beneficios. Entre ellos, reduce las posibilidades de cruce de especies activas simplificando el mantenimiento y prolongando su vida útil, y también conlleva escasas pérdidas por autodescarga al permanecer en tanques sellados ([28], [56], [60], [73]). La seguridad de las celdas se refuerza ya que los electrolitos son inflamables y evitan desbordamientos térmicos, además, como los electrodos son inertes, se evitan las averías por disolución o reposición del grafito. Dicha característica adicional también posibilita un rendimiento estable y prolongado con ciclos de descarga profunda ([42], [47], [49], [54]).

Eficiencia	70 – 79 %	Autodescarga	0,3 %/día
Vida útil	18 años ; 7000 – 15 000 ciclos	CAPEX	316 – 836 €/kWh; 1522 – 9054 €/kW
Densidad de energía	16 – 41 Wh/kg ; 10 – 33 Wh/L	OPEX (O&M fijos)	4,85 – 26,5 €/kW
Densidad de potencia	80 – 150 W/kg; 2,5 – 33,4 W/L	LCOS	0,16 €/kWh
T mínima y máxima	-20 – 50 °C	Tensión celda	1,4 V

Tabla 7. Parámetros técnicos y económicos en baterías flujo redox de vanadio [29], [54], [58].

Por el contrario, los aspectos que más desfavorecen a las VRB son sus moderadas eficiencias y densidades. Las densidades influyen principalmente en los altos costes junto a los precios de varios componentes externos, como bombas, sensores, sistemas de alimentación y de gestión térmica ([42], [47], [54], [56]). Las condiciones fluctuantes, como SoC y tasas de carga – descarga contribuyen negativamente en el rendimiento, limitando la transferencia de masa y favoreciendo la pérdida de material activo, lo que origina pérdidas por bombeo y corrientes de derivación ([28], [54], [58], [71], [72]). De esta forma, también puede generar tóxicos como el CO_2 o subproductos que dañen la batería ([57], [90]).

- Tipología

Las diversas opciones de baterías de flujo se clasifican según la solubilidad de los componentes activos en el electrolito. Si cada uno de ellos puede disolverse se conocen como puras/verdaderas/integras, mientras que si al menos alguno de ellos es insoluble corresponden a las híbridas ([27], [28], [49], [54]).

A su vez, los tipos del primer grupo se distinguen por la fase del electrolito, ya que puede encontrarse líquido como en las RFB de vanadio o hierro – cromo, o puede encontrarse gaseoso como en PSB, $H_2 - Br_2$ o $H_2 - Cl_2$, que también están consideradas como FC regenerativas ([42], [47], [54], [56]). Una variante de VRB es la que contiene el par V^{+2}/V^{+3} en el ánodo y el par Br^-/Br_3^- en el cátodo sumergidos en iones cloruro, conocida como V-polihaluro [56]. Las FeCr fueron las primeras baterías de flujo, aunque todavía suponen incertidumbres en cuanto a rendimiento y vida útil ([42], [47], [56]). Las PSB tienen un futuro prometedor ya que sus electrolitos salinos son abundantes y baratos, sin embargo, la síntesis de electrodos de Na_2S_x es compleja y genera cristales de Br y de Na_2S dañinos para el medio ambiente ([27], [28], [49], [54]).

Dentro de las híbridas, las publicaciones se centran mayormente en las baterías basadas en zinc, como Zn/Cl_2 , Zn/Br , Zn/Fe , Zn/Ce ([42], [47], [56]); dónde hay que destacar las de Zn/Br que cuentan con una tecnología madura y disponible para varias aplicaciones. A pesar de compartir ventajas con las VRB, como la descarga profunda, el empleo de especies activas distintas y materiales corrosivos como el Br da lugar a más eventos perjudiciales ([27], [28], [47], [49], [54], [60]).

4.5.2. Factores clave que afectan a la degradación de VRB

- Tasa de carga y descarga

Los siguientes mecanismos de degradación se ven favorecidos por las corrientes líquidas electrolíticas que fluyen por la batería, las cuales quedan limitadas o delimitadas por el dimensionamiento de la instalación fotovoltaica y los perfiles de carga – descarga. En general, las variaciones de estos parámetros pueden provocar la aparición de compuestos no deseados que perjudican el rendimiento y la vida útil de la batería ([72], [81], [97]).

1. Corrosión del electrodo en ambientes ácidos: exclusivamente durante la carga pueden darse reacciones secundarias que disminuyen la superficie electroquímica y dificultando las reacciones con el vanadio. Estudios sostienen que la velocidad del mecanismo depende de las condiciones de ciclado como la tensión de corte y duración del ciclo teniendo más efecto sobre el electrodo negativo. Las reacciones secundarias incluyen la oxidación a CO_2 y formación de O_2 en el electrodo positivo, y la formación de H_2 en el negativo, la cual compite con la reacción $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$. Además de perjudicar el rendimiento, las reacciones consumen densidad de corriente y la formación de gases puede dañar los electrodos (delaminación y destrucción de la matriz), perjudicando también a la eficacia y vida útil [72].

A continuación, *H. Liu* [90] analiza cómo afectan el tiempo y el potencial de polarización en la eficiencia coulombica y densidad de corriente de una batería con electrolito VOSO_4 2M. En la Figura 40 de la izquierda, para diferencias de potencial superiores a 1,6V se observa cómo primero disminuye la eficiencia bastante y luego se estabiliza conforme aumenta la duración de los ciclos. En la figura derecha, para diferencias de potencial inferiores a 1,6V la densidad de corriente disminuye repentinamente y se hace constante cuando crece el tiempo de polarización porque la reacción es controlada por el transporte de masa, sin embargo, para potenciales superiores a 1,6V la densidad de corriente comienza a crecer de forma lineal debido a que cuenta con la corriente provocada por las reacciones de oxidación.

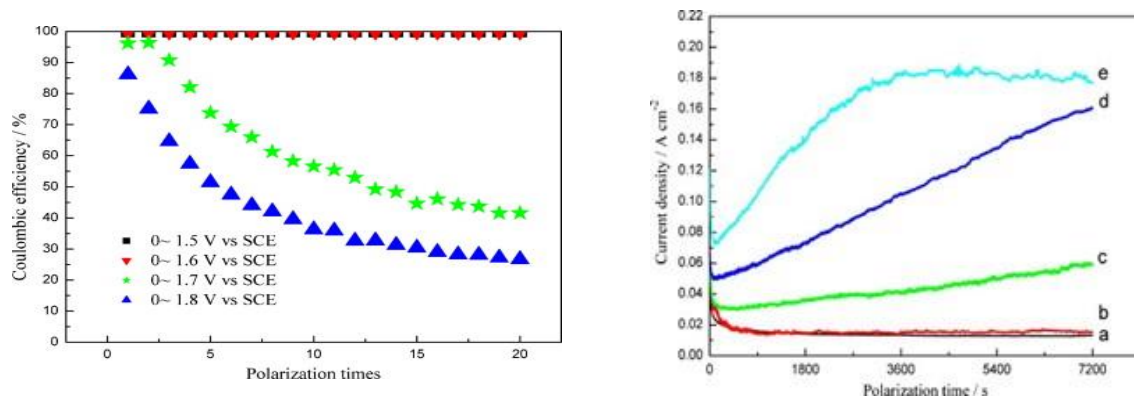


Figura 40. Efecto de potenciales y tiempos de ciclado en eficiencia coulombica (izq) y densidad de corriente (der). [90]

2. Defectos en las placas bipolares: cuando la batería se sobrecarga y se alcanzan voltajes críticos en el cátodo, tienen lugar reacciones secundarias como las mencionadas anteriormente. El oxígeno recién formado es muy activo y se combina fácilmente con el grafito del electrodo positivo ya que en presencia de H_2SO_4 mayor velocidad de reacción, y el hidrógeno puede combinarse con el material de revestimiento de Au/Ti compitiendo con la reacción anódica. De esta forma, se generan defectos en la capa de revestimiento que pueden ocasionar fugas del electrolito y corrientes parásitas que terminen perjudicando la eficiencia de la batería ([72], [81]).

R. K. Gautam [125] representa en la siguiente figura el comportamiento frente a la corrosión de placas bipolares de PE en una VRB sometida a polarización con distintos potenciales durante cierto tiempo. Puede notarse con las figuras (b) antes y (c) después del ciclado, que a partir de 2V los procesos de erosión comienzan a afectar a las placas debido a las burbujas de gases formadas.

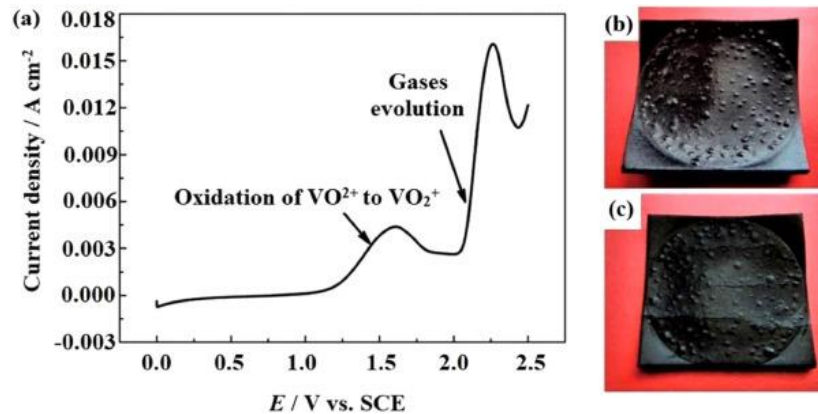


Figura 41. Efecto de la corrosión en placas bipolares a distintos potenciales y densidades de corriente [125].

- 3. Desbalance del electrolito:** el caudal de electrolito y la estructura de la red hidráulica determinan la cantidad de flujo y el tiempo que tardan las corrientes líquidas electrolíticas en llegar a la batería, afectando al rendimiento y eficiencia del sistema debido a varias razones ([72], [97]). En primer lugar, las variaciones de caudal pueden influir en las pérdidas por bombeo, en la potencia de salida y en el tiempo de respuesta. Esto se debe a que operar con elevados caudales incrementa el consumo de las bombas y la difusión por la membrana, sin embargo, reduce el sobrepotencial de las especies afectando a la vida útil, y en algunos casos puede favorecer a la capacidad. En la siguiente figura de Z. Huang [126] puede comprobarse que antes de que la batería alcance estados de carga bajos, el caudal del electrolito no tiene influencia sobre el voltaje de la batería. Es a partir de SOC < 0,2 cuando al aumentar el caudal, mayor es la tensión y con ello la capacidad, a costa de obtener mayor tiempo de respuesta.

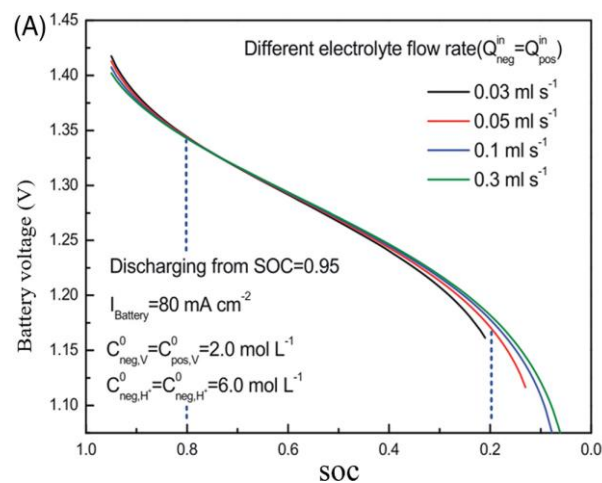


Figura 42. Curvas de descarga para distintos caudales de electrolito. [126]

En segundo lugar, la estructura y longitud de tuberías suelen ser distintos en cada tanque existiendo diferencias entre los tiempos de transmisión, lo que causa diferencias de concentraciones y la degradación del rendimiento del módulo.

Los efectos de la tasa de carga y descarga pueden verse reducidos con las siguientes medidas ([72], [81], [97]):

- ✓ La formación de gases en la semicelda positiva puede aliviarse controlando la tasa de carga, sin embargo, puede incrementarse junto a la temperatura debido a desequilibrios en la resistencia.
- ✓ La composición del grafito (microestructura, técnica de fabricación, homogeneidad) y el entorno (concentración de iones H^+ , gradientes de concentración) son otros factores que influyen en la degradación de las placas bipolares.
- ✓ Adoptar metodologías para el aumento progresivo y control del caudal, el diseño entre longitud y diámetro óptimos, el diseño de la red hidráulica óptimo o para la alimentación del electrolito.

- Tiempo entre cargas completas

Al existir diferencias entre los perfiles de carga – descarga y en la temperatura ambiente pueden darse casos en los que la batería permanezca con elevados estados de carga/descarga durante largos períodos de tiempo ([72], [81], [97]). De esta forma, la vida útil y rendimiento de la batería se ven mayormente afectadas por los siguientes fenómenos de envejecimiento:

1. Pérdida de estabilidad en la membrana: la resistividad del material polimérico que constituye la membrana disminuye cuando se expone durante mucho tiempo a soluciones con alta concentración de H_2SO_4 y V^{+5} . La causa principal es que se acelera la velocidad de reacción en el sentido de producción de V^{+4} , lo que es negativo desde el punto de vista de la estabilidad química de la membrana ([72], [97]). Para estudiar el efecto de la variación en la concentración V^{+5} sobre una membrana no fluorada (SPI), X. Huang [105] recogió en la Figura 43 distintas experiencias para distintas concentraciones iniciales de vanadio y sulfúrico. Es destacable que la concentración de V^{+5} se dispara en las primeras horas y después se estabiliza a lo largo del tiempo, siempre ocurriendo una oxidación más desfavorable cuánto mayor es la concentración inicial de sulfúrico y/o vanadio.

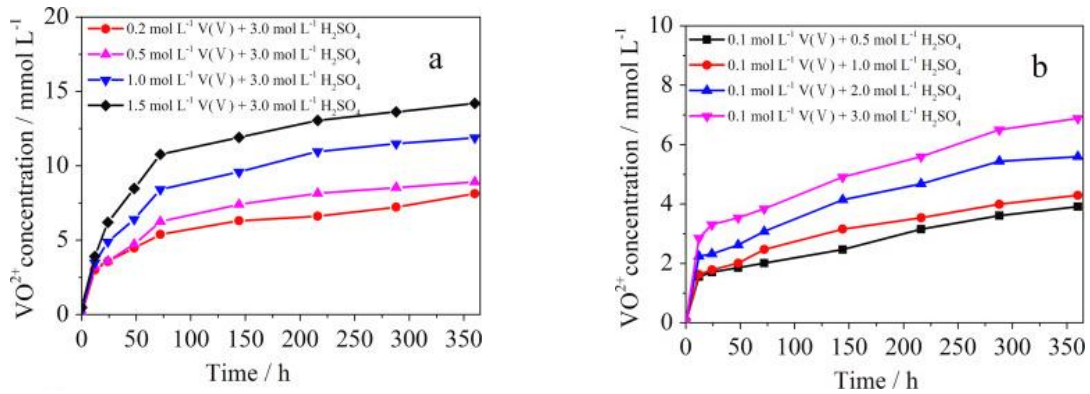


Figura 43. Efecto de la concentración de V(V) (izq) y H_2SO_4 (der) en la producción de V(IV) en el tiempo. [105]

2. Envejecimiento químico de electrodos y placas bipolares: la reacción del carbono con el ácido sulfúrico o el vanadio resulta inevitable tanto para los fieltros de carbono como para las placas bipolares, ya que se favorecen con soluciones muy concentradas y con las altas temperaturas, independientemente de que la batería esté en funcionamiento o en reposo [97]. En estas condiciones, el H_2SO_4 y V se absorben fácilmente en los poros de los electrodos y placas bipolares, y como resultado del incremento de porosidad, aparecen pérdidas de estabilidad mecánica y conductividad eléctrica. M. Park [92] analiza en el siguiente artículo la pérdida de peso en placas bipolares de grafito-epoxi con diferentes composiciones tras ser sumergidas en un electrolito de V^{+5} a $80^\circ C$ durante una semana, dónde cabe destacar que las muestras experimentaron mayor durabilidad a medida que los tamaños eran mayores, como se puede comprobar con las muestras f-GKB de $20 - 80 \mu m$.

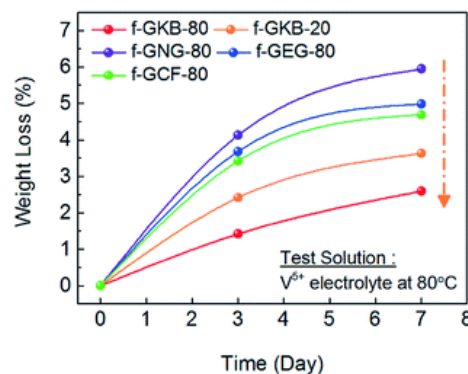


Figura 44. Pérdida de peso en placas bipolares con el tiempo de reposo. [92]

Los efectos de la degradación pueden reducirse atendiendo a las siguientes recomendaciones ([72], [81], [97]):

- ✓ Materiales que soporten altas concentraciones de ácido y elevada potencia de oxidación del vanadio. Utilizar revestimiento para proteger placas bipolares de corrosión, o añadir cierta composición de *ketjenblack* (GKB), un tipo de carbón activado que incrementa su estabilidad.
- ✓ La corrosión en los componentes de carbono puede disminuirse con un sistema de control que se encargue de evitar estados completamente cargados o sobrecargas durante la etapa de almacenamiento.

- Ciclos parciales

Los continuos cambios en los perfiles de carga – descarga y la dimensión del sistema fotovoltaico provocan que la batería pueda acabar funcionando con elevados estados de carga variables ([72], [81], [97]). En estas condiciones se ve perjudicada la transferencia de especies y de corriente eléctrica afectando al rendimiento y a la capacidad de la batería, ya que suceden los siguientes procesos que la degradan:

1. Oxidación de placas bipolares por la corriente de derivación: los flujos de electrolito y los SOC no uniformes pueden generar grandes diferencias de potencial y provocar que la corriente eléctrica derive a las placas bipolares en lugar de atravesar la membrana. El potencial de la corriente de derivación siempre es mayor que el de la principal, por lo que puede activar las reacciones que terminen por corroer estos componentes incrementando las pérdidas por autodescarga, y con ello, el rendimiento y eficiencia de la batería ([72], [81]).

Para comprender el comportamiento y los efectos de las corrientes de derivación, se ha consultado el estudio de *H. Fink* [91]. La Figura 45 de la izquierda resume las corrientes de derivación medidas y calculadas en una VRB con distintos SOC, dónde puede predecirse que la oxidación tendrá mayor efecto cuando la batería funcione con ciclos profundos. La figura de la derecha muestra la corriente de derivación total y eficiencia coulombica para baterías con distinto número de celdas, tratándose de otro factor influyendo en la aparición de corrientes de derivación.

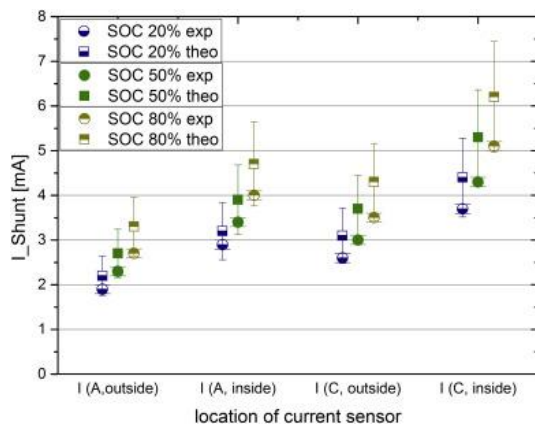


Figura 45 (izq). Comparación de corrientes de derivación según SOC

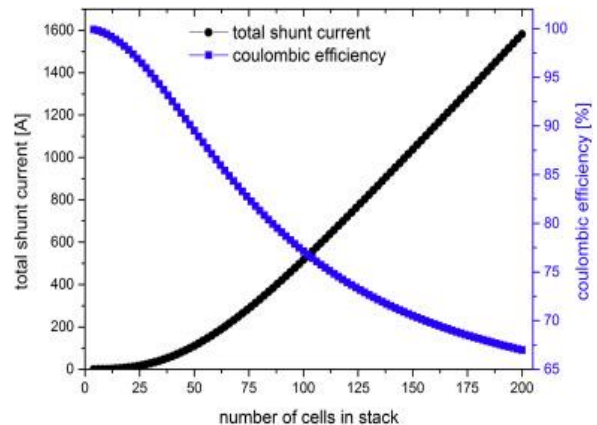


Figura 45 (der). Efecto del número de celdas en corriente de derivación y en la eficiencia coulombica. [91]

2. Cruzamiento de iones V^{+x} a través de la membrana: del mismo modo que el SOC varía durante el ciclado de la batería, también lo hace la composición de los iones V^{+2}/V^{+3} en el ánodo y de V^{+4}/V^{+5} en el cátodo debido a la entrada y salida de flujo de electrolito. Conforme se llevan a cabo estos cambios, aparecen gradientes de concentración a través de la membrana favoreciéndose así la difusión de cada especie desde una semicelda a otra, lo que provoca reacciones secundarias de autodescarga disminuyendo la eficiencia coulombica de la celda [97].

Y. Chou [103] muestra los resultados simulados de una VRB con Nafion en cuanto a variación de la concentración de los iones frente al SOC durante la carga y la descarga. Por su mayor permeabilidad y difusividad, puede comprobarse que el V^{+2} del ánodo (izquierda) es el que más varía su concentración, ya que se difunde más fácilmente generando desequilibrios en el cátodo, por ello, se aprecian más diferencias con cruzamiento que sin este en los perfiles del cátodo (derecha). Por último, cabe mencionar que los perfiles se hacen menos uniformes en el ánodo cuando la batería se carga o se descarga con SOC medios.

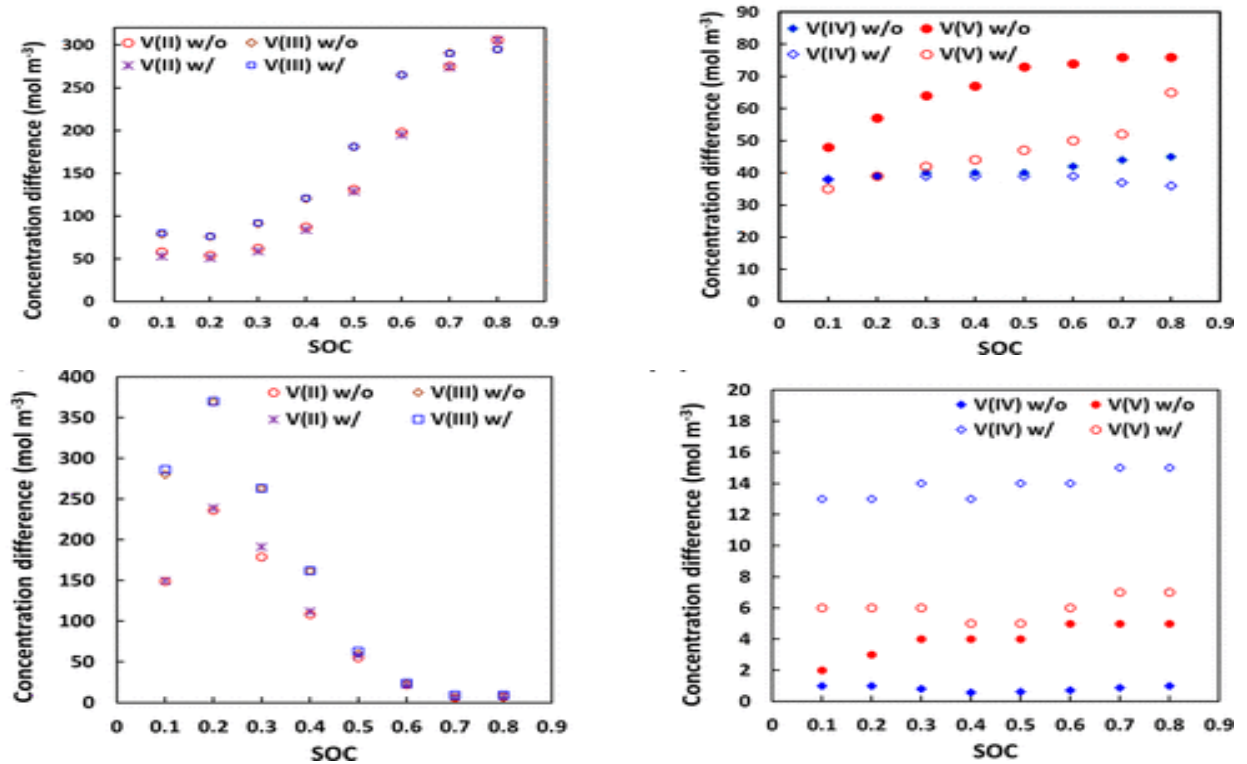


Figura 46. Comparación de concentraciones de iones con (w/) y sin (w/o) cruzamiento en ánodo (der.) y cátodo (izq.) durante la carga (arriba) y la descarga (abajo). [103]

3. Transferencia de agua en la membrana: durante los ciclos de carga y descarga se permite la transferencia de agua a través de la membrana debido al continuo transporte de iones que ocurre mientras que opera. El tipo de membrana de intercambio iónico y el SOC en los electrolitos pueden ayudar a estimar la masa de agua total transportada hacia la membrana. La transferencia nace de la combinación de tres procesos, el movimiento de iones bajo gradientes de concentración, el movimiento de especies de equilibrio de carga y la diferencia de presión entre las soluciones de las semiceldas. Los estudios exponen que la dirección del flujo depende del tipo de membrana (con AEM se da hacia el ánodo y con CEM hacia el cátodo) y de la variación del SOC (descarga 100 – 50% fluye hacia el cátodo, descarga 50 – 0% hacia el ánodo) ([81], [97]).

M. F. Chinannai [127] compara mediante la siguiente Figura 47 el transporte de agua en una RFB de H_2/Br_2 en base a datos experimentales y resultados de simulación, dónde puede observarse que la cantidad transferida aumenta cuándo mayor es el SOC, es decir, cuando el bromhídrico tiene menor concentración y el electrolito está menos deshidratado. Si la membrana acaba funcionando con altos niveles de hidratación perjudica a su rendimiento, y con ello a las pérdidas óhmicas y eficiencia coulombica de la celda.

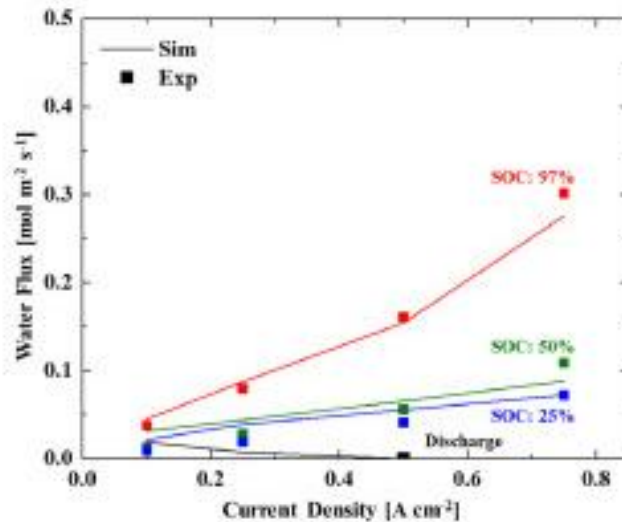


Figura 47. Evolución de la transferencia de agua con el SOC durante la carga de la batería. [127]

Los efectos principales del envejecimiento cíclico pueden reducirse gracias a las sugerencias que se mencionan en los siguientes puntos ([72], [81], [97]):

- ✓ Dimensionamiento adecuado del BESS para minimizar las corrientes de derivación, o integrar en el sistema hidráulico métodos para activar y desactivar estas corrientes.
- ✓ Mejorar la eficacia de la membrana para minimizar en lo posible la difusión de las especies, o implementar un controlador que limite a ciclos no profundos para minimizar el transporte de agua hacia la membrana.

- Temperatura de operación

Las condiciones de radiación y necesidades energéticas de la instalación de generación de energía renovable modifican la temperatura de operación de la batería, ya que pueden afectar a la temperatura ambiente, a la temperatura del electrolito o a la tasa de carga – descarga ([72], [81], [97]). Al superar ciertos límites de este parámetro, el rendimiento de la batería puede reducirse al desarrollarse los siguientes efectos:

1. Desprendimiento del material de los electrodos: cuando se incrementa la temperatura de alimentación del electrolito, el potencial del oxígeno formado por reacciones secundarias es menor, lo que fomenta la velocidad de corrosión del grafito del electrodo, en consecuencia, se erosiona y reduce el rendimiento de la celda ([72], [97]).

En la publicación de *H. Liu* [90] consultada anteriormente, también se midió la densidad de corriente en el electrodo de grafito al ser sumergido en VOSO_4 a distintas temperaturas de operación (siendo $e > a$), expuesto en la Figura 48 de la izquierda. En esta puede observarse que a 0,9V da lugar a un pico que incrementa la densidad de corriente debido a la formación del O_2 , mientras que, a partir de 1,3V se incrementa de nuevo con los perfiles a mayor temperatura por la formación de CO_2 , poniendo en peligro la estabilidad del grafito. En el mismo trabajo, la figura de la derecha refleja cómo disminuye la eficiencia de la celda conforme va aumentando la temperatura debido al consumo de densidad de corriente por parte de las reacciones secundarias.

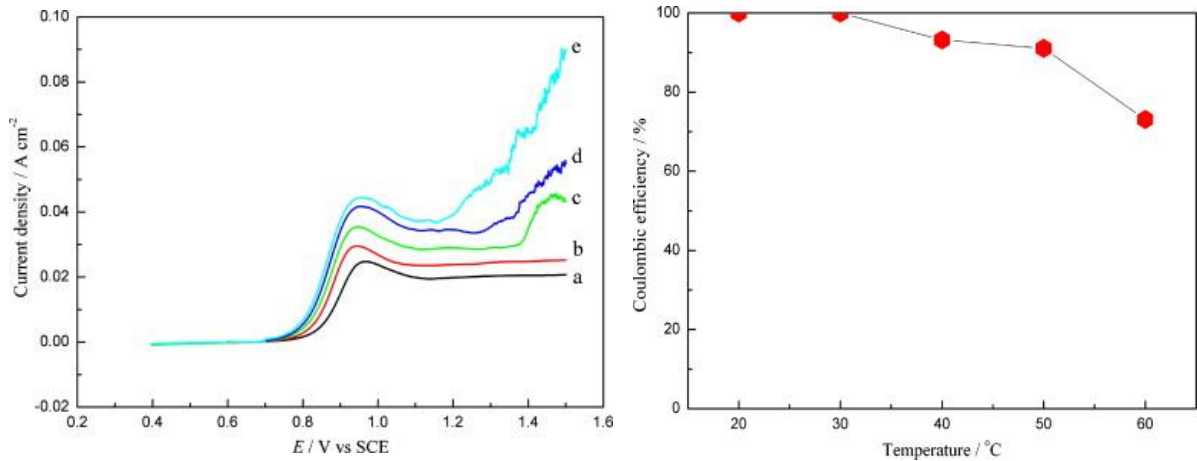


Figura 48 (izq). Curvas potenciométricas del electrodo en solución ácida a distintas temperaturas.

Figura 48 (der). Relación entre la temperatura y pérdida de eficiencia coulombica. [90]

2. Variación de la viscosidad del electrolito: la temperatura limita en gran medida la energía cinética de las especies activas del electrolito, lo que afecta a la resistencia a la transferencia de masa ya que puede impedir el total de interacciones con el electrodo. De esta forma, puede verse perjudicada la velocidad de bombeo y el transporte de iones, perdiendo así rendimiento y eficacia energética [97]. La siguiente figura extraída de la investigación de *J. Ren* [128] muestra que a medida que aumenta la temperatura disminuye la viscosidad de los electrolitos con distintas valencias, sobre todo en variaciones de temperatura por debajo de los 10°C.

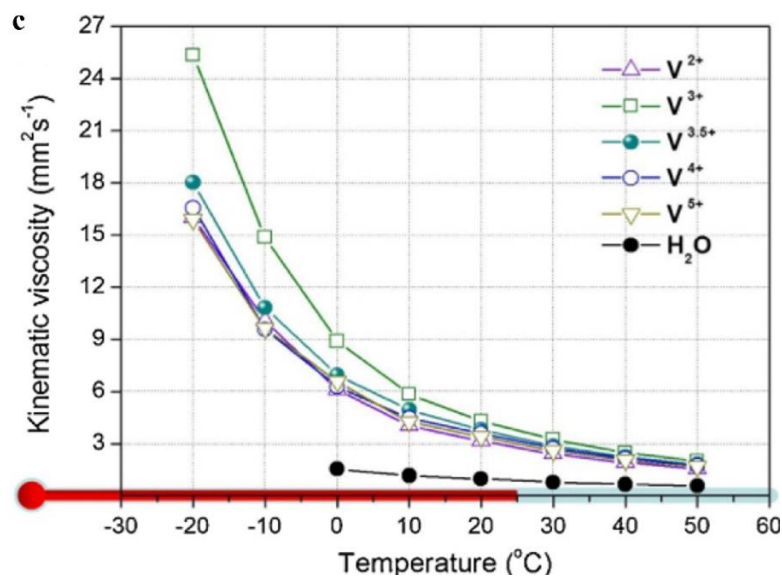


Figura 49. Efecto de la temperatura en la viscosidad de electrolitos y agua. [128]

3. Precipitación en el electrolito: al sobrepasar los límites de temperatura o concentraciones de ácido en el electrolito se puede perjudicar la solubilidad de los iones en los distintos estados de oxidación. El V⁺⁵ es el más inestable, por lo que precipita fácilmente si la batería alcanza el estado completo de carga, formando cristales de V₂O₅ cuando la temperatura supera los 40°C, mientras que el resto de los iones, precipitan en forma de sulfatos cuando la temperatura se encuentra por debajo de 5°C. La precipitación puede complicar el funcionamiento causando bloqueos en válvulas y bombas, lo que acelera su degradación y limita la capacidad de la batería ([81], [97]).

En la Figura 50, H. Lee [98] estudió la evolución de la concentración de iones V y Mn durante el funcionamiento de una RFB de V/Mn con electrolitos 1,5M analizando los ciclos 1, 10, 25 y 50. Tras 10 descargas, parte de los iones de V quedaron en el electrodo positivo, y parte de los iones de V permearon al negativo, mientras que la cantidad restante pasó a MnO_2 durante la carga y después precipitó en el depósito del catolito sin reducirse a Mn^{+2} en la descarga. Después de 25 descargas se observa la misma tendencia en los iones de V pero un incremento de la concentración de los iones de Mn debido a que el tamaño de los cristales disminuye y pueden transferirse fácilmente entre ambos electrolitos.

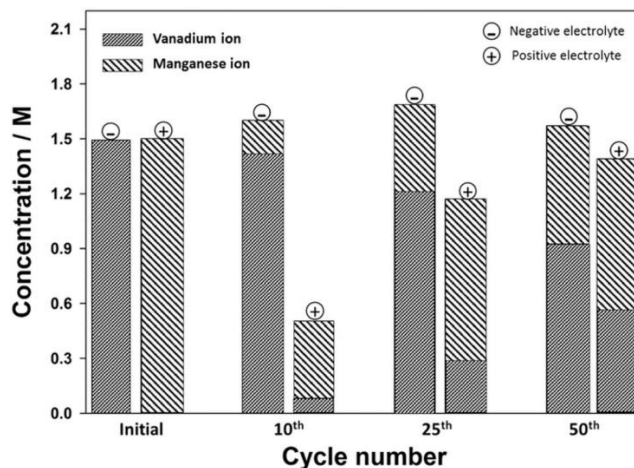


Figura 50. Concentraciones de iones de V y Mn en los electrolitos según el número de ciclos [98].

Los efectos que provocan envejecimiento por alta temperatura de operación pueden mitigarse al integrar en la batería las siguientes estrategias ([72], [81], [97]):

- ✓ Al emplear filtros de carbono muy gruesos es posible absorber la alta tensión, a la vez que mejoran la difusión.
- ✓ Sistema de control que mantenga la temperatura entre los 40 – 10 °C para evitar precipitaciones por inestabilidades térmicas y cambios bruscos en la viscosidad del electrolito.
- ✓ Limitar la composición de V y H_2SO_4 para evitar en lo posible la precipitación por sobresaturación. Se aconsejan los valores $[\text{V}] = 1,6 - 2 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 4 - 5 \text{ M}$ para el rango de temperatura mencionado anteriormente. También pueden añadirse compuestos inhibidores capaces de estabilizar las soluciones muy concentradas de ácido y evitar la precipitación [129].

4.5.3. Degradación del rendimiento de VRB con el uso

De forma análoga a las baterías revisadas anteriormente, se realizará un breve análisis del funcionamiento a nivel de sistema de almacenamiento bajo las condiciones reales de operación que podría mantener el sistema fotovoltaico que la alimenta, y de los distintos modelos que permiten actuar sobre los mecanismos de degradación para la mejora de capacidad, eficacia y vida útil.

Un aspecto esencial de este tipo de baterías es su diseño flexible por la independencia entre la potencia de salida y capacidad de almacenamiento, además de ser el principal determinante del coste final por la elección de los materiales de construcción. Mientras que la potencia viene determinada por el número de celdas y el área de los electrodos, la capacidad por la concentración y volumen de electrolito, de esta forma, los diseños pretenden que el tamaño final de estos sistemas quede únicamente enlazado a las propiedades fisicoquímicas de sus componentes. Los siguientes autores recogieron distintas VRB extraídas de la bibliografía normalizando el número de celdas frente a la potencia con el fin de realizar una comparativa.

Descripción del módulo				Densidad de corriente (mA·cm ²)	Eficiencias (%)		
N/kW	Número de celdas	Potencia (kW)	Electrodo (cm ²)		Coulómbica	Voltaje	Energética
3,1	31	10	2714	60 – 90	93,2 – 93,4	82 – 77,2	76,6 – 72
4,44	40	9	600	50 – 117	n/a	n/a	76 – 66
8	40	5	1800	50 – 80	94 – 95,2	88,3 – 82	83 – 78,4
15	15	1	780	80 – 160	95,3 – 96	87 – 77,5	82,7 – 74,4
20	20	1	625	40	94,4	90,3	85,2

Tabla 8. Comparación de diseños y funcionamientos de baterías VRB a escala de kW. [130]

Por un lado, de las dos baterías con los N/kW menores, tendría menos coste por consumo de material un sistema con más celdas y menos área de electrodos para un mismo nivel de potencia, ya que todavía es un reto la distribución uniforme del electrolito a lo largo del área de los electrodos. Sin embargo, para los dos sistemas con el mismo número de celdas, seguirá siendo más económico la batería con N/kW menor, ya que aporta mayor potencia con menor cantidad de material. También es preciso mencionar que las baterías con N/kW más bajo tienen eficiencias ligeramente menores que las baterías con N/kW más alto, ya que al integrar más celdas son posibles tensiones más altas y corrientes más pequeñas. En cuanto a las dos baterías con la misma potencia, es destacable que un incremento de la densidad de corriente puede ayudar a obtener mayor eficiencia ya que necesitaría menos ciclos reduciendo en lo posible las reacciones secundarias de formación de gases.

Existen varios trabajos que proporcionan información acerca de la degradación en tiempo real de las VRB que concluyen en la búsqueda de los materiales adecuados para conseguir baterías más duraderas. En concreto, C. Choi [131] presenta un estudio del rendimiento y deterioro de una VRB de 9V al ser sometida a 250 ciclos con densidad de corriente constante. Por un lado, en la figura de la izquierda puede observarse cómo pierde capacidad durante los primeros ciclos y después se estabiliza durante los últimos, atribuible al comportamiento típico de una batería flujo redox de Nafion por el cruzamiento de vanadio y de agua por la membrana. Por otro lado, en la figura de la derecha se muestra cómo aumenta la resistencia a la corriente eléctrica (R_{ohm}) y a la transferencia de masa (R_{ct}) en cada electrodo, dónde puede deducirse que los efectos de envejecimiento son más intensos en el ánodo y en la membrana que en el cátodo, atribuible a las altas condiciones ácidas durante el ciclado.

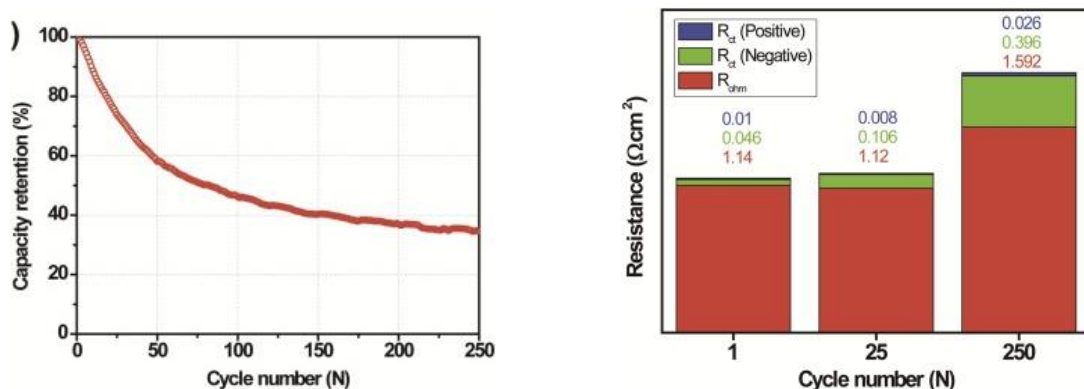


Figura 51. Evolución de la capacidad (izq) y resistencia (der) con el número de ciclos. [131]

Ante la dificultad y coste en el proceso de investigación experimental para detectar posibles anomalías durante la operación de las baterías, una herramienta útil es recurrir a modelos que mediante aproximaciones logren optimizar la estructura y las condiciones de funcionamiento con el fin último de alcanzar un coste final del proyecto lo más cercano a la realidad.

De forma general, existen tres modelos para las VRB, siendo los más utilizados los modelos de circuitos equivalentes por su flexibilidad y sencillez, a pesar de no integrar el comportamiento interno de la celda, como los mecanismos de transporte y reacciones que sí incluyen los modelos electroquímicos. El último tipo son los modelos híbridos debido a que consideran todas las características posibles proporcionando información eficaz para sistemas a gran escala.

A pesar de su carácter reciclable, el consumo de vanadio del electrolito supone un gran reto para el futuro de esta tecnología, principalmente porque las pérdidas de capacidad pueden recuperarse con un buen mantenimiento del electrolito, cuyo coste es el responsable principal de que en algunos artículos no resulte económicamente viable un sistema VRB. [132]

El rendimiento de las baterías flujo redox puede verse perjudicado por las impurezas que pudieran haber permanecido en el vanadio tras su proceso de extracción o recuperación. El efecto principal de estos compuestos es la deposición en alguno de los electrodos, en concreto, metales como Cu y Ni en el negativo durante la carga favoreciendo la formación del H₂, y compuestos como SiO₂ y NH₄⁺ en ambos reduciendo el caudal. Del mismo modo, las impurezas también pueden depositarse en la membrana y comenzar a ensuciarla incrementando la resistencia de la batería, en el caso del Nafion, los grupos de ácido sulfónico gozan de gran afinidad por la mayoría de cationes, lo que provoca su fácil absorción en forma de impurezas. Por estas razones, es esencial la adquisición de electrolitos exentos de impurezas, lo que justifica que en algunos sistemas su coste pueda suponer hasta un 50% del coste total en baterías de 1,2MW – 3,8MWh, y hasta un 119% en baterías de 1MW – 12MWh. [104]

Además, la presencia de ácido concentrado en el electrolito puede perjudicar todavía más la rentabilidad de estos sistemas si los modelos predicen los mecanismos de degradación y estiman eficazmente la reducción de la vida útil. En la tesis de K. E. Rodby [133] se realiza un análisis de sensibilidad para averiguar cómo varía el LCOS teniendo en cuenta la degradación de materiales y del electrolito, además del coste capital y el límite inferior de capacidad.

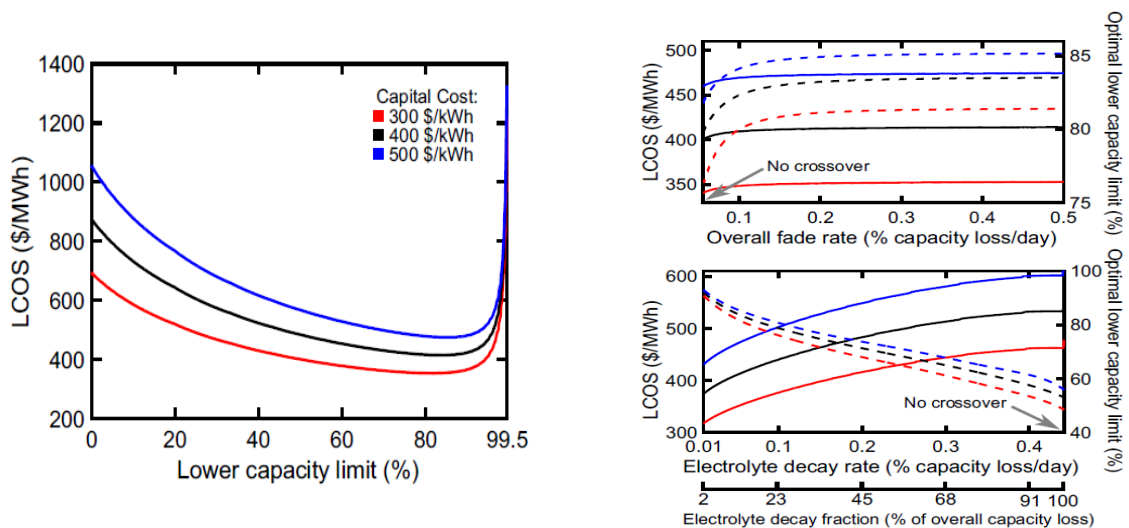


Figura 52. Análisis de sensibilidad LCOS en límite inferior de capacidad y en la velocidad degradación. [133]

La figura izquierda representa la influencia del límite inferior de capacidad, dónde cabe destacar que para límites altos se incrementa el LCOS por los costes de recuperación y mantenimiento. En cuanto a la influencia de la degradación, resultan valores más altos de límites de capacidad óptimos los sistemas con menor degradación y menor LCOS, por lo que resultará atractivo almacenar menos energía a costa de tener mantenimientos menos frecuentes.

5 SISTEMAS POWER-TO-POWER

5.1. DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS P2P

Una alternativa a las baterías que cada vez está cobrando mayor importancia para hacer frente a la solución del almacenamiento de energía procedente de instalaciones fotovoltaicas son los sistemas basados en ciclos de producción, almacenamiento y conversión de hidrógeno P2P (*Power-to-hydrogen-to-Power*). Según la bibliografía consultada ([134], [135], [136], [137], [138]) integran los subsistemas representados en la Figura 53.

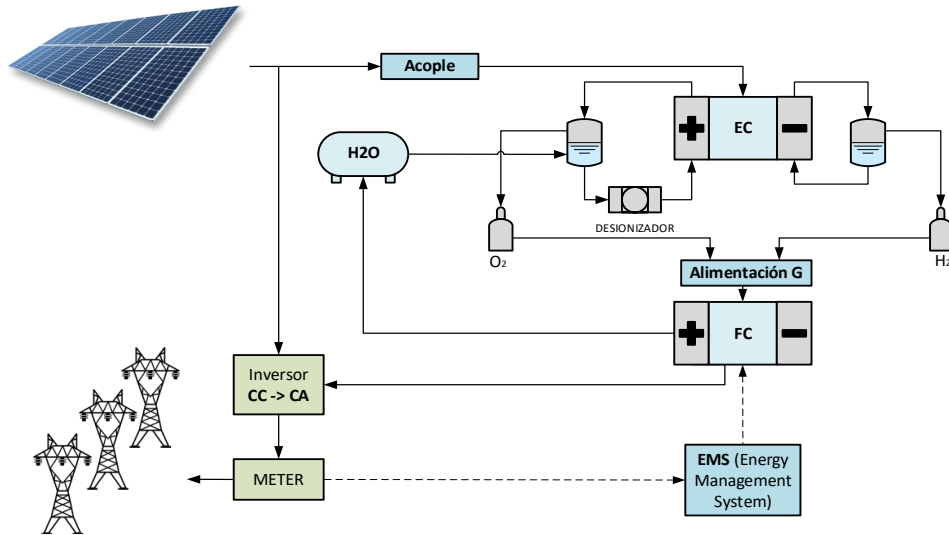


Figura 53. Esquema sistema híbrido de hidrógeno alimentado de PV. [EP], [134], [135], [136], [137], [138]

En momentos con altos niveles de irradiancia, la generación eléctrica no demandada se destina a la unidad de producción de hidrógeno. Después, en los períodos dónde la oferta supere la demanda o caiga el precio de la electricidad, se almacena el hidrógeno en la unidad correspondiente, mientras que cuando haya necesidades de consumo o altos precios de la electricidad, puede inyectarse a la red como combustible (P2H, P2M, P2E), convertirse de nuevo en electricidad a red (P2P), o incluso generar calor y frío (P2H, P2C) [136].

En el sistema P2P planteado, el electrolizador (EC) somete a corrientes eléctricas el agua previamente almacenada y separa las moléculas en hidrógeno y oxígeno gaseoso. Posteriormente, cada producto se destina a un separador de fases para concentrar los gases puros en sus respectivos tanques de almacenamiento, mientras que el agua se recicla hasta su respectivo depósito. A la hora de suministrar electricidad, se convierte antes la energía química en una pila de combustible (FC), dispositivo electroquímico que llevará a cabo las mismas reacciones que en EC pero de forma inversa y con los mismos catalizadores, o no, según la tecnología empleada. De esta forma, se genera agua en la FC como único subproducto de la reacción del H_2 , lo que, comparado a la conversión vía motores de combustión, resulta una tecnología atractiva desde el punto de vista de mitigación de emisiones y de la eficiencia [137].

Como sustancia, el hidrógeno puede aportar varios beneficios ([19], [135]). Además de su obtención fácil y sostenible con electricidad renovable y agua, su baja densidad volumétrica posibilita el almacenamiento y transporte de varias formas y en distintos períodos, desde días a meses [139]. Su abundancia en muchos de los compuestos y procesos habituales del sector doméstico – industrial, como en el agua, hidrocarburos o biocombustibles; y en refinerías o plantas de amoníaco, las cuales llevan suponiendo un 80% de la demanda total durante los tres últimos años ([140], [137]). Sin embargo, el transporte de H_2 en líneas de gas a presión implica problemas en cuanto a la infraestructura disponible, pudiéndose plantear como sustitutivo en redes ya construidas, lo que implica otros problemas en cuanto al deterioro de los materiales. Por ello, debe inyectarse al 15 – 20% de CH_4 , aunque según H. Lamber [137] se prevé que la proporción se reduzca cada vez más. Según la misma referencia, se consumen 18 L $H_2O/kg H_2$ producido, requisito que restringe todavía más su expansión en lugares con escasez de agua o cuyo suministro esté limitado.

Como vector energético, el hidrógeno transfiere otras ventajas adicionales. Su elevada densidad de energía específica hace a los sistemas P2P adecuados para el almacenamiento de energía a gran escala y durante medio – largo plazo [137]. También es apto para corregir intermitencias de energía renovable, ya que el proceso puede ser continuo o discontinuo, pudiendo interaccionar tanto con la red central como consumir la electricidad generada in situ de forma distribuida ([19], [137]). Comparado a los BESS, puede desplazar mayores variaciones estacionales con el mismo tamaño; y su construcción no está tan limitada como PSH o CAES en cuanto a ubicación e impactos ambientales ([19], [137]). Algunas de las tecnologías de EC y FC poseen arranques rápidos y cortos tiempos de respuesta, pudiendo prestar servicios de regulación de frecuencia y de calidad de potencia, por ejemplo, durante apagones o en líneas con problemas de conexión ([39], [60], [137]). Sin embargo, son las mismas que emplean los componentes más caros y al no tener la madurez suficiente, conservan un margen de eficiencia y durabilidad todavía a mejorar ([137], [141]).

Al igual que los sistemas de baterías descritos anteriormente, los P2P cuentan con un EMS encargado de activar la FC cuando haya que suministrar energía, por ejemplo, durante la noche o en horas con insuficiente producción fotovoltaica ([67], [75]). En contraste, pueden distinguirse dos periféricos adicionales en los P2P:

- Por un lado, el acople a la instalación PV determina la controlabilidad del rendimiento del electrolizador. La manera más simple y barata de integrar PV al EC es mediante acople directo en la línea de entrada de CC, pero el EC funcionaría según la temperatura recibida por la PV. Para garantizar un rendimiento estable y elevado se utiliza el acople indirecto mediante un seguidor o convertidor CC – CC que permite ajustar las condiciones de carga PV a las especificaciones del EC ([142], [143], [144]).
- Por otro lado, la gestión de gases del sistema P2P comienza desde su producción en el EC en condiciones ambiente. En el sistema planteado en la figura, tras separar el agua, se comprimen a presión elevada para reducir el volumen de almacenamiento; y antes de alimentarlos a la FC, se expanden hasta una presión cercana a la atmosférica para ahorrar problemas a los componentes ([75], [140], [145]). En la FC, el H₂ se introduce en proporción constante, pudiendo dejar el ánodo abierto al ambiente y suponiendo un desaprovechamiento, o añadiendo purgas de agua y cerrando la salida, ánodo muerto (DEA), pero podrían acumularse inertes, o separando los compuestos problemáticos en una recirculación ([144], [146]).

A continuación, se analizan las posibles alternativas de cada uno de los subsistemas de P2P y se justifican las tecnologías seleccionadas para la comparación con baterías. En la Figura 54 se resume el amplio abanico de medios de almacenamiento y vías de producción – conversión de hidrógeno:

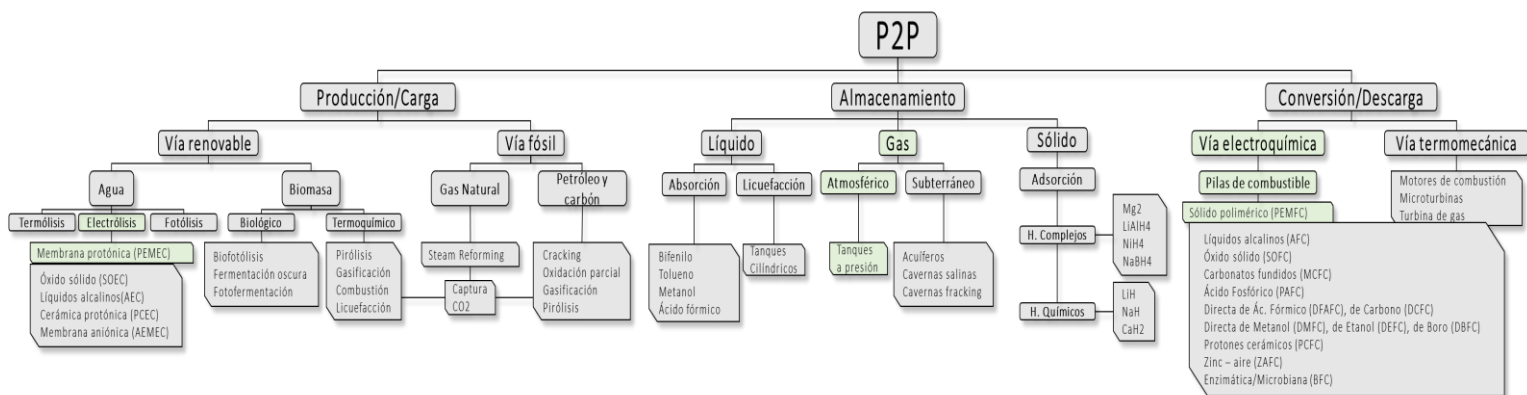


Figura 54. Clasificación tecnologías P2P. [EP], [137], [138], [141], [144], [147], [148]

5.1.1. Técnicas de producción de H₂

Una de las rutas principales para producir H₂ es a partir de combustibles fósiles, como el carbón, petróleo y el gas natural. Suponen los métodos más económicos por su madurez y fiabilidad, pero también los menos sostenibles ya que generan CO₂ junto al H₂ ([144], [137]). Generalmente, se trata de procesos que necesitan altas temperaturas para llevar a cabo las reacciones, por ello, son viables en industrias que gestionen grandes cantidades de calor, como la espacial y la química ([137], [140]). Dichas reacciones se basan en rupturas de enlaces en presencia de O₂, como la oxidación parcial del petróleo y gasificación del carbón, o sin O₂, como el cracking del petróleo y carbón [144]. Actualmente, el reformado del gas natural con vapor constituye más de un 90% de la producción mundial de H₂ debido a su escalabilidad [140].

En estos casos, para que el P2X contribuya a la descarbonización, debe considerarse un sistema de captura y almacenamiento de carbono (CCS) que evite verter el CO₂ a la atmósfera, lo que implica mayores requerimientos de espacio y costes. La siguiente alternativa más limpia es a partir de fuentes biológicas renovables, como residuos agrícolas y forestales, donde los procesos con mayor desarrollo, como la gasificación de biomasa con vapor, pueden diseñarse para ser neutros en carbono o incluso con emisiones negativas al implementar el CCS. Aunque, también habría que considerar la forma de purificar el H₂ [137].

Además, las altas temperaturas de estos procesos pueden interferir en el despliegue de su tecnología en términos de requerimientos y costes. De esta forma, otras opciones más simples, las cuales requieren únicamente la descomposición del agua a partir de fuentes de energía renovable, resultan más atractivas a la hora de abastecer una demanda de energía cada vez mayor. Por estas razones, y debido a que la fotólisis y termólisis son tecnologías emergentes aún en fases de investigación y desarrollo, la electrólisis se contempla en la actualidad como la vía principal para producir hidrógeno renovable con alta pureza ([137], [140], [141]).

La selección de electrolizadores se basa en la temperatura de operación y naturaleza del electrolito. Los más conocidos, emplean electrolitos de óxido sólido o cerámico (SOEC) para temperaturas altas, entre 500–1000°C; y electrolitos líquidos alcalinos (AEC) o sólidos poliméricos (PEMEC) para temperaturas bajas, entre 20–100°C ([137], [140], [141], [149], [150]):

- En SOEC, el gran consumo térmico se compensa con el escaso consumo eléctrico y conllevan más problemas de gestión de calor a costa de tener las mayores eficiencias (80–100%). AEC y PEMEC tardan segundos en estabilizarse y minutos en arrancar y pararse, lo que mejora SOEC con su cinética a elevada temperatura. Sin embargo, es una tecnología demostrada únicamente a escala de laboratorio y los materiales cerámicos, escasamente desarrollados, se degradan rápidamente sino realizan las transiciones entre minutos y horas. Por lo que, son más adecuados para aprovechamiento de calor residual que para funcionamiento intermitente ([137], [140], [141], [150]).
- La tecnología AEC es la más madura y dominante en los mercados actuales, pues sus costes de inversión la hacen fácilmente escalable. A pesar de emplear catalizadores de Ni y electrolitos líquidos que son baratos y garantizan estabilidad a largo plazo, funcionan con bajas densidades de corriente y presiones diferenciales, dando lugar a eficiencias entre el 70–80% y produciendo H₂ puro al 99%. Además, su rendimiento se degrada cuando sufre cortes de suministro eléctrico, respondiendo con arranques lentos ante fluctuaciones de energía renovable. Por ello, requieren mayor tamaño para satisfacer estos servicios y son más utilizadas en aplicaciones estacionarias con cambios de carga lentos ([137], [138], [141], [150], [148]).
- Los electrolizadores con membranas poliméricas PEM de intercambio de protones ganan cada vez más impulso comercializándose en los últimos años por sus diversas ventajas. Entre ellas, compacidad en el diseño por su electrolito sólido, baja resistencia óhmica por componerse de finas membranas, y de baja permeabilidad a los gases y conductividad protónica por su naturaleza polimérica. De esta forma, un reducido tamaño de PEMEC puede operar con elevadas densidades de corriente proporcionando eficiencias del 70–97% y generando H₂ ultrapuro al 99,9%. Las escasas reservas de algunos materiales son las causas principales por las que se potencia su investigación para mejorar su baja durabilidad y alto coste. Aunque el CAPEX es 2–3 veces el de AEC y responden con la misma rapidez, la solidez de PEMEC permite operar con grandes presiones diferenciales adaptándose mejor a comportamientos dinámicos ([137], [138], [141], [150], [148]).

5.1.2. Técnicas de almacenamiento de H₂

Los electrolizadores PEMEC producen H₂ gaseoso a temperaturas y presiones moderadas (20 – 100 °C; 1 – 50 bar) ([141], [140], [150]). Debido a los requisitos de volumen y seguridad que impone el almacenamiento de H₂ en estas condiciones, es necesario someterlo a procesos de compresión, enfriamiento y absorción en otros materiales con el fin de incrementar su baja densidad volumétrica ([75], [137], [144]). Dichos procesos consumen grandes cantidades de energía y su selección dependerá de la aplicación en cuestión [144].

Por ejemplo, en la industria espacial y en algunas aplicaciones marinas se utiliza el almacenamiento de H₂ líquido porque tanto peso como tamaño son claves en los diseños. Sin embargo, es necesario llevarlo hasta temperaturas criogénicas siguiendo un ciclo *Joule – Thomson*, el cual, conlleva casi un 35 – 40% de su contenido energético y elevados precios de materiales sofisticados ([144], [137], [75]).

En aplicaciones donde la cantidad de energía es el factor determinante, como suministro de energía estacionaria, cobra más sentido trabajar con H₂ gaseoso para reducir los costes. Siguiendo esta vía, puede realizarse el almacenamiento incrementando la presión o mezclando el H₂ con otros materiales para mantener la presión y temperatura ([144], [75]).

La adsorción en materiales sólidos es la opción que cada vez está cobrando más interés debido a que los compuestos formados ofrecen las densidades volumétricas más altas ([144], [137], [75]). Los hidruros metálicos son aleaciones capaces de almacenar H₂ gracias a la hidrogenación de un compuesto metálico (Ni, Co, Al) o iónico complejo (AlH₄⁻, NH₂⁻, LiBH₃⁻), mientras que, para la descarga, se lleva a cabo la desorción del H₂ aportando calor ([75], [137], [140], [141]). Se trata de una tecnología fiable al no existir requisitos de seguridad como las altas presiones ni fugas, además, se disponen en tanques de lechos de hidruros metálicos constituyendo estructuras compactas ([141], [144]). A pesar de sus ventajas, existen varios factores que encarecen la tecnología y su influencia en aplicaciones tanto estacionarias como móviles ([75], [141]).

En primer lugar, necesitan altas temperaturas para que la cinética en la descarga sea rápida, lo que deriva a una baja capacidad de almacenamiento, ya que las soluciones desembocan en un incremento de peso, bien integrando metales pesados que resistan, o bien añadiendo más tanques de hidruros metálicos en paralelo ([140], [141], [144]). En segundo lugar, tanto la lenta cinética como la elevada temperatura pueden provocar pérdidas por autodescarga, dando lugar a bajas eficiencias del 88%, que pueden mejorarse aprovechando el calor del sistema de conversión, aunque esto podría limitar la utilización del combustible ([75], [137], [141]). Por último, las impurezas acumuladas en los sitios activos pueden limitar su capacidad y vida útil ([75], [144]).

De esta forma, la solución seleccionada es la más común, confinar el H₂ gaseoso en espacios cerrados a presión elevada. Las opciones principales de mayor dimensión a medio y largo plazo son bajo tierra, haciendo uso de acuíferos agotados, antiguos yacimientos de gas natural y petróleo, y cavernas de sal, pero la capacidad de almacenamiento depende de las condiciones geológicas ([75], [137]).

Los tanques metálicos de fibra de carbono ofrecen mayor disponibilidad, tanto para el almacenamiento como para la distribución de H₂, ya que su diseño puede variar según la aplicación. Normalmente, el H₂ se comprime entre 50 – 400 bar para su almacenamiento, mientras que para su transporte se lleva en depósitos más pequeños de hasta 900 bar ([140], [75]). A pesar de que el H₂ a 700 bar consigue un incremento de densidad del gas entre el 80 – 90 %, esta sigue siendo muy baja en comparación con la de otros combustibles, y la seguridad es otro factor clave que limita la capacidad y el llenado de los tanques [144]. Por un lado, se comprime hasta una presión por debajo de la de diseño que permita el depósito, cuyos materiales poseen cierto grado de resistencia y peso según su uso ([75], [144]). En aplicaciones estacionarias, los de menor presión emplean estructuras de acero y aluminio, mientras que conforme aumenta la presión, en aplicaciones móviles, van sustituyendo los revestimientos metálicos por refuerzos de polímeros de fibras de carbono (CFRP) ([144], [75]). Por otro lado, cuando se carga el depósito puede aumentar drásticamente su temperatura interna debido a la temperatura del H₂ comprimido, siendo necesario materiales con elevada conductividad térmica y mantener la operación de llenado a una temperatura por debajo que dicte la normativa, por ejemplo, por debajo de 85°C con materiales plásticos ([137], [144]). Por ello, su desventaja principal son los costes atribuidos al tamaño de los tanques, equipos de compresión y transferencia de calor, y sistemas sofisticados de control para evitar riesgos por fugas y explosiones [141].

5.1.3. Técnicas de conversión de H₂

En cuanto al sistema de conversión de H₂, actualmente, las opciones factibles dependen de la aplicación del sistema. En el campo de la aviación, las turbinas de gas (TG) son las únicas viables para conseguir vuelos económicos, mientras que, para la generación de energía a gran escala, compiten con las pilas de combustible. Principalmente, porque las FC tienen menores densidades de potencia y son más caras, mientras que las TG están limitadas por la eficiencia del ciclo de *Carnot*, en función de las temperaturas máximas y mínimas ([140], [144]).

Desde el punto de vista de la flexibilidad, las TG podrían presentar problemas en aplicaciones de suministro ininterrumpido si el consumo de H₂ es mayor de lo previsto durante una estación con poca radiación solar. Los motores de combustión interna son la alternativa con mayor madurez, pero los bajos niveles de ignición del H₂ pueden dar lugar a problemas en la combustión que acaben liberando óxidos de N₂. Por lo que, se contemplan las pilas de combustible como la opción más interesante para la conversión del H₂ ([137], [144], [151]).

A pesar de no ser económicamente viables respecto a las actuales vías convencionales de conversión, las pilas de combustible destacan por maximizar los beneficios potenciales del H₂ al ser neutras en carbono. También pueden distinguirse por su modularidad y estabilidad que otorgan versatilidad al diseño y facilidad de transporte, por sus recargas rápidas y suministro de capacidad constante al utilizar menores temperaturas, además de tener menor nivel de ruido y vibraciones ([73], [141], [137], [144]).

Al igual que en los electrolizadores, el electrolito y la temperatura determinan el tipo de reacción, la potencia y la eficiencia de la pila de combustible, por lo que sus mecanismos sólo difieren en el sentido de reacción y transferencia de calor ([137], [151]). Como la reacción en este caso es exotérmica, los electrolitos líquidos pueden dar más problemas de corrosión con los incrementos de temperatura, sobre todo en pilas que funcionan con temperaturas moderadas y tienen catalizadores valiosos, como las de ácido fosfórico (PAFC), o en aquellas que requieren altas temperaturas, como las de carbonatos fundidos (MCFC). Otras FC que trabajan con bajas temperaturas, que el electrolito sea líquido también implica la disolución de compuestos problemáticos, como el CO₂ en las pilas de combustible alcalinas (AFC). Aunque esta limitación de vida útil no supone tantos inconvenientes en aplicaciones espaciales y militares, donde se utiliza debido a su capacidad de respuesta rápida y bajos costes de materiales ([73], [152], [151]). Por estos motivos, las FC con electrolitos sólidos son las más prometedoras hoy en día, además de estar más desarrolladas tecnológicamente y comercialmente ([72], [137], [140], [141], [143], [152]):

- Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) integran electrolitos cerámicos de alta conductividad iónica, estabilidad química y resistencia mecánica. Esto hace posible la descarga con las mayores temperaturas, entre 800 – 1000 °C, y con las mejores eficiencias, entre 60 – 80%, si además está integrado a motores de combustión para cogeneración. Por lo que es usada ampliamente en la industria eléctrica para generación distribuida o en algunos servicios auxiliares, como suministro ante cortes eléctricos. Sin embargo, el uso de altas temperaturas repercute significativamente en los costes, como el difícil control del calor que puede deteriorar los materiales, o los arranques lentos por el tiempo de espera mientras se calienta.
- Las pilas de combustible con membranas de intercambio de protones (PEMFC) ofrecen soluciones a los problemas anteriores gracias al electrolito polimérico que permite altas eficiencias, entre 50 – 60%, a bajas temperaturas, entre 40 – 80 °C. Así, mejora significativamente el tiempo de respuesta a servicios de calidad de potencia, y ligeramente la vida útil para generación centralizada además de distribuida. Aunque la gestión térmica se reduce a mantener hidratada la membrana, puede verse afectada por los frecuentes ciclos de carga – descarga, por ello requiere auxiliares para su correcto funcionamiento. El precio de estos elementos sumado al de los catalizadores son la causa de su elevado precio.

Como se ha expuesto, las pilas de combustible PEM son consideradas como el mejor método para convertir la energía eléctrica, junto a los depósitos a presión para almacenar H₂ y los electrolizadores PEM para producirlo a partir de energía fotovoltaica. Una vez justificadas las tecnologías elegidas, en los siguientes apartados se profundizará en los aspectos técnicos y económicos de los equipos más propensos a degradación, es decir, el electrolizador y pila de combustible PEM, a efectos de comparar finalmente el sistema P2P en su conjunto con las baterías.

5.2. FACTORES QUE AFECTAN A LA DEGRADACIÓN DE SISTEMAS P2P

En las baterías se mencionaron las causas generales por las que la tecnología fotovoltaica podría promover los mecanismos generales que degraden estos dispositivos. De forma similar a los componentes de sistemas basados en hidrógeno, la naturaleza estocástica de la energía solar también genera el deterioro de en los componentes de electrolizadores y pilas de combustible, con algunas diferencias claves respecto a las baterías:

- En cuanto a las condiciones de operación irregulares, las variaciones en las presiones de operación son relevantes en electrolizador, tanque de almacenamiento y compresor. Entre los peligros que implica trabajar con hidrógeno a elevada presión, algunos autores indican la importancia del control de la concentración del oxígeno en el sistema de suministro de gases de la FC en el caso de realizarse con aire [146].
- En cuanto a las condiciones de diseño insuficientes, el acople directo requiere de un controlador que optimice de forma dinámica el número de módulos PV y celdas EC requeridas disponibles [144]. El suministro de H₂ con recirculación externa requiere de un sistema de regulación basado en eyectores [153].

El siguiente análisis de los mecanismos de degradación se centrará en los mismos parámetros de estrés tenidos en cuenta anteriormente (tasas de carga y descarga, tiempo entre cargas completas, ciclos parciales y temperatura) incluyendo la presión de operación. Algunos autores señalan que los electrolizadores, al tener los mismos catalizadores, condiciones de operación y fluidos operativos que las pilas de combustible, experimentan de manera similar los mismos mecanismos de envejecimiento [154]. Sin embargo, las direcciones de flujo son distintas [150] y puede llevar a comprensiones erróneas a la hora de analizar el comportamiento de la degradación, por ello, se exponen a continuación los más influyentes para cada uno:

- 1. Envejecimiento de electrodos:** procesos que implican cambios en la composición de los electrodos, ya sea por las condiciones dinámicas de operación ([155], [156]) o por defectos en su fabricación ([150], [157]):
 - En los ECs afecta principalmente al catalizador del ánodo con el desarrollo de capas de óxido cuando se somete a sobrepotenciales. La aglomeración y crecimiento de partículas incrementan la resistencia óhmica y la resistencia a la transferencia de carga del electrolito [158], el cual, puede sufrir deformaciones bruscas que acaben descomponiendo su estructura interna [155]. Cuando el electrolizador lleva a cabo arranques y paradas frecuentes son más probables estos procesos ya que aparecen flujos inversos de H₂O – O₂ generando excesivos cambios de potencial [159].
 - En las FCs son los mecanismos que más influyen en su vida útil, concretamente, suelen producirse más en el cátodo al recibir mayores potenciales, aunque el ánodo desempeña un papel fundamental limitante [157]. En algunos estudios se muestran los defectos que sufren los materiales, cuya estructura se vuelve más frágil [160], y en otros se considera que las causas están ligadas a continuos arranques y paradas en condiciones severas de temperatura, humedad y densidad de corriente ([157], [161], [162]).
- 2. Transferencia de masa del catalizador:** mecanismos que generan pérdidas de material activo en el electrodo, ya sea por efectos acumulados de la degradación ([163], [164]), por cambios en las condiciones de operación ([155], [156]) o por carencias locales durante la construcción ([150], [157]):
 - En los ECs se dan con el tiempo de varias formas, pasivando el catalizador por corrosión [163], perdiendo grupos funcionales por ataque químico [155], o disolviéndose catalizador por un diseño no optimizado [150]. C. Rakousky [155] justifica la causa operativa principal con los altos potenciales que puede experimentar el ánodo, afectando considerablemente a los costes si pierde su recubrimiento.
 - En las FCs el rendimiento y la vida útil se ven también perjudicados quedando limitados por la disolución de los iones desprendidos tras su deposición en el catalizador ([164], [157]). Investigaciones revelan que al someter la FC a valores de tasas de carga – descarga, presión y temperatura fuera de sus límites ([157], [162], [165]) incrementan la velocidad de la corrosión [156] y desemboca en la pérdida de material activo por la aglomeración de catalizador y en la mala gestión de gases en las placas bipolares ([162], [164]).
- 3. Disipación de carga transferida:** fenómenos que perjudican la transferencia de protones debido a un electrolito defectuoso, a intermitencias o a incidencias previas durante la operación ([150], [164]):
 - En los ECs, cuando el agua alimentada llega con impurezas catiónicas, el electrolito se desactiva y dichas sustancias se acumulan causando pérdidas óhmicas y de conductividad [166], [167].

Aunque es un proceso reversible, el electrolito contaminado pone en riesgo la operación facilitando el cruce de gases y la perjudica la pureza del H₂ producido con el flujo permeado ([158], [168]). Los cortocircuitos pueden aparecer por deformaciones y por adelgazamiento del separador ([150], [163]).

- En las FCs, suministrar repetidamente condiciones de circuito abierto, bajas temperaturas y valores de humedad y densidades de corriente fuera de los límites trae consigo la reducción de su vida útil y eficiencia ([157], [162]). En las PEMFC los efectos aparecen principalmente en la membrana, como el secado o la inanición de gas por la menor o mayor producción de agua, grietas por las frecuentes tensiones mecánicas y el colapso en el suministro de agua por la reducción de su actividad ([157], [164]).
- 4. Reacciones no deseadas:** engloban las posibles interacciones de las especies utilizadas en el proceso pero que acaban perjudicándolo. Dado a que el H₂ puede entrañar riesgos durante su uso y almacenamiento en procesos estacionarios a elevadas presiones, sus diseños quedan condicionados desde el punto de vista operativo ([155], [160]) y desde el punto de vista constructivo ([150], [157]):
- En los ECs, dichas reacciones pueden tratarse de ataques de radicales intermedios a los sitios activos del catalizador, intercambio de protones con las impurezas catiónicas [150], formación de hidruros metálicos activos, óxidos hidratados activos causando pérdidas de rendimiento [163], o combustión entre H₂ y O₂ si la concentración en algún compartimento supera el límite de inflamabilidad (95.8 – 3.9% [168], [148]). La erosión en el separador o la actividad de los catalizadores fomentan la mezcla de estos gases [169].
 - En las FCs sometidas a alta temperatura pueden activarse reacciones que lleguen a producir contaminantes [162]. En las PEMFC que trabajan con ciclos parciales es habitual el cruce de gases por la membrana, la cual, puede sufrir degradación química por la formación de peróxidos de H₂ o térmica por la aparición de puntos calientes ([157], [162]).

Las herramientas que se emplean para modelar los aspectos de degradación en los electrolizadores y pilas de combustibles están limitadas por el análisis experimental de las etapas no observables, incluyendo enfoques que no entran dentro del alcance del proyecto. La influencia de las condiciones operativas comentadas, pueden dar lugar a etapas más rápidas y a otras más lentas, lo que obliga a describir equilibrios de reacción complejos dependientes de múltiples variables [170]. La durabilidad de los tres subsistemas principales de los P2P no tiene por qué coincidir dificultando la estimación de la vida útil global. Varios autores coinciden en que el rendimiento en las pilas de combustible se degrada más rápido que en los electrolizadores y en las unidades de almacenamiento ([19], [137], [138]). Dichas dificultades influyen fuertemente en la estimación de costes iniciales, generalmente menores en aplicaciones móviles que en estacionarias ([19], [171]).

Del mismo modo que en las baterías, las siguientes páginas exponen una descripción más detallada de la tecnología PEM en electrolizadores y pilas de combustible, los diversos mecanismos de degradación identificados en su utilización para el almacenamiento de energía renovable, y finalmente, se analiza su desempeño durante su funcionamiento, en cuanto a desviaciones de durabilidad, eficiencia y capacidad observadas por varios autores consultados.

5.3. SISTEMAS P2P CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

5.3.1. Detalles de la tecnología PEMEC y PEMFC

- Madurez y estado del arte

PEMEC surge a partir de 1960, junto a la llegada del nuevo marco energético basado en la descarbonización pudiendo desempeñar papeles importantes en la gestión de energías renovables, porque se adapta adecuadamente a cambios en los perfiles de carga a diferencia de los demás tipos de electrolisis [172].

Desde 1839 ([143], [173]) PEMFC han sido los convertidores electroquímicos más desarrollados tecnológicamente y comercialmente. Una de sus aplicaciones clave es la generación de energía estacionaria pudiendo proporcionar electricidad, calor y frío a escala doméstica de manera respetuosa con el medio ambiente. Van mejorando en el sector del transporte en vehículos eléctricos híbridos al igual que va atrayendo cada vez más la atención como proveedor de energía continua en aplicaciones de energía portátil, por su larga vida útil y gran capacidad de almacenamiento [146].

Sin embargo, la expansión de ambos equipos a nivel industrial y doméstico experimenta barreras en cuanto a su rentabilidad, principalmente, por el coste de los metales preciosos de los catalizadores; y a su fiabilidad, por el bajo rango de densidades de corriente por parte de los electrolizadores [141], y por la limitada durabilidad que ofrecen las pilas de combustible. A pesar de ello, la mayor parte de las investigaciones persiguen la mejora de la eficiencia de estos sistemas, en lugar de enfocarse en la reducción de costes [136].

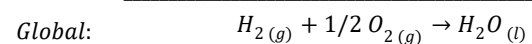
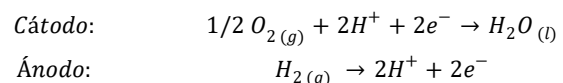
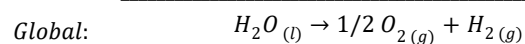
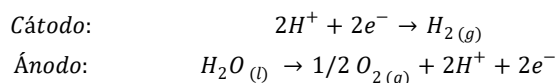
- Componentes básicos

Ambas celdas individuales de PEMEC y PEMFC se componen principalmente del conjunto conocido como MEA (*Membrane Electrode Area*), formado por la membrana de intercambio protónico y los dos electrodos. Por excelencia, el material de la membrana es un polímero sólido, el Nafion saturado de agua, ya que acelera la conversión, aporta estabilidad y modera la permeación de gases. Normalmente, en los electrodos se emplea Pt como catalizador y C como soporte para facilitar las reacciones, aunque en los electrolizadores se han empleado catalizadores de Pd para el cátodo y de Ir/Ru para el ánodo, como sustituyentes con el fin de reducir costes ([146], [152]).

El conjunto se intercala entre las capas de difusión de gas facilitando la transferencia de masa en las celdas, y entre las placas bipolares funcionando como colector de corriente. Las capas de difusión disponen de material poroso basado en fibra de carbono y teflón que aseguran el transporte tanto del gas como del líquido. Las placas bipolares incorporan grafito, polímeros y metales como el Ti para contrarrestar problemas por corrosión, estabilidad y conductividad ([146], [168]). Las celdas son selladas con juntas de carbono y unidas al resto con placas gruesas de aluminio, y en el caso de operar a mayor presión como podría plantearse en el electrolizador para evitar altas relaciones de compresión, es necesario presurizarlo en recipientes de acero inoxidable [168].

- Reacciones principales

Durante el funcionamiento de los equipos de producción de hidrógeno y de conversión a electricidad, en el electrolizador se lleva a cabo la reacción representada a la izquierda, mientras que en la pila de combustible su inversa a la derecha. De esta forma, una de las diferencias fundamentales respecto a las baterías, es que la operación a máxima potencia es independiente de la cantidad de reactivos almacenables en el sistema ([137], [138], [144], [147]):



Para el arranque del electrolizador, es necesario llenar las celdas con cierto nivel de agua y suministrar a las placas bipolares la tensión umbral correspondiente. La producción de hidrógeno comienza cuando se da la transferencia de H₂O desde el lazo anódico, donde las moléculas oxidan a O₂ en el ánodo. El gas producido se mezcla con el agua, se disuelven sus protones y son transportados hacia el cátodo atravesando la membrana, donde se reducen al hidrógeno. ([137], [138], [144])

Análogamente, es necesario suministrar el H₂ en el ánodo en exceso respecto al O₂ suministrado en el cátodo para el arranque de la pila de combustible. La diferencia de potencial se establece cuando los electrones son liberados en el ánodo y los protones transferidos al cátodo, y la membrana conduce los electrones al circuito externo para emplearlos como transferencia de carga. El proceso de conversión concluye tras la combinación de dichos iones con el O₂ alimentado al sistema reduciéndose a agua líquida y generando calor. ([137], [138], [147])

- Ventajas y desventajas

La tecnología PEM destaca por su diseño modular que implica bajos costes de mantenimiento, flexibilidad en su instalación y transporte, junto a escasas pérdidas óhmicas por su gran compacidad ([143], [149], [174]). Su funcionamiento sin emisiones y con escaso nivel de ruido y vibraciones, son las características principales que potencian los diversos avances tecnológicos para optimizar su eficiencia y tiempo de respuesta en aplicaciones para el apoyo a las energías renovables ([143], [175], [176]).

El acoplamiento directo proporciona sencillez en el diseño, aunque puede dar fallos a gran escala, los cuales, son evitables con el indirecto que mantiene la tensión estable en el electrolizador en la medida de lo posible ([142], [175]). En la pila de combustible, el incremento de las presiones de operación mejora el rendimiento global al generar mayor cantidad de calor aprovechable, a costa de provocar daños en la vida útil de la membrana ([138], [168]).

Eficiencias EC ; FC	67 – 82% ; 50 – 60%	Autodescarga	3 %/día
Vida útil EC ; FC	10 – 20 años ; 15 años (20 000 ciclos)	CAPEX EC	59 – 163 €/kWh ; 350 – 1316 €/kW
Consumo EC	4.2 – 5,5 kWh/m ³	CAPEX FC	66,3 – 164 €/kWh ; 425 – 1320 €/kW
Densidad de energía	800 – 10 000 Wh/kg ; 500 – 3000 Wh/L	OPEX EC ; FC	0,021 €/kg H ₂ O ; 16,9 – 24 €/kW·año
Densidad de potencia	5 – 500 W/kg ; 500 W/L	LCOS	0,37 – 0,38 €/kWh
T mínima y máxima EC ; FC	50 – 80 °C ; 50 – 200 °C	Tensión de celda EC ; FC	1,8 – 2,2 V ; 26 – 50 V

Tabla 9. Parámetros técnicos y económicos en PEMEC Y PEMFC [29], [49], [57], [58].

El material polimérico de la membrana, suele dar más problemas en el electrolizador al ser más frecuente su operación a presiones elevadas. Generalmente, los efectos adelgazan el grosor, lo que puede provocar niveles excesivos de H₂ en la corriente de O₂ originando riesgos de explosión [168]. La vida útil de las PEMFC queda limitada por la degradación temprana del catalizador de Pt al someterlas de forma prolongada a ciclos de carga y descarga repetitivamente. De esta forma, la principal desventaja de ambos equipos son los elevados costes asociados a la sustitución de la MEA, los cuales limitan fuertemente aplicaciones de suministro eléctrico a pequeña escala. [143]

- Tipología

La disposición de las celdas varía según la presión de operación en los electrolizadores, para presiones atmosféricas se utilizan unipolares con celdas en paralelo, y para presiones hasta los 30 bar los bipolares con celdas en serie, como un filtro prensa ([168], [177]). La fabricación de distintos modelos de pilas de combustible se distingue principalmente por la temperatura de operación, donde las de alta temperatura, HT-PEMFC ofrecen mejor resistencia al CO y generación de calor que las de baja temperatura, LT-PEMFC, a costa de tiempos de arranque más elevados [146]. También cabe destacar que las pilas de hidrógeno reversibles/regenerativas llevan a cabo el proceso de producción de hidrógeno y conversión en la misma unidad con el fin de reducir costes de inversión [143].

5.3.2. Factores clave que afectan a la degradación de PEMEC y PEMFC

- Tasa de carga y descarga

Los parámetros principales que originan impactos en el estado y rendimiento de sistemas P2P son los tamaños y perfiles de carga de la instalación fotovoltaica, sistema de suministro de oxígeno, de hidrógeno y de agua. La relación entre los tamaños de los sistemas, las distintas estrategias de control y las variaciones en alguna de estas variables de entrada, como la densidad de corriente o el flujo de agua, afectan a los siguientes mecanismos de envejecimiento:

1. Oxidación del ánodo del PEMEC: los componentes de titanio incluyen capas superficiales de óxido que incrementan su grosor cuando el compartimento del ánodo contiene elevadas concentraciones de O_2 , muy frecuente con elevadas tasas de carga [178]. En consecuencia, la pasivación de la capa de transporte y las placas bipolares conduce a un aumento de la resistencia óhmica y a mayores voltajes de celda [155]. C. Rakousky [158] comparó el comportamiento de distintos regímenes de carga durante seis semanas de operación, concluyendo que las condiciones dinámicas reducen ligeramente el deterioro al ser posible eventualmente el uso de menores densidades de corriente. La Figura 55 muestra algunas de las experiencias, dónde las altas tasas de carga constantes reflejan la mayor degradación, sin embargo, parece reducirse tras sufrir interrupciones en la red como indican las marcas rojas.

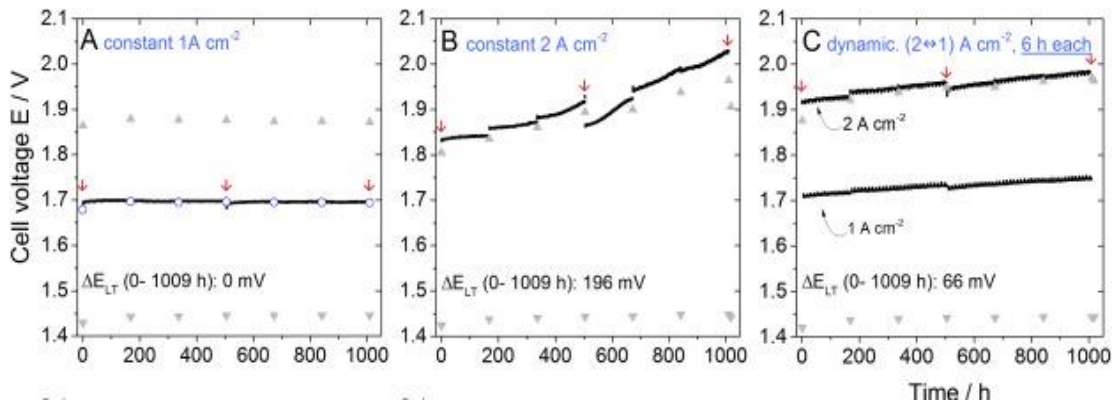


Figura 55. Comparación regímenes de suministro de carga. [158]

2. Corrosión del cátodo de PEMFC: se ve favorecida bajo condiciones severas de densidad de corriente y de humedad afectando considerablemente al rendimiento de la PEMFC. Algunos artículos atribuyen el efecto de altas y bajas tasas de descarga al incremento de la corrosión en las placas bipolares dando lugar a cambios estructurales en el soporte de C [162]. Otros sugieren que la mayor cantidad de agua también favorece el consumo de C y el aumento de la superficie de Pt, de esta forma, aparecen sobrepotenciales en el cátodo y mayor concentración de Pt disuelto [179]. En condiciones de disolución acelerada, la difusividad de los iones aumenta, dando lugar a una variación más rápida del tamaño de las partículas debido a que existe mayor transporte de iones Pt a la MEA [180]. Conforme la PEMFC realiza más ciclos, la rapidez con la que pierde masa se atenúa porque las partículas, cada vez más aglomeradas, tienen más tamaño.

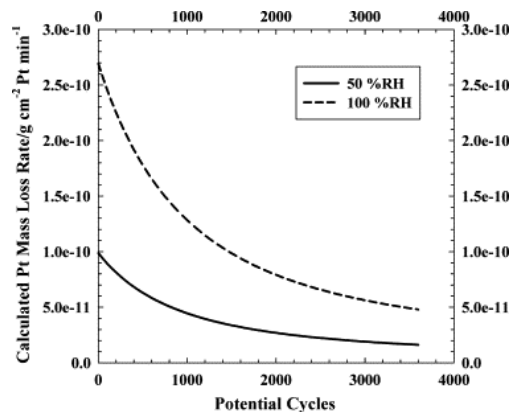


Figura 56. Efecto humedad relativa en la velocidad de pérdida de masa. [180]

3. Secado de la membrana de PEMEC: durante la carga, el agua se alimenta por el ánodo y circula por el cátodo con el fin de extraer el calor de evaporación, que varía en función de la densidad de corriente recibida o la acumulación de mecanismos de envejecimiento [168]. Simultáneamente, se originan flujos opuestos de H_2O y O_2 en el compartimento anódico que aceleran la degradación de la membrana si las tasas de carga y/o de agua no son las adecuadas. Los efectos mayormente secan la capa catalítica de la membrana reduciendo su estabilidad y cantidad de material activo.

En la bibliografía [181] se informa acerca del mecanismo, el cual, comienza perjudicando el rendimiento por la distinta conductividad entre $O_2 - H_2O$ a la temperatura de funcionamiento. La resistencia cada vez mayor afecta a la adhesión de materiales, por la existencia de puntos calientes al diferir la generación de calor en el flujo conductivo. El impacto de las burbujas de gas sobre la superficie cada vez más débil termina transfiriendo el C de la membrana a las capas porosas de transporte. A continuación, se muestran las fracciones volumétricas de líquido (curvas negras) y gas (curvas rojas) en un PEMEC según la presión y temperatura de operación ($a < b < c$). Puede comprobarse que empleando mayores presiones y menores temperaturas se mantienen las fracciones de gas por debajo del 10% posibilitando un funcionamiento con altas tasas de carga y suficiente suministro de agua para extracciones de calor adecuadas.

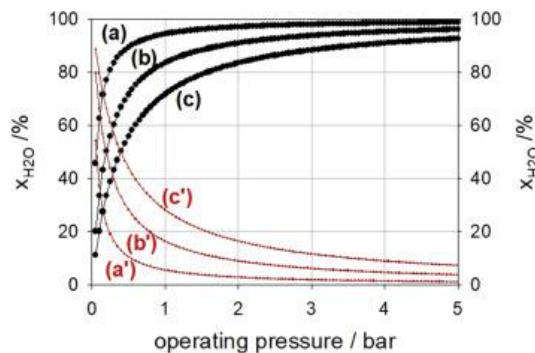


Figura 57. Estimación de las fracciones de G y L en función de la T (densidad de corriente) y P (suministro agua) [181]

4. Estrategia de gestión de G-L en la PEMFC: durante la operación normal, las variaciones en las tasas de descarga y flujo de O_2 de entrada pueden dar lugar a desequilibrios de la masa global de agua que afecten al rendimiento y vida útil de la celda. Por un lado, al producir menor cantidad de agua o introducir grandes excesos de O_2 , puede originar el secado de la membrana disminuyendo su conductividad protónica [162], [182]. Por otro lado, puede darse la acumulación de agua al suministrar demasiada densidad de corriente o menos O_2 respecto al estequiométrico. Esto evita el contacto $H_2 - Pt$ afectando al rendimiento de la celda y provoca la inanición del gas en el ánodo afectando a la velocidad de corrosión del cátodo [165].

Alimentar el O_2 puro implica mayor severidad de los mecanismos ya que no disipa tanto calor sin inerte [153]. En el mismo estudio, se comparan las dos mejores estrategias de gestión para el aprovechamiento de combustible, de ánodo muerto o recirculación, en base a la mayor o menor degradación de componentes. La figura izquierda demuestra que a largo plazo el modo recirculación con eyectores duales tiene mejor rendimiento que la DEA, debido a que evita la inundación y reduce la tasa de degradación. A la derecha, se observan ligeras diferencias, tanto para distintos sistemas en los voltajes registrados a una densidad de corriente, como para membranas de distinto grosor para el mismo sistema de recirculación.

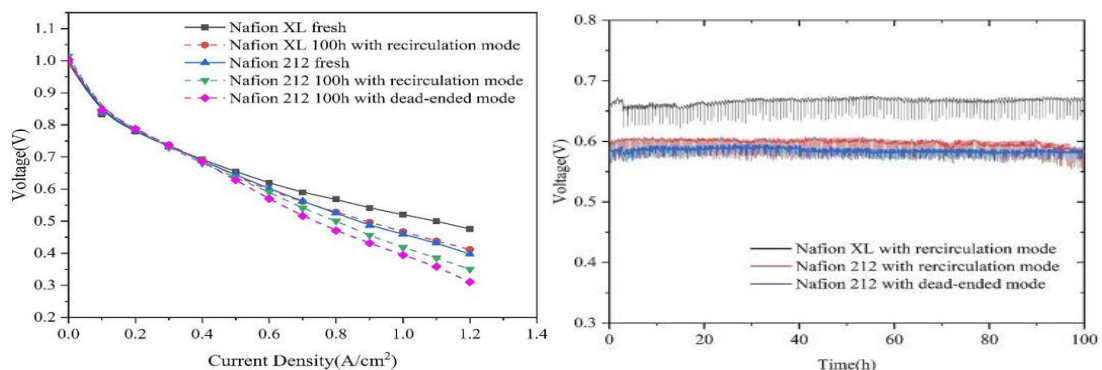


Figura 58. Comparación de estrategias de gestión de gas en base a eficiencia (izq) y tiempo (der). [153]

5. Contaminación de la MEA por impurezas en el suministro de agua: algunos metales catiónicos como Fe^{+3} , Cu^{+2} , Al^{+3} presentes en componentes corroídos de las pilas de combustible y de tuberías, o el Na^+ que se encuentra intrínsecamente en el agua, pueden degradar el rendimiento de la reacción de electrólisis ([155], [166]). Tanto el ánodo como el cátodo sufren un envenenamiento que depende de la concentración de los cationes, del caudal de agua y de la temperatura de funcionamiento. El envenenamiento es más grave en el ánodo, donde se origina, ya que se eleva su sobrepotencial debido a la combinación de los cationes con el H^+ . Después, parte de los protones metálicos se transfieren al cátodo y parte se depositan en la membrana ocupando sitios activos del catalizador [167]. En consecuencia, se deforman las diferencias de potencial respecto a las normales de funcionamiento afectando a la conductividad de la MEA y aumentando las pérdidas óhmicas [183].

El siguiente artículo analiza el efecto de añadir 5 ppm de varios metales después de que la MEA operase 20h con agua desionizada. La Figura 59 de la izquierda muestra que los voltajes finalmente registrados con Fe^{+3} y Cu^{+2} se incrementan respecto a la operación sin impurezas, resultando menor tasa de degradación en el Fe^{+3} ya que consigue recuperarse a partir de las 80h a diferencia del Cu^{+2} . En la figura derecha no se representa la degradación con Al^{+3} debido a que se dispara el voltaje y ocasiona fallos en el funcionamiento de la MEA.

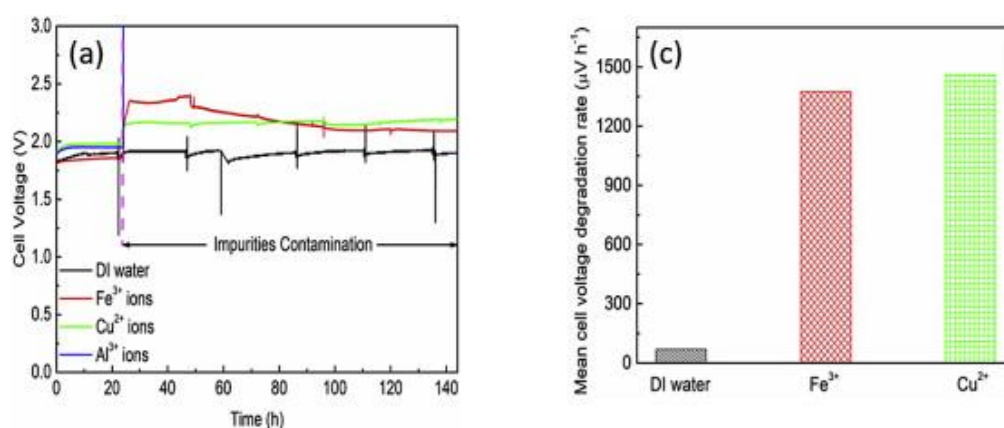


Figura 59. Efecto de metales catiónicos en voltaje (izq.) y tasa de degradación (der.) [167].

Los fenómenos anteriores pueden evitarse en la medida de lo posible según los siguientes puntos:

- ✓ Limitar los perfiles de densidad de corriente a bajos valores con la estrategia de control. Algunos autores, sugieren el acero inoxidable en lugar del Ti para minimizar costes en las placas bipolares, aunque requiere de recubrimiento especial [184]. Otros, sin embargo, utilizan directamente recubrimiento con metales preciosos, como el Au o Pt, lo que conlleva un gran impacto en los costes de inversión [155].
- ✓ C. Reiser [185] menciona varias estrategias para mitigar la descomposición en el cátodo de las PEMFC. Entre ellas, mantener el H_2 en el compartimento del ánodo, ralentizar su vaciado para evitar que el cátodo alcance altos potenciales o emplear gases de arrastre como el N_2 , CH_4 antes de introducir el H_2 .
- ✓ Estrategia de control de gestión térmica basada en la energía acumulada en el electrolizador para adecuar la densidad de corriente y presión de funcionamiento. De esta forma, se determina la cantidad de H_2 producido al limitarse la generación de gas O_2 respecto al consumo de H_2O [168].
- ✓ En cuanto al algoritmo de control de la PEMFC para la gestión de gases, el lazo deberá evitar el estado de secado mediante la regulación del caudal de O_2 imponiendo una relación estequiométrica de 2 respecto al H_2 , y el estado de inundación reduciendo temporalmente la corriente de salida con la gestión de recirculación en ambos electrodos ([153], [182]).
- ✓ Con el fin de comparar las consecuencias a largo plazo de las fluctuaciones de carga en varios diseños de electrolizadores, C. Rakousky [158] incorporó resinas de intercambio iónico en los circuitos de agua para suprimir los efectos de las impurezas en la alimentación.

- Tiempo entre cargas completas

Los tiempos de inactividad en el PEMEC pueden deberse a limitaciones en el suministro renovable, insuficiente agua alimentada o exceso de alimentación de H₂ en el depósito, mientras que en las PEMFC a variaciones de la demanda o insuficiente suministro de O₂ y H₂. Desde la parada de los equipos, la activación de reacciones no deseadas desemboca a los fenómenos que se analizan a continuación:

1. Pérdida de superficie anódica activa en PEMEC: cuando deja de recibir densidad de corriente, el voltaje cae hasta el valor correspondiente de circuito abierto, como ilustra la Figura 60 izquierda el primer ciclo de un PEM que funciona a 80°C [186]. Dicho estudio analiza la pérdida de rendimiento del electrolizador dejando intervalos de 10 minutos de reposo entre ciclos. Durante estos instantes, el catalizador anódico queda expuesto a elevadas concentraciones del H₂ resultante de la mezcla gaseosa enriquecida, y el soporte de TiO₂ sufre una reducción superficial hasta volver al catalizador activo para la reacción de oxidación del hidrógeno [187]. El IrO₂ hidratado tiene menor conductividad que el inicialmente cristalino, lo que explica el aumento de la resistencia total que muestra la figura derecha conforme se aumenta el número de ciclos. Además, la membrana también se ve afectada al quedar disueltas en ella partículas de Ir que podrían desprenderse, consecuencia de los repetitivos cambios en la superficie del ánodo.

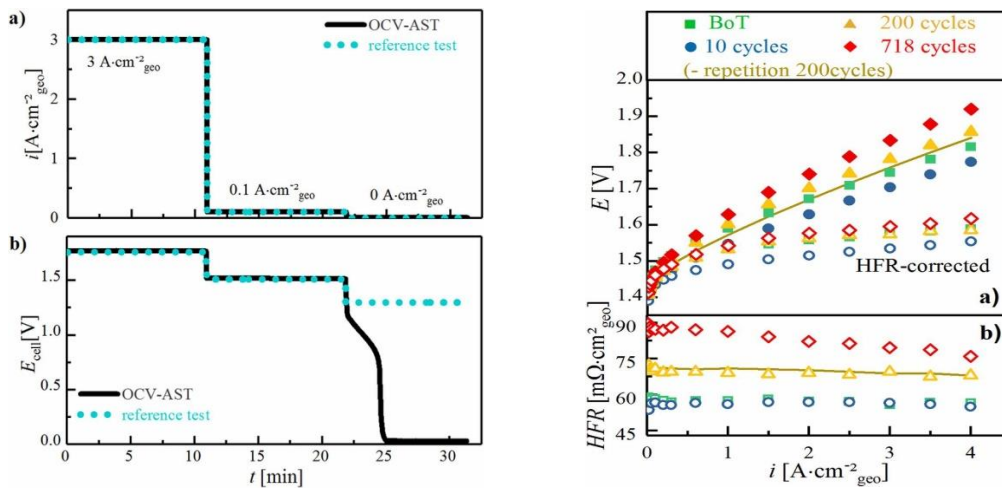


Figura 60. Funcionamiento de celda hasta el reposo. [186]

2. Envejecimiento calendario de la MEA: por un lado, la degradación química de la membrana en las PEMFC puede ocurrir cuando se exponen a altas temperaturas durante mucho tiempo en reposo. Los potenciales cercanos a los de circuito abierto provocan la corrosión del C y acaban reduciendo la superficie activa y el rendimiento de la celda. Tras la parada, el O₂ sin reaccionar en el cátodo se difunde junto al H₂ en el ánodo formando una interfase a la altura de la membrana, la cual, se va desplazando hasta que el H₂ se haya consumido por completo en radicales peróxidos [188]. A elevadas temperaturas, la Figura 61 [189] izquierda muestra cómo se ve reducido el voltaje conforme la FC se deja más tiempo en circuito abierto.

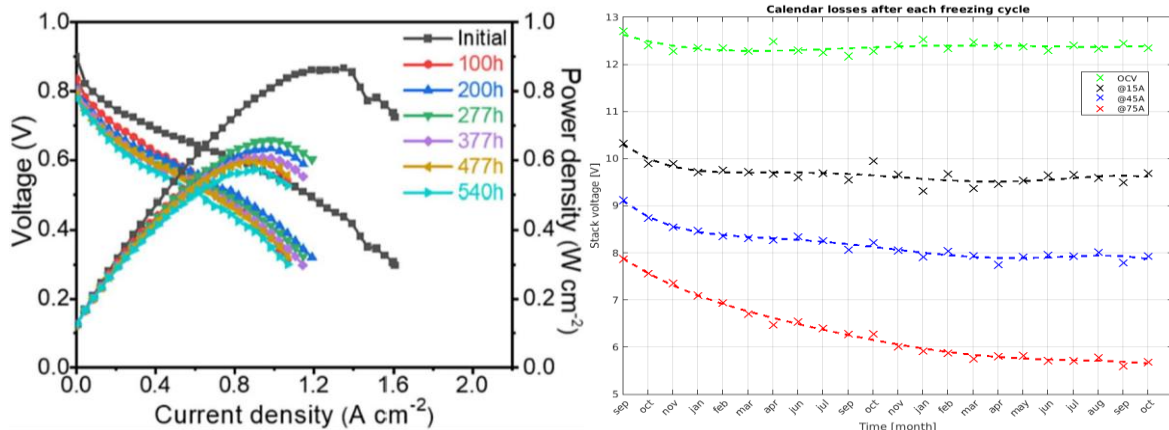


Figura 61. Envejecimiento calendario con altas (der [189]) y bajas (izq [190]) temperaturas.

Para hacer referencia a la degradación térmica, otro estudio [190] analiza cómo influyen en el rendimiento las bajas temperaturas de almacenamiento durante mucho tiempo cuando las celdas están inactivas. Para ello, se dejaron durante dos años dos PEMFC en salas de almacenamiento a temperatura ambiente y algunas de ellas se sometieron a ciclos de congelación durante algunas semanas entre -3°C – -30°C , los cuales representan condiciones reales de temperatura en zonas montañosas. No se observaron daños durante las mediciones, sin embargo, puede notarse cómo la tasa de degradación de la tensión se incrementa a medida que aumenta la corriente.

3. Mezclas explosivas $\text{H}_2 - \text{O}_2$ en PEMEC: una de las medidas que se llevan a cabo para disminuir las posibles consecuencias por inactividad del electrolizador, es mantener el voltaje estable durante tiempo de inactividad de este [158]. Sin embargo, esta estrategia solo es aplicable a breves intervalos de parada ya que implica el peligro de que se forme una mezcla gaseosa explosiva en el compartimento anódico [169].

Para comprender el mecanismo, P. J. Rheinländer [187] comparó los efectos que tiene la duración de la parada al dejar al electrolizador sin diferencia de voltaje durante 2h y 20h, dichas experiencias se muestran en las curvas voltamétricas de la Figura 61. Durante el funcionamiento del PEMEC, los gases O_2/H_2 están disueltos en el agua que circula entre los compartimentos, lo que conlleva limitaciones en el transporte de masa y en la cinética de reacción. El H_2 no reaccionado se oxida muy fácilmente en los ánodos de Pt/Ir y puede alcanzar la corriente de O_2 de salida, en consecuencia, se forman mezclas peligrosas de H_2/O_2 .

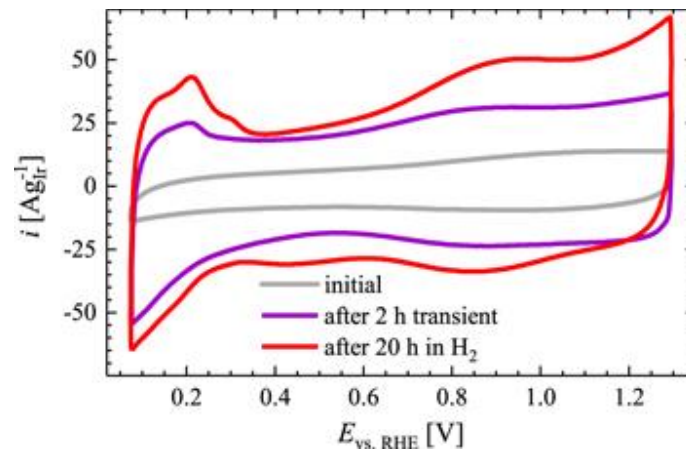


Figura 62. Comparación tiempos con diferencia de potencial nula. [187]

Las siguientes pautas tienen el objetivo de minimizar la transferencia no deseada del hidrógeno durante el tiempo de parada previsto en el electrolizador y en la pila de combustible:

- ✓ Durante los periodos breves de reposo, mantener un valor de voltaje constante para que el electrolizador funcione con baja densidad de corriente, se aconseja un 0,025% de la densidad de corriente máxima. Los puntos huecos de la Figura 58 ponen de manifiesto la reducción en la resistencia total del electrolizador [186].
- ✓ Evitar que la PEMFC experimente prolongados períodos en fuera de servicio fijando su potencia de salida a un valor constante, el controlador del electrolizador deberá ajustar sus valores de salida [156]. Si el aire se introduce más lento que el H_2 o se purga rápidamente el H_2 tras el apagado, puede hacer que el cátodo se corra menos. Otra solución es purgar los dos electrodos con un gas inerte tras el apagado o antes del reinicio. Otra solución es conectar una resistencia para evitar que el cátodo no alcance el valor OCV durante estos estados [188].
- ✓ Para prolongadas interrupciones en la alimentación, puede ser más eficaz actuar sobre los lazos anódicos y catódicos. Una opción es utilizar una estrategia de control sobre la proporción de H_2/O_2 , de forma que despresurice el compartimento anódico y/o purgue el compartimento catódico con nitrógeno. Otra opción consiste en promover la combustión catalítica de H_2 y O_2 en un recipiente de reacción que funcione cuando la corriente bifásica de H_2 alcance valores umbrales [169].

- Ciclos parciales

Cuando los sistemas P2P funcionan frecuentemente bajo condiciones intermitentes de energía solar fotovoltaica y continuas variaciones de demanda, es importante adecuar la relación de tamaños entre sistema fotovoltaico – electrolizador y almacenamiento – pila de combustible. De esta forma, la eficiencia y vida útil se maximizan debido a que se reducen los procesos de envejecimiento que se exponen ahora:

1. Aumento de la resistencia del ánodo del PEMEC: del mismo modo que la oxidación del ánodo es atribuible al suministro frecuente de elevadas tasas de carga, el aumento de la resistencia global a lo largo del tiempo está causado por la acumulación de las pérdidas óhmicas que conllevan [186]. Del mismo modo, también puede deducirse del estudio anterior cuál es efecto de la duración de los ciclos en condiciones de densidad de corriente variable [158]. Para un mismo número de fallos en la red, se reduce la degradación del ánodo llevando a cabo saltos de densidad de corriente menos periódicos, como se refleja en la Figura 63 de la izquierda la menor diferencia de potencial tras las seis semanas de funcionamiento.

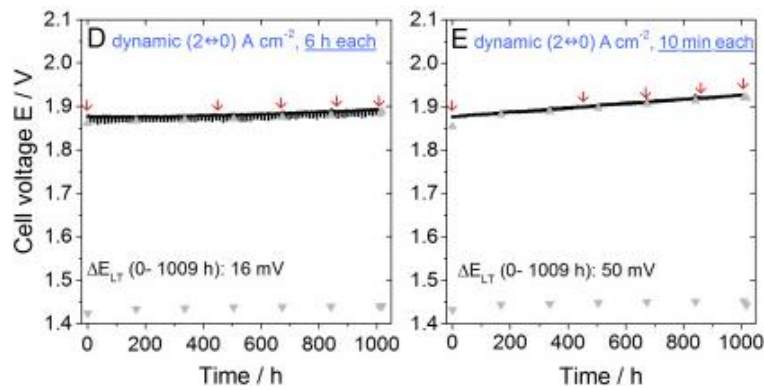


Figura 63. Comparación periodicidad en el suministro de corriente. [158]

2. Degradación de la membrana PEM: la frecuente variación de la radiación solar en condiciones de cielo nublado puede provocar repetidos ciclos parciales en PEMEC y PEMFC dando lugar a la degradación de sus componentes. La mayoría de los autores investiga las PEMFC e indican que el ánodo podría sufrir envejecimiento [157], mientras que otros vinculan las consecuencias a la membrana [162]. Esta última, podría sufrir estrés mecánico por las continuas tensiones que favorecen grietas y el cruce de gases, degradación química produciendo peróxidos que dañen el material y reduzcan el área activa, o estrés térmico por la liberación de calor y aparición de puntos calientes.

Un estudio [191] revela el comportamiento de un sistema híbrido de H₂ y baterías bajo condiciones de ciclos parciales. Se configuran 5 algoritmos de control (HBCS) para que la batería trate de evitar el continuo arranque – paro de los sistemas, de modo que manda pulsos de carga (HBW) en función de su capacidad. Si la producción PV supera un valor SOC máximo, la batería enciende el electrolizador destinando el excedente de energía para producir H₂. Si disminuye el perfil de carga de PV lo suficiente como para no arrancar el electrolizador, la batería suministra la capacidad restante estabilizando la alimentación.

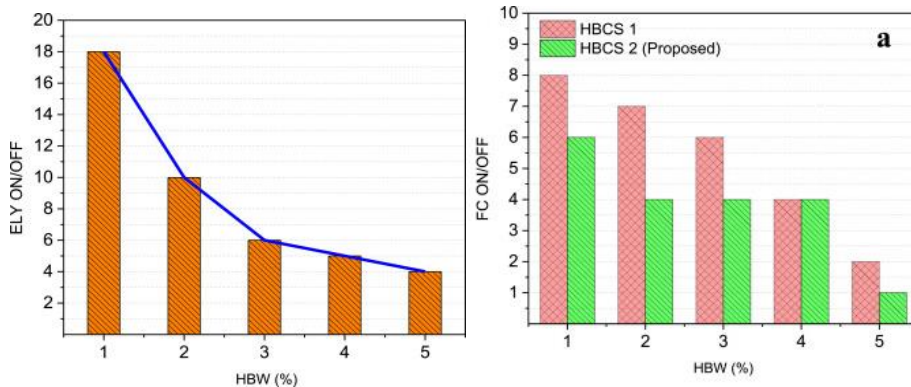


Figura 64. Efecto de capacidad de la batería en el número de ciclos parciales. [191]

De esta forma, se descarga hasta un valor SOC mínimo dónde apaga el electrolizador y enciende la pila de combustible. Las figuras anteriores muestran cómo a medida que aumentan los pulsos de carga en la batería, ésta va dando mayor capacidad y el número de paradas que debe realizar el electrolizador y la pila de combustible es menor.

3. Influencia del tipo de acople a fotovoltaica: con el acoplamiento indirecto, el sistema fotovoltaico se ajusta al electrolizador para que suministre la máxima potencia mediante un convertidor CC-CC. Sin embargo, la potencia de salida queda finalmente reducida por las pérdidas en el convertidor, además, la corriente de alimentación constante perjudica a la eficiencia y al coste del sistema conforme se llevan a cabo más ciclos, debido a los mecanismos de degradación comentados previamente. En cambio, con un acoplamiento directo es posible ajustar las curvas de los módulos fotovoltaicos a la de los electrolizadores adaptando el número de módulos y/o celdas MEA en paralelo o en serie. Únicamente se perjudica la eficiencia siendo más sensible a los fallos de precisión en el algoritmo que ajusta los puntos de funcionamiento, mientras que el coste y la complejidad del sistema se ven reducidos pudiendo llevar a cabo más ciclos ([192], [193]).

A continuación, se compara cómo varía la eficiencia en los distintos acoples ante cambios en el nivel de irradiancia [144]. A primera vista, se aprecian claras diferencias entre los dos mapas de calor demostrando que el acoplamiento directo responde con mejores eficiencias ante variaciones en la irradiancia. Estas diferencias de eficiencia se reducen cuando se registran irradiancias bajas sobre 400 W/m^2 , y debido a que la eficiencia se mantiene más estable en acople indirecto puede resultar más económico para aplicaciones que requieran suministro ininterrumpido en días mayormente nublados. Finalmente, la simulación de ambos acoples con varias configuraciones PEM – PV ofrece una diferencia promedio en el orden del 3%, la correspondiente pérdida energética a escala de 1 GW supone pérdidas económicas de 2,96 M€.

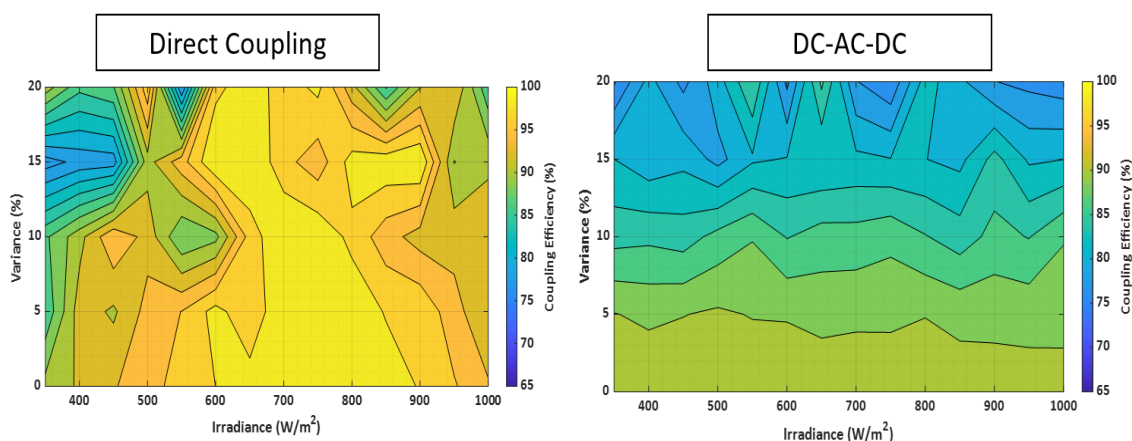


Figura 65. Comparación de eficiencias según irradiancia en distintos acoples. [144]

Se recogen algunas indicaciones para evitar una degradación acelerada de los componentes cuando PEMEC y PEMFC operan frecuentemente bajo ciclos parciales:

- ✓ Estrategia de control que adapte módulos en funcionamiento para reducir el número de arranques y paradas. El usuario también puede recurrir puntualmente a provocar interrupciones de corriente para reducir la tasa de degradación si las densidades de corrientes elevadas son inevitables [158].
- ✓ Varias referencias ([191], [194], [195]) sugieren la utilización de bandas de histéresis alrededor de las condiciones de funcionamiento de los PEMEC para tratar de suavizar las variaciones en las tasas de carga y evitar frecuentes arranques – paradas tanto en PEMEC como en la alimentación de H_2 a la PEMFC.
- ✓ En acople indirecto el usuario puede tratar de compensar las pérdidas en el convertidor con el desajuste entre las curvas de los sistemas. En acople directo, optimizar en cuanto a diseño (número de celdas en serie y paralelo) y en cuanto a rendimiento (máxima producción de H_2 y mínimas pérdidas de transferencia de energía) [193].

- Temperatura y presión de operación

Las fluctuaciones de la instalación fotovoltaica o del nivel de H₂ almacenado debido a variaciones en la demanda y temperatura ambiente afectan directamente a la temperatura de operación y caudales que procesan los sistemas PEMEC y PEMFC. Su eficiencia y vida útil pueden verse perjudicada por:

1. Envejecimiento térmico de la PEM: la temperatura de operación plantea un compromiso entre el rendimiento y la durabilidad del electrolizador [150]. F. Scheepers [196] investigó la forma de optimizar la eficiencia variando la temperatura como muestran las siguientes figuras a 0,2MPa. A la izquierda, mayor temperatura mejora la eficiencia de tensión al incrementar la actividad de catalizadores y conductividad en la membrana. A la derecha, mayor temperatura empeora la eficiencia global al generar más pérdida de calor por corrientes muy concentradas y si la membrana acaba secándose se generan puntos calientes.

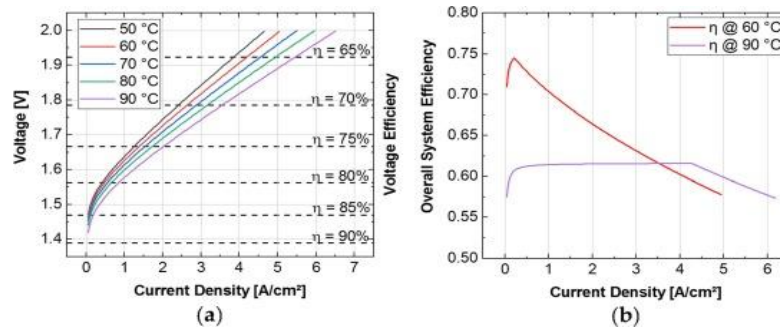


Figura 66. Evolución de la eficiencia de tensión (izq.) y global (der.) con la temperatura. [196]

El sistema más frío incrementa la eficiencia sin perjudicar la vida útil, mientras que el más caliente la mantiene estable a costa de perjudicarla, hasta valores superiores a 3,5 A/cm², dónde operar con baja temperatura resulta menos eficaz. Los PEM convencionales de baja temperatura funcionan entre 20 – 80 °C [152], mientras que otros estudios atribuyen la aparición de agujeros en la membrana al adelgazamiento causado por puntos calientes observados cuando la PEM opera a 80 °C [168].

En el caso del control de la temperatura en las PEMFC tiene un impacto significativo en la reacción, pues al ser exotérmica genera enormes cantidades de calor. Una temperatura adecuada puede acelerar la velocidad de reacción, reducir la tensión de polarización y mejorar la eficiencia de conversión, sin embargo, las variaciones afectan significativamente al funcionamiento [197].

Por un lado, las bajas temperaturas reducen la eficiencia de eliminación de agua y el rendimiento de la PEMFC [197], ya que el electrolito puede congelarse y colapsar el sistema de gestión de agua [162]. Por otro lado, el exceso de temperatura trae consigo una pérdida de rendimiento y puede ocasionar daños permanentes en la PEMFC [197]. Debido a la actividad de los catalizadores, pueden favorecerse reacciones que produzcan contaminantes en caso de operar con aire ([162], [198]), a la vez que incrementan el tamaño de las partículas de Pt y producen pérdidas de material activo y eficiencia. El sobre calentamiento también acelera la pérdida de agua, secando la PEM que pierde conductividad y gana resistencia. En consecuencia, los puntos calientes causan fugas en la membrana llevando a un funcionamiento inseguro por la mezcla de H₂ – O₂ [199]. N. Ramaswamy [200] analizó la pérdida de conductividad de una PEM en cuatro catalizadores tras su degradación durante 24h a distintas temperaturas.

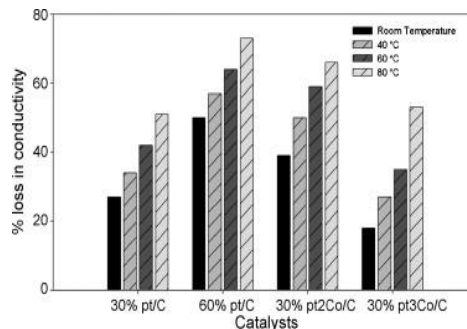


Figura 67. Evolución de la eficiencia de tensión (izq.) y global (der.) con la temperatura [200].

2. Cruce de gases por las membranas: debido a la permeabilidad del electrolito polimérico sólido, parte del H_2/O_2 producido en el cátodo/ánodo atraviesa la membrana actuando como fuerza impulsora la diferencia de potencial/presión entre los compartimentos del electrolizador [169]. A menudo se produce el H_2 con algo menos de 30 bar para omitir la etapa del compresor [139]. Durante la producción, pueden darse condiciones asimétricas de presión bien porque haya cambios en los caudales de gas o bien por sobresaturación de H_2 [201]. Mientras estudios previos ([148], [202]) sólo consideran que la permeación se desarrolla a través de la fase líquida disuelta en la membrana (Figura 68 de la izquierda), P. Trinke [201] observó experimentalmente que, a bajas presiones, el flujo de H_2 permeado evolucionaba de forma cuadrática (derecha) lo que atribuyó al transporte por los poros de la fase sólida, siendo posible minimizar este efecto.

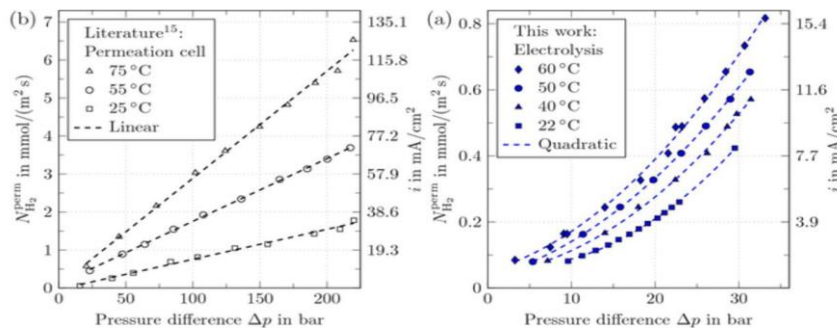


Figura 68. Flujo de H_2 permeado según presión y temperatura. [201]

Las consecuencias en cuanto a rendimiento y seguridad, principalmente, se da la bajada de pureza debido al flujo permeado de H_2 hacia el ánodo y pueden formarse mezclas gaseosas por el flujo permeado de O_2 hacia el cátodo ([169], [141]). En cuanto a deterioro de componentes con el tiempo, se da el adelgazamiento de la membrana por la recombinación del H_2 y O_2 en radicales peróxidos ([168], [141]).

En el caso de pilas de combustible que trabajan normalmente entre 4 – 7 bar ([145], [146]), el nivel de potencia demandada fija la presión de entrada del O_2 al cátodo, mientras que la del H_2 al ánodo se ajusta para la mínima diferencia de presiones en la PEM [70]. Las siguientes figuras predicen cómo varía el nivel de H_2 presurizado a lo largo de un año, por ello se mantiene elevado a mitad de año cuando es verano y la demanda es menor [203]. También cabe destacar las fluctuaciones del sistema izquierdo respecto al derecho que reflejan la mayor disponibilidad de la PEMFC al modelarse cómo única fuente de suministro, a diferencia de la figura derecha que integra un sistema de baterías que cubre parte de la descarga.

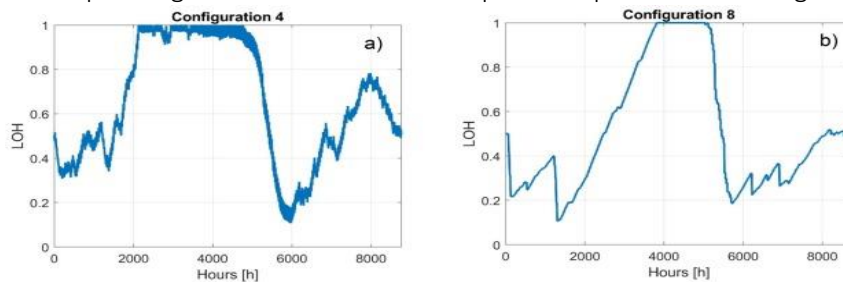


Figura 69. Evolución de la capacidad de H_2 presurizado con P2P (izq.) y P2P + BESS (der.). [203]

Para prevenir los efectos por variación de presión y temperatura se plantean las siguientes recomendaciones:

- ✓ Estrategia de gestión térmica basada en las altas temperaturas cuando las densidades de corrientes sean pequeñas, y viceversa al alcanzar $3,5 A/cm^2$ [196]. Para el control de la presión, el tanque de almacenamiento de H_2 se diseña con la presión máxima posible en el electrolizador [139].
- ✓ El electrolizador es más susceptible a sufrir efectos por permeación al funcionar con mayores niveles de presión. En [169] se propone una estrategia para reducir la concentración de H_2 permeado en el ánodo derivando dicha mezcla a un proceso de oxidación catalítico cuando el H_2 alcance el umbral.
- ✓ La dinámica del lazo de suministro de gas a PEMFC deberá garantizar tanto su rendimiento con una rápida respuesta del modelo [70] como su fiabilidad respondiendo ante las distintas velocidades de producción y evaporación del agua evitando la deshidratación de la membrana [145].

5.3.3. Degradación del rendimiento de PEMEC y PEMFC con el uso

La mayoría de los fenómenos de degradación detallados anteriormente afectan por igual tanto al sistema electrolizador como a la pila de combustible al integrar componentes similares [154]. Como se mencionó antes, es útil conocer cómo van afectando los mecanismos al funcionamiento de los sistemas individualmente, en monitorización y simulación, para luego conocer cómo se reduce el rendimiento del sistema a nivel global.

J. M. Stansberry [135] ofrece una evaluación del rendimiento de un sistema electrolizador de 60kW en su conjunto durante 6000h de funcionamiento. Basándose en el consumo específico de energía del sistema, que como muestra la Figura 70, puede desglosarse en el consumo del stack, consumo de electrónica de potencia, consumo de auxiliares y las pérdidas de H₂ en sistemas auxiliares. Para tener en cuenta la intermitencia en el suministro de energía renovable, se investiga el rendimiento cuando el sistema trabaja a carga parcial. Se observa que el rendimiento se mantenía estable hasta un 35% de carga, con densidades de corriente menores que 0,7A/cm² el rendimiento empeora debido a las pérdidas de H₂ durante la etapa PSA. El sistema de secado puede no ser necesario en caso de vender directamente el hidrógeno en lugar de inyectarlo por tuberías como sucede en esta aplicación.

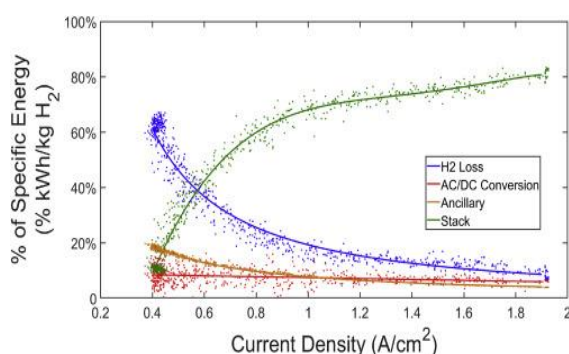


Figura 70. Desglose de las pérdidas de hidrógeno en sistema P2H. [135]

Uno de los grandes problemas cuando se integran sistemas de almacenamiento en sistemas fotovoltaicos, son los bajos factores de capacidad que estas instalaciones conllevan por las intermitencias de los recursos o modificaciones de los picos de demanda. Durante las mediciones, los factores de capacidad resultaron entre 38 – 16% y las eficiencias entre 51 – 53% como muestra la siguiente tabla resumen. Que la eficiencia permanezca estable durante el año completo puede atribuirse a que la capacidad de potencia del sistema de almacenamiento está dimensionada cerca del pico de sobre generación del sistema fotovoltaico, en este caso de 75kW.

Condiciones	Periodo operación	Producción H ₂	Eficiencia sistema	Eficiencia celda
Estáticas	100h	0,899 kg/h	57,47%	72,03%
	600h	0,912 kg/h	58,25%	72,06%
	1000h	0,936 kg/h	59,88%	72,17%
Dinámicas	Invierno	3,10 kg/d	51,60%	77,70%
	Primavera	5,75 kg/d	52,55%	73,92%
	Otoño	5,03 kg/d	51,08%	75,53%
	Verano	7,39 kg/d	51,37%	73,92%

Tabla 10. Evolución de la capacidad de producción y eficiencia del electrolizador. [135]

Consecuencia de los bajos factores de capacidad, otra gran problemática es la baja eficiencia global respecto al alto coste de los sistemas PV – PEMEC combinados. Según R. Mas [193] el tipo de acoplamiento es un parámetro crítico a la hora de dimensionar estas instalaciones, por ello, compara costes y eficiencias resultantes de varias funciones objetivo (1: coste, 2: eficiencia, 3: tamaño, 4: producción) para un acoplamiento directo y dos indirectos con convertidores distintos. Según la Figura 71 de la izquierda, los sistemas acoplados indirectamente, excepto la solución 4, presentan costes de implementación inferiores a los sistemas acoplados directamente, aunque dichas diferencias podrían verse compensadas por el coste de los convertidores empleados. Del mismo modo, se estudia el gráfico de la derecha referido a eficiencias, dónde pueden observarse ligeras diferencias no superiores al 3%, excepto para la solución 4.

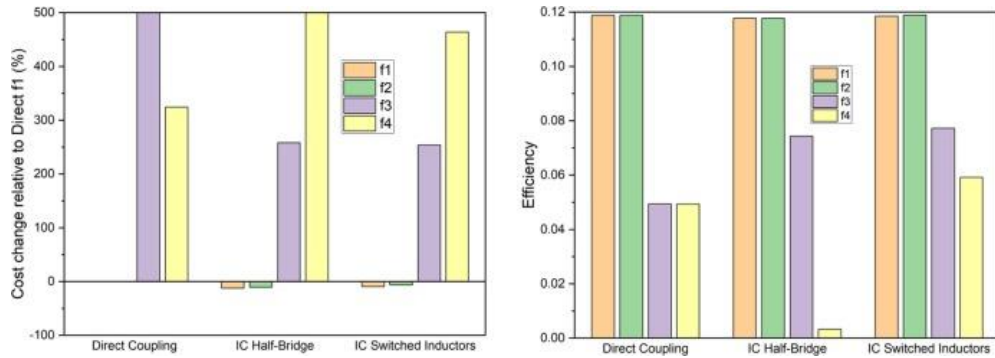


Figura 71. Comparación de coste de implementación (izq.) y eficiencia (der.) para distintos acoples. [193]

Las simulaciones anteriores solo tienen en cuenta un único día de operación sin contar con la posible degradación a largo plazo, que, cómo se vio en la sección correspondiente era más atractivo para la vida útil el acoplamiento directo.

B. Yang [174] publicó un artículo dónde estima el efecto de las mejoras tecnológicas y degradación de componentes a corto y largo plazo en los costes de los electrolizadores más comunes anteriormente mencionados. Los electrolizadores de membrana PEM tienen el mayor coste al utilizar el catalizador más caro, pero son los más baratos en cuanto a coste de producción de hidrógeno. El valor del término exponencial que muestra la curva de la Figura 72, izquierda se trata del mayor de los tres electrolizadores, lo que significa que un aumento de su vida útil aporta el mayor beneficio en cuanto a reducción de costes. Por esta razón, se convierte en la tecnología más prometedora para producir hidrógeno a partir de agua y electricidad.

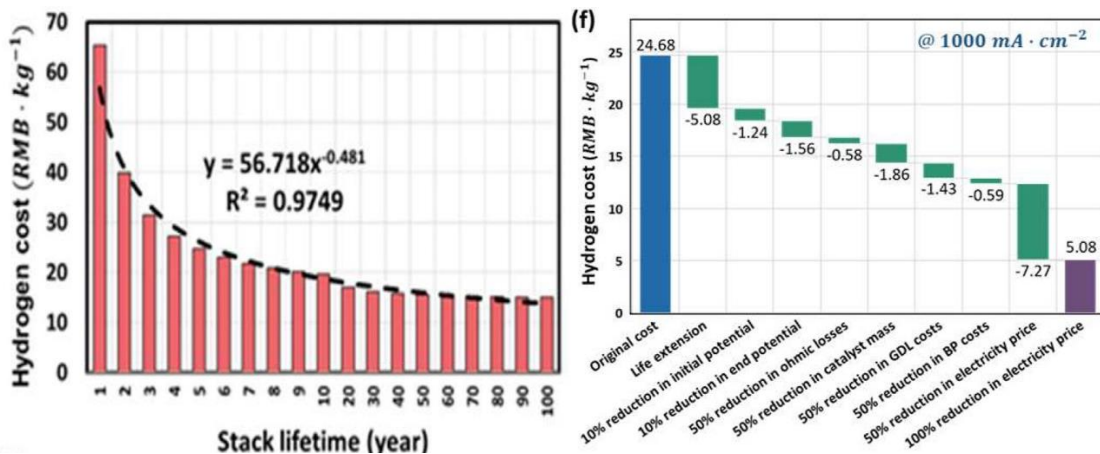


Figura 72 (izq.). Relación entre vida útil y costes de producción del hidrógeno.

Figura 72 (der.). Impacto de los desarrollos más probables en los costes de producción de hidrógeno [174]

La reducción de costes se centra en la mejora de los parámetros que marca la figura derecha en el eje horizontal. Los mayores impactos en los precios se atribuyen a la reducción de los precios de la electricidad y al aumento de la vida útil. Las condiciones intermitentes que aporta la instalación fotovoltaica implican un funcionamiento no continuo del electrolizador que podría beneficiar la vida útil y los costes de explotación. Por lo que actualmente, los expertos centran sus desarrollos en reducir la complejidad del sistema favoreciendo su expansión y en reducir los costes de capital mediante materiales menos caros y procesos de fabricación más sofisticados. Por ello, otros impactos menos importantes en los costes se logran al reducir la masa del catalizador, los potenciales iniciales o el coste de las capas de difusión de los gases.

La mejora de la eficiencia del sistema no contribuye eficazmente a reducir costes, por un lado, porque implica aumentar la densidad de corriente, lo que introduce altas pérdidas de potencia por sobrepotencial y por resistencia reduciendo la eficiencia del electrolizador; por otro lado, porque incluye al sistema de purificación y presurización de H₂ que seguirán lastrando la eficiencia global. Varias referencias mencionadas en [204] indican que los LCOH vía electrólisis PEM oscilan entre 0,7 – 57,6 €/kg teniendo en cuenta numerosas consideraciones y aplicaciones.

En la misma investigación [204] se añaden a los costes de producción de H₂ anteriores, los efectos que puede tener la relación entre las dimensiones del sistema PV y PEMEC, debido al posible estado de carga parcial en este. Según el tamaño del sistema fotovoltaico considerado, entre 50 – 0,5MW, resulta una PEMEC/PV ideal entre 60 – 73% a la que los LCOH son los mínimos, entre 3,41 – 9,60€/kg. Debido al posible funcionamiento del electrolizador a carga completa constantemente, se pueden obtener mínimos LCOH para todas las capacidades PV.

En el caso del almacenamiento del H₂ en presurizado en tanques, las publicaciones [139] sugieren que es posible la omisión de la compresión previa al depósito si el electrolizador funciona siempre a una presión igual a la del tanque, pero menor a la de tarado. Sin embargo, en el caso de darse fluctuaciones podría perjudicar el retraso en la respuesta del controlador, por lo que también recomiendan la elección del tipo del compresor para evitar funcionamientos anómalos a largo plazo. De esta forma, cabe destacar que, bajo fluctuaciones de carga continua, un compresor de diafragma proporciona mayor durabilidad que uno alternativo.

Los fenómenos de degradación de las PEMFC son complicados de conocer con exactitud debido a que los cambios en las condiciones de las reacciones electroquímicas sólo son observables al final del proceso, omitiendo de esta forma posibles períodos de envejecimiento de distinta duración, que una etapa de reacción se vea favorecida por alguna condición operativa mientras que otra se vea perjudicada [170]. A pesar de ello, algunos autores como E. Ozden [205] ofrecen una estimación previa del estado de una PEMFC operativa durante dos años, a partir de la recopilación de datos experimentales de la bibliografía a nivel de componentes. Mediante simulación CFD, se investigan los efectos de algunos factores de estrés en su rendimiento.

Observando los gradientes de temperatura en la membrana que figuran a la izquierda, se analizan los factores que pueden dar lugar a su secado. En este caso, la simulación realizada a 0,65V muestra que, a un voltaje por debajo del mínimo admisible, 0,7V, o a una densidad de corriente mayor que la posible, 0,7A/m², comienzan a notarse distribuciones de temperaturas en la celda degradada (a) que en la celda nueva (b), provocando así una bajada de rendimiento mayor. A partir de la comparación entre las curvas de polarización representadas en la figura derecha, la celda degradada puede llegar a perder hasta un 17% de su rendimiento inicial, siendo la pérdida más efectiva todavía si la PEMFC funciona por debajo de las condiciones indicadas antes.

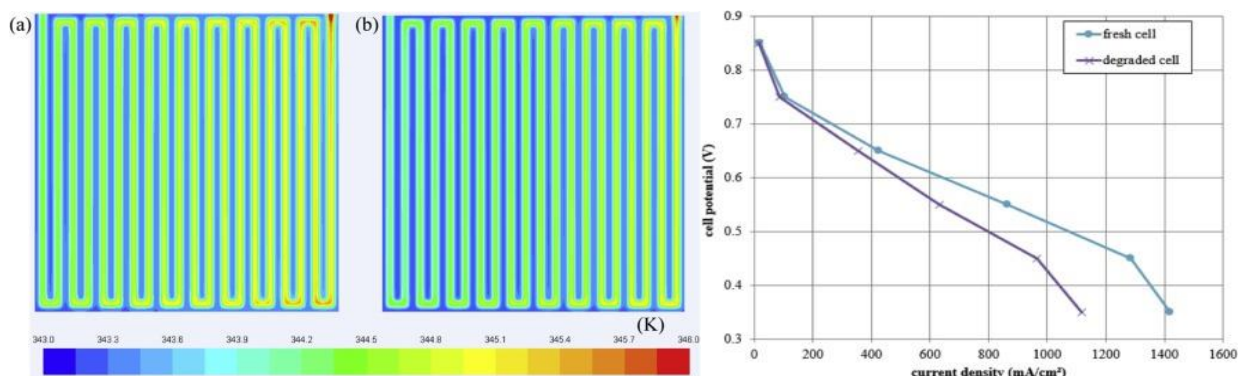


Figura 73 (izq). Distribución de temperaturas en celda degradada (a) y no degradada (b)

Figura 73 (der). Comparación de las curvas de polarización. [205]

En la bibliografía [136] se encuentra el efecto que puede tener la misma PEMFC mostrada sobre el rendimiento global de los sistemas de almacenamiento de H₂. Se parte representando el perfil de carga de una sala de urgencias de forma conservadora, la cual, requiere 5kW por el día y 2kW por la noche durante más de un año de funcionamiento, sin considerar variaciones diarias de carga para mayor simplicidad. El modelo seleccionado, TRNSYS, predice la degradación de componentes PEMFC en función de la pérdida de rendimiento de la pila, la cual, se ajusta a una curva que típicamente consta de tres etapas como se ilustra en la Figura 74, a la izquierda. Durante los primeros momentos de funcionamiento la velocidad con la que se degrada el voltaje va aminorando hasta llegar a una tasa constante marcada por la mayor parte del tiempo de puesta en servicio. Por último, los efectos de la degradación en el voltaje son más contundentes, sobre todo a partir de 10 000h, donde se considera la última fase de degradación acelerada.

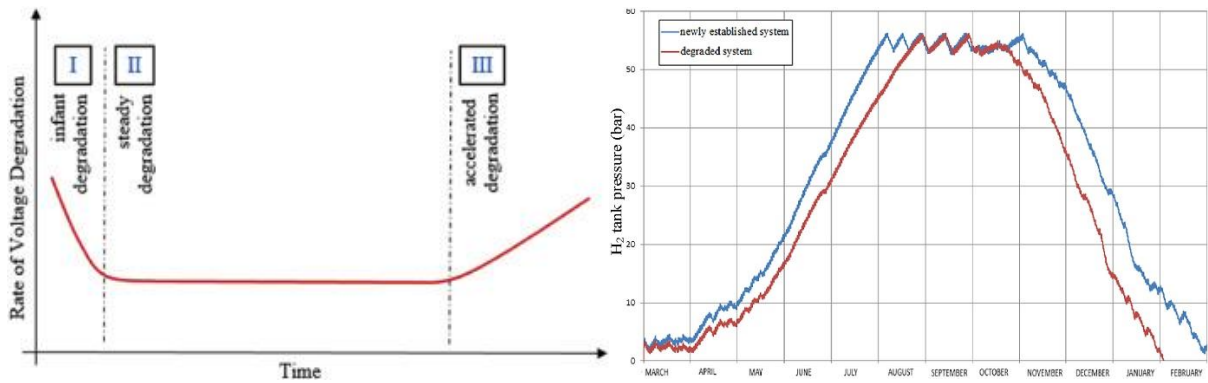


Figura 74 (izq). Curva de degradación de voltaje mínima.

Figura 74 (der). Comparación de presión de H₂ en tanques con PEMFC degradada y no degradada [136]

Para el tiempo de operación que se tiene en cuenta en el estudio, el sistema operó durante los dos primeros años con la PEMFC recién establecida, mientras que a partir del tercero con la PEMFC degradada como se muestra en la Figura 74 a la derecha. Cabe destacar que, en esta última situación, el sistema no logra abastecer la demanda energética a partir de los 11 meses porque se consume todo el H₂, a diferencia de las primeras simulaciones donde el nivel de H₂ en el depósito logra restablecerse sobre el 5%.

A partir del balance de energía en ambos sistemas que se resume en la Tabla 11, pueden establecerse algunas limitaciones de estos sistemas de almacenamiento en cuanto a la disminución de la eficiencia:

- La eficiencia del ciclo del H₂ se reduce un 2,64%. Desde marzo, el sistema funciona ininterrumpidamente durante 11 meses donde debe volver a cargarse el depósito a principios de agosto para el sistema degradado y a finales de agosto para el sistema no degradado.
- La eficiencia del ciclo global se reduce un 0,39% al perderse casi la misma cantidad de energía en ambos casos, aunque el aporte fotovoltaico fue menor para el caso degradado. De esta forma, se obtiene una diferencia de 0,08 €/kWh en cuanto a costes de producción del H₂ entre ambos sistemas.

Sistema	MWh cargados	MWh descargados	Eficiencia	Pérdida Eficiencia
PV	566,66	79,53	14,03%	0,02%
PEMFC	27,56	15,88	57,62%	3,53%
PEMEC	55,62	27,56	49,55%	3,40%
Global	566,66	33,02	5,83%	0,38%
Ciclo H ₂	79,53	33,02	41,52%	2,64%

Tabla 11. Balance de energía tras periodo de operación y diferencia eficiencia respecto PEMFC no degradada [136].

También hay que tener en cuenta el valor que puede aportar a los sistemas P2P puramente eléctricos la opción de cogeneración, es decir, el aprovechamiento del calor residual de la PEMFC para abastecer demanda térmica en el hogar. Mediante simulación con HOMER, se demostró el funcionamiento autónomo de ambos sistemas aplicados a una población como la de Castellón de la Plana [138]. Considerando la misma ubicación, parámetros de carga y recurso solar se obtienen resultados similares en cuanto a generación de energía eléctrica y producción de H₂. Económicamente, las diferencias tampoco son significativas en cuanto a valor actual neto tras 15 años de funcionamiento, resultando la opción cogenerativa un 4,16% superior debido a la existencia del hervidor. Finalmente, se analizan los cambios que pueden tener sobre las variaciones de carga y el aumento de la vida útil de los sistemas. Para el sistema CHP, los costes pueden llegar a encarecerse en un 13% considerando el escenario más pesimista, cuando el electrolizador funciona a carga parcial, mientras que se reducen en un 4,4% para el escenario más optimista con mayor contribución de energía renovable.

Debido a que los costes netos propuestos en el estudio resultan muy altos, los autores anteriores conciben a los sistemas P2P viables únicamente desde el punto de vista tecnológico. En contraste, la producción de H₂ vía solar sí resulta viable económicamente y viene de la mano del coste de la electricidad y del factor de utilización debido a las intermitencias renovables [206].

6 COMPARATIVA BESS Y P2P

6.1. PUNTO DE VISTA TÉCNICO

En primer lugar, se presenta una visión global de los sistemas instalados a nivel mundial revisando los retos operativos en su estado del arte, para después, comparar cuáles cumplen requisitos de servicios de suministro a corto, medio y largo plazo habituales en la energía renovable. Seguidamente, se comparan las prestaciones que ofrece cada tecnología de almacenamiento en cuanto a potencia – energía, eficiencia de ida – vuelta y vida útil destacando las diferencias claves. Por último, se diferencian los mecanismos de degradación respecto a los factores de estrés y su influencia según varios escenarios sobre los parámetros de predicción de la vida útil como capacidad, eficiencia y vida útil.

6.1.1. Estado del arte

1 | Madurez y desarrollo de las tecnologías

A continuación, se representa el estado de los 762 sistemas BESS y de H₂ registrados en la base de datos de almacenamiento de energía de EE. UU. (DOE) en la Figura 75, extraídos el 20/04/2023. Cabe destacar la predominancia de la tecnología LIB en todos los estados de los proyectos, principalmente debido a que sus electrodos pueden integrar mayor variedad de compuestos metálicos de litio, lo que favorece su comercialización y despliegue.

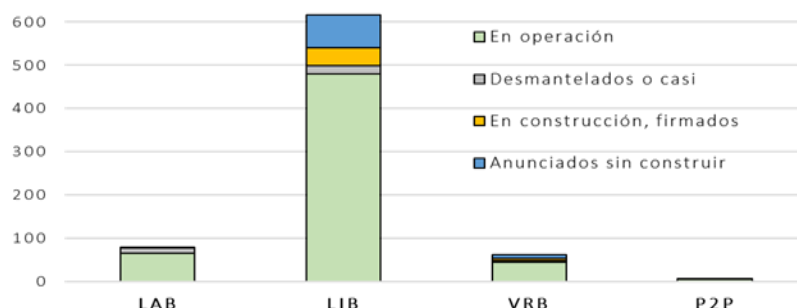


Figura 75. Estado de proyectos BESS y H₂ registrados en DOE. [23], [EP]

Antes de quedar disponibles en el mercado, las nuevas baterías en investigación suelen tardar hasta 25 años en madurar tecnológicamente al someterse a procesos de mejora de prestaciones, seguridad y economía [63]. Aunque los sistemas LAB fueron los primeros en comercializarse, se observa cómo el número de instalaciones operativas con tecnologías recientemente comercializadas, como los VRB, comienzan a tener un papel cada vez más importante a la hora de almacenar energía. Este hecho es atribuible a que la corta vida útil podría haber frenado el desarrollo de los LAB, a la vez que en los VRB se haya visto acelerado debido a que su capacidad instalada es independiente a los convertidores de potencia y energía.

A pesar de que las baterías están más extendidas, sobre todo en aplicaciones portátiles como PC, móviles, o vehículos; el almacenamiento de H₂ ofrece un uso flexible pudiendo conectar aplicaciones de transporte, alimentación como gas natural o materia prima y reconversión en electricidad mediante pilas de combustible. Sin embargo, las carencias tecnológicas de los electrolizadores constituyen la barrera principal para comercializar los sistemas P2G y P2P a nivel de instalación de almacenamiento de energía renovable.

En primer lugar, la tecnología PEMEC debe predominar sobre la AEC a gran escala para evitar procesos adicionales por limpieza de H₂ y permitir un funcionamiento dinámico del sistema de almacenamiento. En segundo lugar, deben potenciarse los factores que pueden contribuir a reducir costes, especialmente, el desarrollo de electrodos con menor carga de Ir, cuya disponibilidad está limitada al ser subproducto de la extracción de Pt [150].

En la siguiente tabla, se resumen los pros y contras desde el punto de vista de madurez y desarrollos:

ESS	Ventajas	Desventajas
BESS	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Grado comercialización ✓ Despliegue de LIB 	Vida útil de LAB Despliegue de VRB
P2P	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Grado comercialización PEMFC ✓ Uso flexible del H₂ 	Comercialización de PEMEC a gran escala Costes de PEMEC

Tabla 12. Ventajas – desventajas respecto a madurez y desarrollos. [EP]

2 | Aplicaciones en el ámbito doméstico – industrial

A continuación, se comparan los servicios que pueden ofrecer los sistemas de almacenamiento a la red eléctrica en el ámbito doméstico – industrial (calidad de la energía, regulación y desplazamiento de la carga [60]). Para ello, se han clasificado las aplicaciones en función de la duración de su ciclo de carga/descarga. Después, asociando límites a SoC, LoH dependiendo de la velocidad de descarga correspondiente, se ha obtenido la relación Energía/Potencia (E/P), es decir, el tiempo de descarga requerido por el sistema de almacenamiento para satisfacer el servicio en cuestión [71]:

$$E/P = \frac{\text{Duración (h)}}{\text{SoC, LoH}_{\text{max}}}$$

Los valores máximos de SoC, LoH y rangos de duración que aparecen en la Tabla 13, se han elegido asumiendo que el sistema de almacenamiento se descarga a una velocidad constante:

- Alta en la categoría de corta duración, dónde el servicio de calidad de energía tratará de corregir rápidamente parpadeos, variaciones de tensión y perturbaciones de reactiva. Debido a que es más probable una sobrecarga de la batería/tanque por la excesiva generación de calor durante breves períodos de unos pocos minutos como máximo, se fija el nivel de carga más restrictivo, al 50%.
- Media en la categoría de media duración, cuando se experimentan variaciones de producción significativas desde algunos minutos hasta escasas horas. Estas aplicaciones tienen el objetivo de proteger la red y compensar las tasas de rampa mediante regulación de frecuencia, por lo que se limita el almacenamiento al 70% de su carga máxima.
- Baja en la categoría de larga duración, para nivelar los períodos de alta demanda o coste con los de alta producción renovable. En este caso, se limita el nivel de carga máximo al 80% para conservar la vida útil evitando dejar el sistema totalmente cargado durante mucho tiempo a la vez que garantiza un suministro ininterrumpido desde varias horas hasta algunos días.

Aplicación	Categoría de duración (velocidad descarga)	Duración	SoC, LoH máximo (%)	E / P (h)	Rango E / P
Calidad de la energía	Corta (alta)	1 s 5 min	50	0,0007 0,17	0,01 – 0,19
Regulación	Media (media)	10 min 3 h	70	0,24 4,3	0,2 – 4,99
Desplazamiento de carga	Larga (baja)	6 h 2 días	80	7,5 60	5 – 100

Tabla 13. Selección de sistema de almacenamiento según la duración del almacenamiento. [60], [71], [EP]

Se han obtenido las duraciones de descarga a potencia nominal del total de los 594 proyectos de almacenamiento de energía operativos a nivel mundial y con datos válidos que se encuentran registrados por el DOE, los valores de E/P límites y promedios extraídos se representan en la Figura 76.

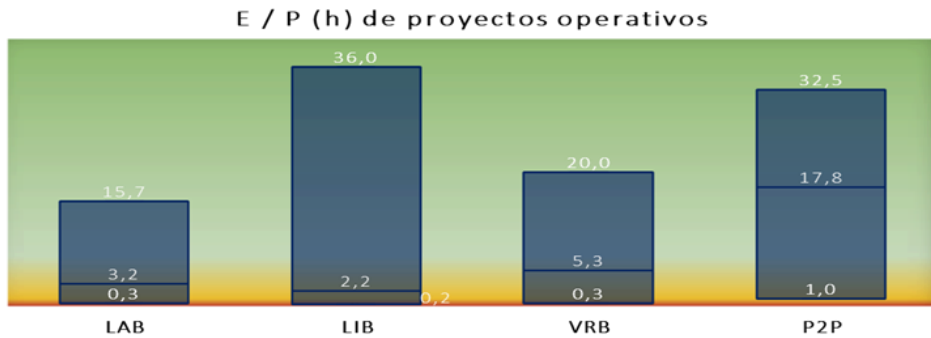


Figura 76. E/P de proyectos BESS y H2 actualmente operativos. [23], [EP]

Debido que los LIB alcanzan las menores duraciones de almacenamiento, son las únicas baterías que podrían llegar a cubrir adecuadamente servicios de calidad de energía, como compensación de los picos de potencia en vehículos eléctricos y microrredes [72].

En general, los tres tipos BESS son adecuados para aplicaciones con duraciones medias de almacenamiento. Los proyectos LAB y LIB tienen un E/P promedio más cercano al límite inferior para regulación de frecuencia, por lo que se consideran mejor opción para aplicaciones como alimentación ininterrumpida a pequeña escala distribuida, mientras que los VRB mejores en grandes instalaciones centralizadas [71].

En caso de largas duraciones de almacenamiento, los sistemas basados en H₂ son los más aptos al tener los mayores E/P promedio. Los VRB también pueden satisfacer estos servicios si los depósitos de electrolito tienen el tamaño suficiente. Los LIB y LAB se emplean raramente para desplazamiento de carga, concretamente, entre períodos estacionales, ya que estas baterías se encuentran limitadas como se comprueba ahora.

6.1.2. Prestaciones

La siguiente figura sirve de base para comparar los parámetros técnicos que ofrece cada sistema de almacenamiento. Para mayor simplicidad, quedan superpuestos aquellos con unidades distintas (kg – L; años – ciclos). Se ha realizado el cálculo de los valores comparativos a partir de los valores medios obtenidos de las diversas fuentes que recogen las tablas revisadas en las secciones anteriores de cada tecnología.

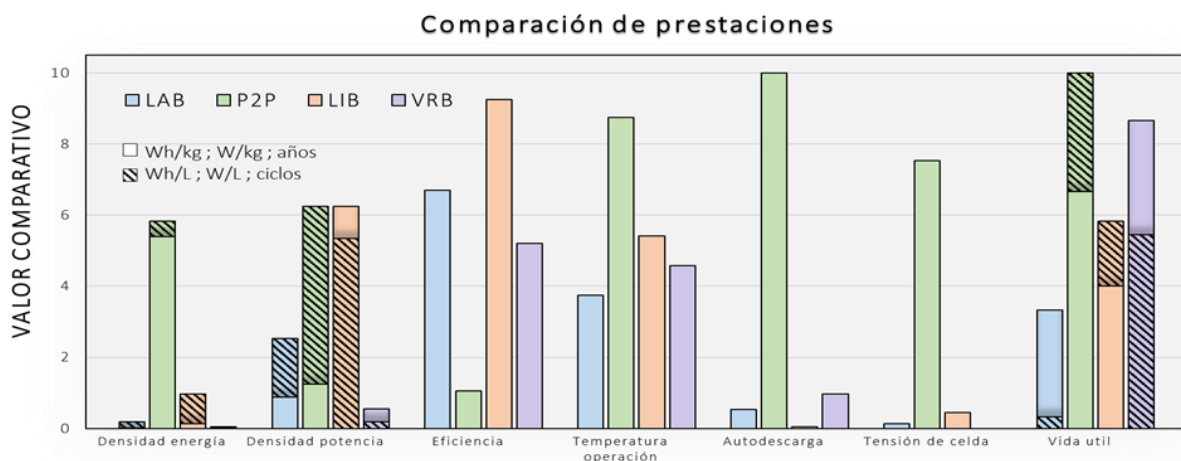


Figura 77. Comparación relativa de prestaciones entre tecnologías BESS y P2P. [29], [49], [54], [57], [EP]

1| Energía y potencia

Los sistemas de H₂ no tienen rival en el campo de la densidad energética, principalmente porque el PCI es más de 100 veces la energía específica de los BESS [207], por lo que son capaces de almacenar mayor cantidad de energía y durante más tiempo que los BESS para el mismo tamaño instalado en kg o L. De esta forma, los BESS tipo LAB y VRB serían las opciones menos viables en espacios de grandes dimensiones, pero con escasos niveles tanto de recurso solar como de demanda eléctrica previstos a largo plazo, es decir, en poblaciones grandes poco desarrolladas.

Análogamente, los BESS tipo LIB saldrían ligeramente más económicas que LAB y VRB en aplicaciones de dimensiones reducidas que requieren elevadas cantidades de almacenamiento, es decir, en poblaciones pequeñas muy desarrolladas.

Los BESS tipo LIB representan las mejores densidades de potencia en términos gravimétricos, lo que indica que son capaces de abastecer más rápido picos elevados de demanda utilizando el mismo peso que el resto de los sistemas, es decir, con menos requerimientos en emplazamientos elevados o a nivel del mar con infraestructuras ligeras. Sin embargo, los sistemas LAB y P2P necesitan, ambos por igual, menos espacio que los LIB para suministrar la misma potencia, siendo mejor opción para instalar en ubicaciones con acceso limitado o cuando se desean ampliar sobre infraestructuras pesadas. Al no tenerse en cuenta el peso ni volumen extra del electrolizador y tanque de H₂, se considera que los LAB ofrecen las mejores prestaciones y que los P2P y LIB podrían competir en cuanto a densidad de potencia volumétrica. Por sus peores densidades, las VRB no son adecuadas para aplicaciones portátiles a pesar de ser fácilmente escalables al simplemente tener que añadir mayor volumen de tanques.

2 | Eficiencia de ida y vuelta

Los BESS tipo LIB operan con la mejor eficiencia respecto al resto de baterías y respecto a los sistemas P2P. Principalmente, se debe a sus pérdidas por autodescarga relativamente escasas, consecuencia de un mecanismo de reacción que minimiza las reacciones secundarias. A diferencia de LAB, VRB y P2P, la transferencia de carga se lleva a cabo mediante intercalación de iones en lugar de necesitar el consumo del material activo en los electrodos, lo que, sumado a su relativamente alto voltaje, permite operar con altas tasas de carga – descarga y proporcionar respuestas rápidas. Los BESS tipo VRB presentan la peor eficiencia de todas las baterías debido al bajo pico de tensión que puede experimentar el V comparado al Pb o Li.

Por otro lado, los P2P tienen las eficiencias más bajas entre los sistemas comparados, ya que integran un subsistema distinto por cada etapa de carga, almacenamiento y descarga, cuyas pérdidas perjudican la eficiencia global. Según *A. Townsen* [73], sólo la etapa de compresión ya presenta un 13% de pérdidas energéticas frente al 9% generado por transmisión eléctrica. En [207] también se menciona que los BESS tienen entre 2 – 4,75 veces la eficiencia de los sistemas P2P sin contar las pérdidas procedentes del almacenamiento (20 – 31% en depósitos de gas y 88% en depósitos de hidruro metálico). A pesar de cómo se compara en la gráfica, los P2P pueden utilizar también baja temperatura, lo que posibilita breves tiempos de arranque que podrían compensar la baja eficiencia proporcionando recargas rápidas de hasta 3 minutos [73].

3 | Vida útil

Los BESS tipo VRB son la tecnología que garantiza mayor durabilidad en condiciones de reposo, adecuándose a sistemas con escaso excedente de electricidad o como respaldo para mejorar prestaciones de otros sistemas de almacenamiento. A diferencia de LIB o LAB, el material activo de los electrodos no está en contacto con los electrolitos cuando se apaga el sistema, evitando la aparición de reacciones no deseadas como la sulfatación o crecimiento químico de SEI, respectivamente. Tras cargar o descargar los sistemas P2P, el H₂ difícilmente evacuable del interior de electrolizadores y pilas de combustible es el responsable de la inferior vida útil calendárica que en VRB, dando lugar a compuestos problemáticos para el material de la membrana polimérica.

Los BESS tipo LIB pueden realizar más ciclos que el resto de las baterías, pero significativamente menos que una PEMFC, ligeramente por debajo de los LIB se encuentran los VRB. Esta diferencia es atribuible a los procesos de degradación que surgen de operar con frecuentes ciclos parciales y elevadas tasas de carga – descarga, los cuales tienen mayor protagonismo en los LAB como se comprueba más adelante. Además, mientras que un tanque de almacenamiento de H₂ gas garantiza al sistema P2P ciclos de funcionamiento que sólo VRB o LIB pueden llegar a superar, los de hidruros metálicos solo son competitivos con las LAB [207]. Por esta razón y respecto a sus densidades de potencia, los sistemas LIB y VRB pueden competir, respectivamente, con los sistemas P2P de pequeña y gran escala.

En la siguiente tabla, se comparan los pros y contras desde el punto de vista de las prestaciones:

ESS	Ventajas	Desventajas
BESS	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Densidad de potencia LIB y LAB ✓ Eficiencia y velocidad LIB ✓ Vida útil calendárica VRB 	<ul style="list-style-type: none"> Densidad de energía y potencia VRB Autodescarga LAB
P2P	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Densidad de energía ✓ Velocidad de respuesta ✓ Vida útil cíclica PEMFC 	<ul style="list-style-type: none"> Eficiencia global Autodescarga del compresor

Tabla 14. Ventajas – desventajas respecto a prestaciones [EP]

6.1.3. Efecto de las condiciones intermitentes en las prestaciones

A continuación, se detalla una comparativa de los efectos de las condiciones fotovoltaicas sobre algunos de los parámetros técnicos discutidos previamente en base a la primera manifestación del factor de estrés y después en base al grado de manifestación del factor de estrés asumiendo varios escenarios. Para ello, se han recopilado los mecanismos de degradación identificados en la Tabla 25 ubicada en el Anexo 1.

1 | Factores de estrés sobre vida útil, capacidad y eficiencia

Los BESS tipo LIB y los P2P presentan menos cambios estructurales en los electrodos. El análisis de mecanismos previo indica que los sistemas de H₂ solo sufren problemas por corrosión cuando funcionan con elevadas tasas de carga y descarga, mientras que las LIB también los sufren con ciclos parciales. De esta forma, si las fluctuaciones entre producción fotovoltaica y demanda eléctrica activan ambos factores de estrés, la tecnología LIB se verá perjudicada en mayor medida por la reducción de su vida útil cíclica, como puede comprobarse en la Figura 78.

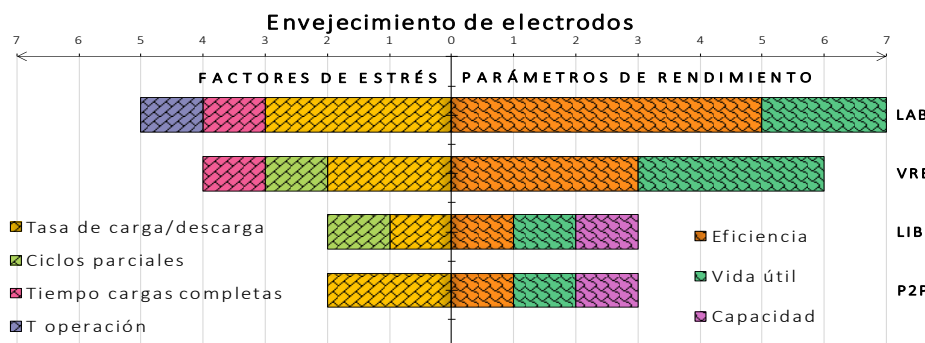


Figura 78. Mecanismos de degradación basados en envejecimiento de electrodos. [EP]

Los BESS tipo LAB y VRB son los sistemas más propensos a sufrir corrosión debido a que sus componentes integran materiales de C en ambientes ácidos. Sin embargo, en las VRB se minimiza el riesgo en estado de reposo, cuando los electrodos se encuentran separados de los electrolitos. La inestabilidad de los compuestos resultantes de la oxidación del Pb lleva a considerar más fallos en la tecnología LAB que en el resto de los almacenamientos.

Como se muestra en la Figura 79, los BESS son la tecnología que sufre relativamente con menos frecuencia mecanismos que provoquen una reducción de la masa del catalizador. El electrodo negativo de las LAB, una vez pasivado por la sulfatación, comienza a desprender material activo cuando se somete a ciclos parciales. Sin embargo, las VRB solo necesitan severos incrementos de la temperatura de alimentación del electrolito para dañar el C del electrodo y hacer que precipite. En el caso de las LIB, la caída del material activo puede ser el resultado de dos fenómenos de degradación. Por un lado, que las tasas de carga – descarga provoquen excesivos cambios en el volumen de los electrodos exfoliados. Por otro lado, que los tiempos entre cargas completas tengan lugar a temperaturas que favorezcan el crecimiento de SEI y fracturas, cuya capa más externa acabe descomponiéndose al fondo.

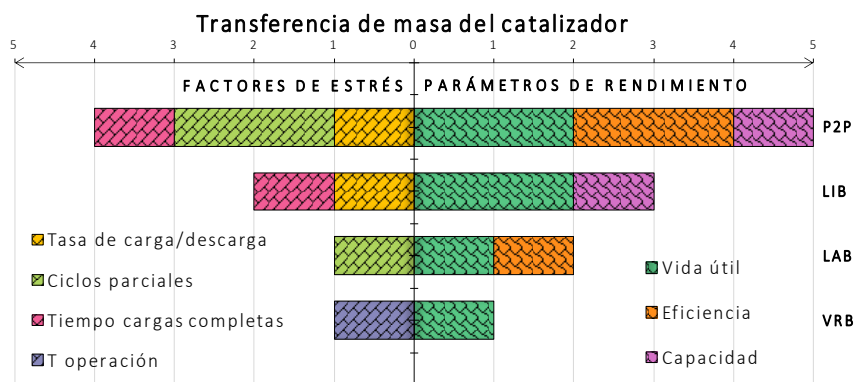


Figura 79. Mecanismos de degradación basados en transferencia de masa del catalizador. [EP]

En los sistemas de H_2 , existen todavía más posibilidades de que los metales preciosos acaben transfiriéndose sin catalizar las reacciones, sobre todo en los electrolizadores. Una de ellas es que el Ir del ánodo acabe disolviéndose en el agua porque haya estado expuesto a concentraciones elevadas de H_2 , por ejemplo, cuando el sistema termina de cargarse y el tanque de H_2 todavía se está vaciando. De forma similar, el ánodo también puede verse afectado por las pérdidas óhmicas acumuladas y derivadas de repetidas condiciones asimétricas de carga – descarga. La peor situación ocurre con el secado de la MEA ya que afecta a la estabilidad de ambas capas catalíticas, las cuales, terminan perdiendo el material activo cuando es alterada la forma de extraer calor por perfiles de carga – descarga no adecuados.

Como se observa a la izquierda del eje de la Figura 80, la transferencia de protones en los BESS tipo LAB y LIB está influida por menos factores de estrés que en el resto. Las causas en LIB son la presencia de la SEI cada vez mayor y la deposición del litio en lugar de intercarse, que finalmente acaban teniendo un impacto significativo en la capacidad y eficiencia como se muestra a la derecha del eje. El crecimiento de SEI puede favorecerse por la inestabilidad del electrolito a temperaturas extremas y aceleración de la acumulación con ciclos parciales. Las causas en LAB son la presencia de cristales sulfato cada vez mayores y las variaciones de la densidad del electrolito. La sulfatación lenta se origina por sobredescargas y la acelerada por los tiempos entre cargas completas, mientras que la estratificación por los ciclos parciales y los tiempos entre cargas incompletas.

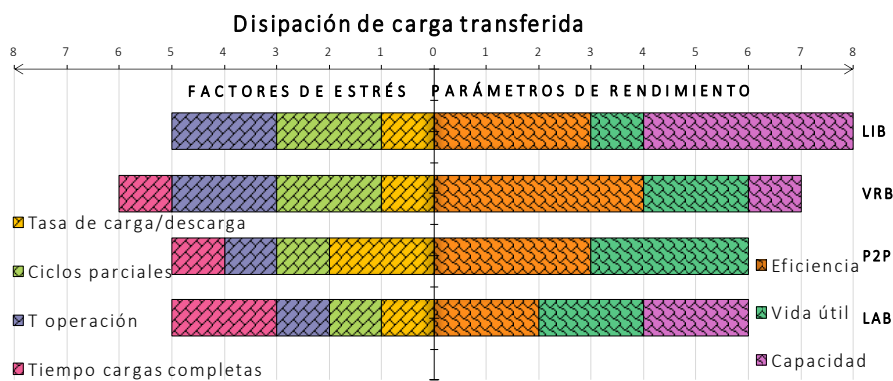


Figura 80. Mecanismos de degradación basados en la disipación de carga transferida. [EP]

En los BESS tipo VRB y sistemas de H_2 pueden aparecer con mayor frecuencia procesos que empeoren la transferencia de carga. Los sistemas P2P experimentan principalmente degradación de la MEA cuando se alteran diversos factores de estrés. Una gestión inadecuada del caudal de agua y estados de carga puede acabar secando la membrana o envenenando el electrolizador con impurezas catiónicas. La combinación de tiempos de reposo con altas temperaturas también puede dañar la membrana con la aparición de puntos calientes. Los sistemas VRB son los que más pueden disipar carga debido a que los mecanismos afectan a varios componentes, entre ellos, el electrolito y la membrana. En concreto, inadecuadas tasas de carga – descarga dan lugar a desbalances y las temperaturas extremas a cambios de viscosidad y precipitación de las especies de vanadio. Mientras que los tiempos entre cargas completas afectan a la estabilidad del polímero y los ciclos parciales a la eficiencia coulombica de la membrana.

Los únicos BESS que pueden generar fácilmente compuestos no deseados son los LAB y LIB. En los LIB únicamente se pone en riesgo la capacidad de la batería durante el tiempo de reposo, cuando hay menor nivel de tensión en el ánodo y la cinética de crecimiento de SEI es activada. En LIB, el principal problema lo presenta la gasificación del electrolito que puede manifestarse tanto por exceso de carga, mediante la electrólisis, como por altas temperaturas, cuando reaccionan los compuestos inestables de Pb con agua.



Figura 81. Mecanismos de degradación basados en reacciones no deseadas. [EP]

Los sistemas de H₂ son más susceptibles al conjunto de incidencias que se agrupa en la Figura 81, ya que este compuesto interfiere fácilmente en procesos que no debería. En el electrolizador, si se dan condiciones asimétricas de presión después de producir H₂, este puede recombinarse con el O₂ cruzando la membrana y provocando serios problemas de seguridad, además de reducir la pureza del producto. En la pila de combustible, los valores extremos de temperatura y frecuentes saltos de presión perjudican la eficiencia de la celda al provocar el envejecimiento térmico y cruce de gases por la membrana.

2 | Grado de influencia de factores de estrés sobre vida útil, capacidad y eficiencia

Los eventos comparados anteriormente se categorizan en 4 escenarios típicos de producción fotovoltaica y demanda eléctrica intermitente. De esta forma, pueden asociarse más o menos eventos perjudiciales al grado del factor de estrés correspondiente, el cual, traerá más o menos consecuencias en los parámetros de rendimiento del sistema de almacenamiento.

Primeramente, se suponen los 4 días representativos que se muestran en la Tabla 15 fijando las diferencias entre demanda – producción ($E_{LOAD} - E_{PV}$) y los niveles de carga del BESS y P2P (SoC y LoH). Seguidamente, se definen los posibles estados perjudiciales en base a las condiciones anteriores. Por último, se comparan los efectos de los casos planteados sobre los parámetros de rendimiento para cada tecnología en la Figura 82.

Escenario de comparación	Demanda – Producción	Evolución de la instalación fotovoltaica	Niveles de carga	Evolución del sistema de almacenamiento
Nublado	$E_{LOAD} \gg E_{PV}$	PV produce y satisface parte de la demanda	SoC, LoH = 1	ESS descarga y satisface el resto de la demanda
Nubes escasas	$E_{LOAD} > E_{PV}$		SoC, LoH < 1	
Sol escaso	$E_{LOAD} < E_{PV}$	PV satisface toda la demanda y produce excedente	SoC, LoH > 0	ESS descarga para evitar la sobrecarga
Soleado	$E_{LOAD} \ll E_{PV}$		SoC, LoH = 0	ESS se carga parcialmente

Tabla 15. Condiciones de los escenarios de comparación [76], [203], [EP]

- En los días nublados y con el sistema cargado se considera una tasa de carga/descarga baja/media – alta, mientras que, con nubes escasas y el sistema casi cargado, velocidad baja/media acompañada de frecuentes ciclos parciales.
- En los dos días de baja demanda se asumen ciclos parciales frecuentes. Con Sol escaso las tasas superiores de carga pueden hacer que el sistema parcialmente cargado acumule tiempo a plena carga, mientras que en días soleados y con el sistema inicialmente vacío las tasas de carga son aún mayores acompañadas de altas temperaturas.

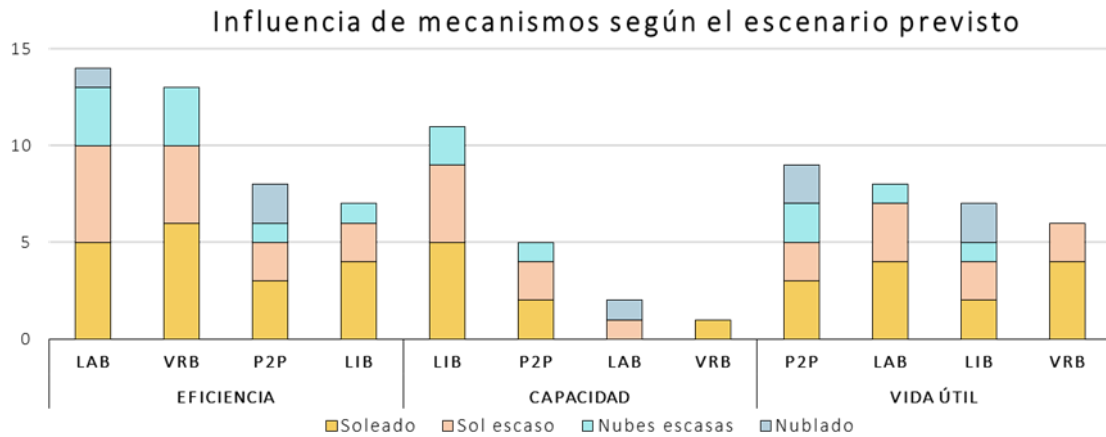


Figura 82. Mecanismos de degradación basados en reacciones no deseadas. [EP]

En general, las distintas condiciones que aportan los escenarios pueden afectar mayormente a la eficiencia de LAB, capacidad de LIB y vida útil de P2P. La tecnología VRB es la menos propensa a experimentar procesos de degradación que reduzcan su capacidad o vida útil, aunque no sucede igual con su eficiencia. Cabe destacar que se trata de la tecnología menos madura por lo que estas diferencias podrían deberse a la falta de investigación.

Los mecanismos representados tienen menos influencia en días nublados que en soleados, debido a que los sistemas de almacenamiento permanecen sin absorber carga y menos activos que en los días donde sobra recurso solar y realizan más ciclos de funcionamiento.

Las condiciones de nublado pueden traer más consecuencias sobre parámetros como la vida útil y eficiencia, en concreto sobre los de P2P y LAB respectivamente. Desde el punto de vista del ahorro en costes de sustitución, la tecnología LAB resulta mejor opción que P2P en estos casos donde no se prevea una generación despachable de forma permanente, en los cuales se evitan largos períodos de almacenamiento. Las LIB pueden hacer competencia a estas baterías en los casos donde predomine conservar la eficiencia frente a la vida útil, por ejemplo, para garantizar un rápido suministro en situaciones de emergencia.

Las condiciones de Sol conllevan más problemas tanto a la vida útil como a la eficiencia de LAB y VRB, mientras que, respecto a la capacidad, las LIB son siempre las más perjudicadas independientemente de las condiciones. Esta desventaja en las LIB hace que los sistemas P2P puedan hacerles competencia en servicios con períodos prolongados de inactividad donde predomine conservar la capacidad frente a la eficiencia para garantizar el suministro de la mayor cantidad posible de energía tras el almacenamiento.

6.2. PUNTO DE VISTA ECONÓMICO

Con el fin de discutir la viabilidad económica en los sistemas BESS y P2P, previamente, se distinguen ciertos indicadores económicos clave, como CAPEX, OPEX y LCOS. Por último, las distintas alternativas de almacenamiento que anteriormente hayan resultado competentes en términos de degradación, como LIB y P2P, se someten a análisis de costes con las condiciones del escenario en cuestión.

6.2.1. Parámetros económicos

A continuación, se resumen los distintos parámetros económicos comparados en base a referencias comunes para diferenciar dichos aspectos con facilidad. A partir del reporte de evaluación económica del DOE [58] es posible acotar los rangos de precios mostrados con anterioridad para cada tecnología dentro de un mismo nivel de potencia y duración, en concreto, se representan los valores medios relativos de CAPEX, OPEX y LCOS para 100MW y 10 – 24h en la Figura 83.

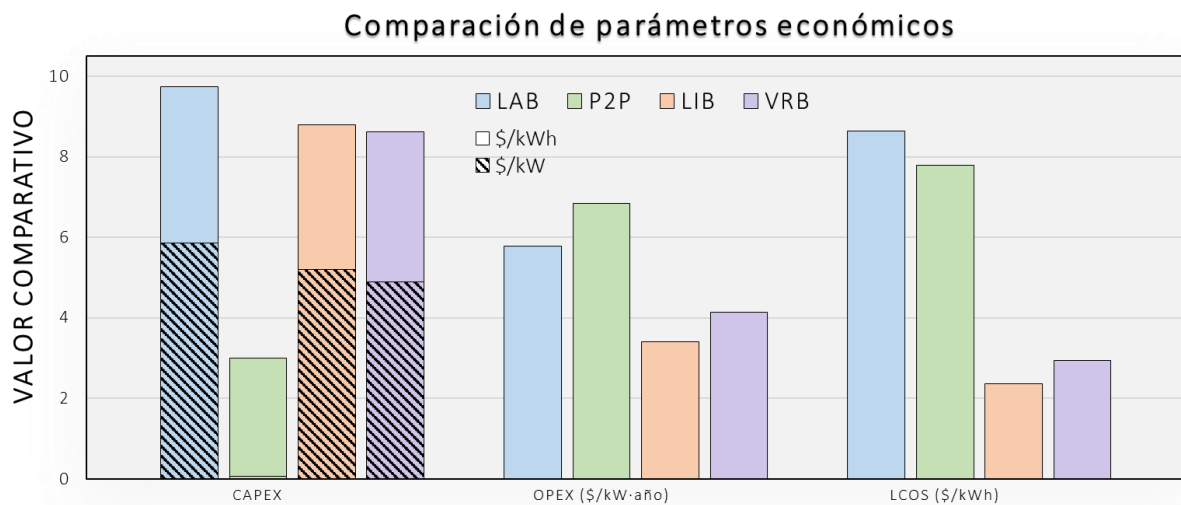


Figura 83. Comparación de parámetros económicos entre tecnologías BESS y P2P. [58], [EP]

1 | CAPEX

Generalmente, el CAPEX en los BESS lo constituye principalmente el conjunto de baterías, además de los elementos asociados al control y conversión de potencia, como el BMS y PCS, a la electrónica de potencia, como cableado y conmutadores, y otros costes según el requerimiento de la batería, por ejemplo, la infraestructura y bombas de flujo en los VRB. En los P2P, el coste de inversión viene determinado por el electrolizador y la pila de combustible, además del tanque de almacenamiento junto a otros costes como los controladores de caudal, válvulas de alivio y compresores.

A primera vista se observa que los BESS mantienen los mayores CAPEX, principalmente debido a las prolongadas duraciones y altas capacidades de los escenarios elegidos, donde la tecnología LAB es la más perjudicada por su corta vida útil. Esta desventaja puede compensarse añadiendo rejillas más gruesas para facilitar la distribución homogénea de la temperatura, además, también debe tenerse en cuenta que el Pb es una materia prima asequible en cuanto a seguridad y disponibilidad a nivel mundial.

Los costes de los sistemas LIB han ido en aumento desde que su cadena de suministro experimenta deficiencias en 2021. Primero, por las alteraciones entre la oferta y demanda impulsadas por el COVID-19. Segundo, por el incremento de la demanda tanto a nivel doméstico – industrial como en el sector del transporte, donde esta tecnología se encuentra muy extendida, y a la vez dificulta la disponibilidad de celdas para el almacenamiento estacionario favoreciendo así el incremento de precios ante un despliegue de las renovables. [58]

El elevado coste inicial de los LIB está más relacionado con la capacidad, en cuanto a compra de material activo, que, con la potencia, en cuanto a costes por el diseño eléctrico del sistema [71]. A diferencia de los LIB, el CAPEX de los VRB depende fuertemente del precio de los compuestos fluorados de la membrana y del precio del electrolito seleccionado, pues es importante considerar las posibles pérdidas. Actualmente, existen soluciones atractivas para los VRB centradas en la reducción de costes, como el empleo de separadores microporosos o de electrolitos con bajo grado de V metalúrgico. Estas baterías no conllevan requisitos de seguridad gracias a que los electrolitos no son inflamables, mientras que los LIB requieren sistemas de control cada vez más sofisticados que eviten la posibilidad de *runaway* térmico.

Teniendo en cuenta la competitividad observada entre los CAPEX de ambas tecnologías y las diferencias vistas hasta ahora, los sistemas VRB pueden competir con los LIB en aplicaciones con niveles de potencia y duraciones elevadas al ser fácilmente ajustable en función del número de celdas y volumen de electrolito, respectivamente. Las excelentes prestaciones de LIB en cuanto a densidad de energía gravimétrica y vida útil cíclica pueden compensar estas desventajas frente a VRB, sobre todo en servicios de corta duración.

Se observan significativamente menores costes de inversión en P2P, atribuible a sus valores adecuados de densidad de energía y potencia. El CAPEX de estos sistemas viene ligado al coste del Pt e Ir que emplean los catalizadores de PEMFC y PEMEC, aunque a este último hay que sumarle el coste de la chimenea y de la instalación depuradora de gases, y además a la instalación, los requerimientos de la infraestructura de gas pueden impactar en el coste total. Algunos retos propuestos para la reducción de costes en P2P hacen hincapié en el despliegue de las FC para almacenamiento a escala de red, en vista de los avances en el transporte pesado, y en el despliegue de PEMEC de baja temperatura con altos índices de utilización.

2 | OPEX

En los BESS, los costes de O&M fijos incluyen los mantenimientos menores anuales (inspecciones, sustituciones de filtros, alineaciones, actualizaciones de software, etc), los cuales, no suelen superar el 0,45% del CAPEX del sistema de almacenamiento. A estos costes también se suman los de sustitución de componentes a cada 10 años de vida de proyecto, que suelen ser un 30% del sistema de conversión de potencia y cuenta con la mano de obra asociada [58]. Para un mismo tamaño de batería, el mayor OPEX siempre lo asumen los VRB debido a que incluyen más componentes que necesitan mantenimiento. Algunos ejemplos son el análisis de vibraciones y sustitución de las bombas y válvulas, y la calibración de sensores y de volumen de electrolito, estos últimos, requieren actividades O&M programadas y no programadas por ser puntos problemáticos.

Se observan los mayores OPEX en los P2P, ya que, en este caso, se cuenta doblemente el coste por mano de obra al realizarse actividades de O&M tanto en el sistema de conversión de potencia como en el de almacenamiento, las cuales, suelen constituir un 0,43% del CAPEX total y del CAPEX del tanque de hidrógeno, respectivamente [58].

3 | LCOS

Una vez se han contrastado los costes iniciales y los operacionales, se mencionan las diferencias entre los costes nivelados a lo largo de la vida útil del proyecto. Para el escenario seleccionado, las tecnologías LAB y P2P son las que implican los mayores costes de almacenamiento por sus mayores valores de CAPEX y OPEX respectivamente. Por otro lado, los sistemas LIB y VRB son los que pueden vender la energía a precio más barato durante el ciclo de vida de la instalación. Sin embargo, para mayores duraciones de almacenamiento comienzan a resultar más atractivos los sistemas de hidrógeno como se detalla en el siguiente análisis.

6.2.2. Análisis beneficio – coste

A continuación, se investigará la aplicación de las baterías de litio y de los sistemas de hidrógeno en distintos escenarios para el almacenamiento de energía estacionaria, en términos de tamaño de instalación y duración del almacenamiento. El objetivo principal del análisis es comparar los costes medios por la venta del excedente de energía almacenada a escala residencial y comercial resultantes de instalar mayor o menor capacidad para los distintos períodos de almacenamiento estudiados y teniendo en cuenta los efectos más importantes de los factores de estrés sobre su rendimiento y capacidad.

1| Consideraciones iniciales

En primer lugar, los dos niveles de producción fotovoltaica se han estimado con la ayuda de la herramienta PV-GIS (*Photovoltaic Geographical Information System*) [208], cuyas bases de datos de irradiación, actualizadas hasta el 2022, permiten fácilmente extraer la información a partir de la ubicación y la potencia PV pico instalada. Los principales parámetros de los sistemas PV conectados a la red de la ciudad de Sevilla son los siguientes:

PLANTA SOLAR FOTOVOLTAICA			
INPUTS	Localización	Sevilla	
	Coordenadas (lat/lon)	37,407 / -5,985	
	Base de datos de irradiación	PVGIS-SARAH2	
	Tecnología PV	Silicio cristalino	
	Pérdidas del sistema	14 %	
	Potencia PV pico (kWp)	50	500
	Escala ; Aplicación	Pequeña (Residencial)	Mediana (Comercial)
OUTPUTS	Irradiación anual (kWh/m2)	2182.23	
	Producción PV anual (kWh)	82 442.25	824 462.47
	Variación interanual (%)	+2,57 %; -2.64 %	

Tabla 16. Estimación de producción solar fotovoltaica [EP], [208].

La capacidad límite del ESS se estima a partir del excedente resultante entre la producción fotovoltaica y la demanda por parte de la red. Normalmente, el excedente es muy variable a lo largo del año al ser función de múltiples factores que cambian de forma horaria, por lo que se adoptan las siguientes simplificaciones recogidas en la Figura. 84:

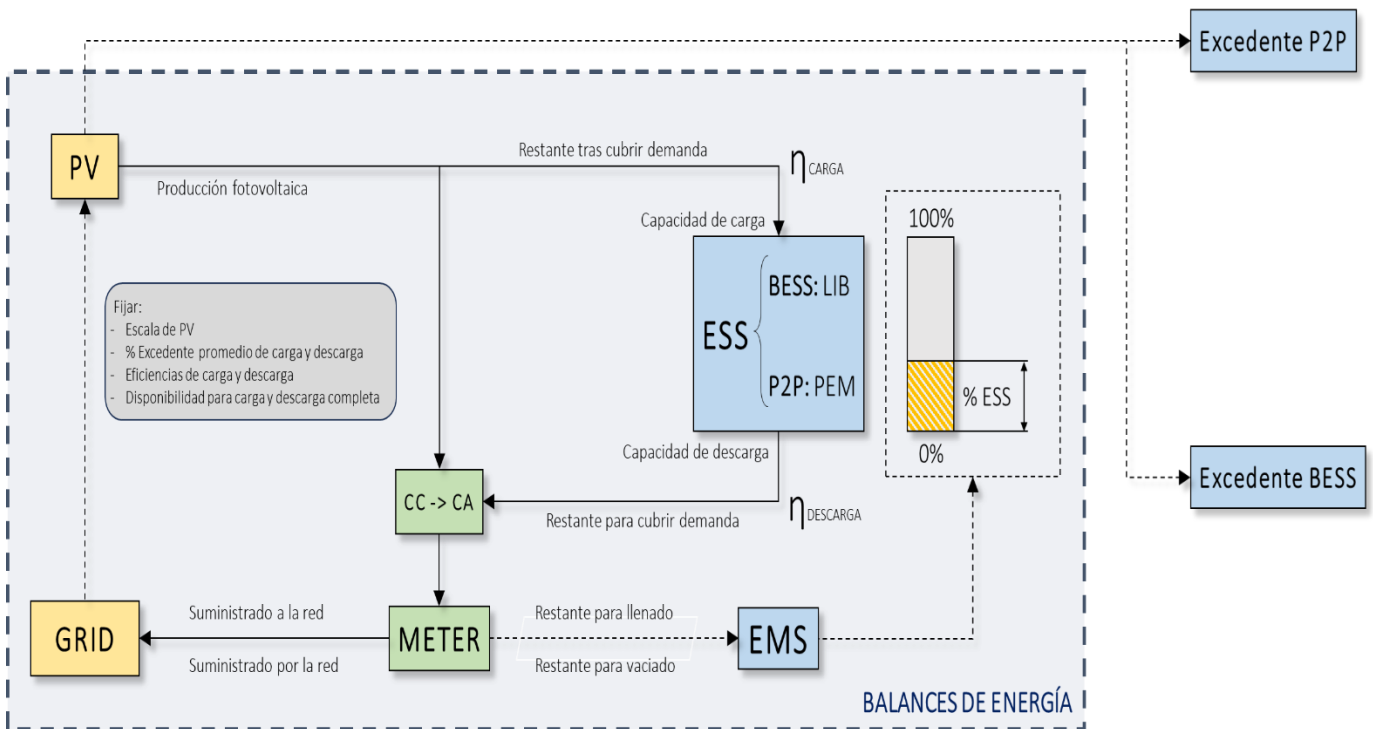


Figura 84. Esquema para el cálculo del excedente. [EP]

- En los meses con abundante recurso solar o baja demanda, se asume un excedente de carga promedio del 90% por debajo de la producción, mientras que, en períodos con escaso Sol o alta demanda, un excedente de descarga del 80% por encima de la producción. De esta forma, se define la energía restante después de cubrir la demanda y la restante para terminar de satisfacerla.
- Para cargar toda la cantidad de energía restante en el ESS, necesitará una capacidad mayor debido a que interviene la eficiencia de carga (82% en P2P y 95% en BESS), mientras que ocurre lo mismo en la etapa inversa, pero con la eficiencia de descarga (50 – 47% en P2P y 92,5% en BESS) [29], [49], [54], [57].
- El uso de la energía realmente restante por parte del ESS vendrá determinado por su condición de carga o descarga en ese momento. Por lo que el problema se acota:
 - Si se encuentra en su estado de carga máximo o tiene la capacidad mínima posible, el sistema permanecerá en reposo y toda la energía teóricamente restante se utiliza directamente en la red vendiéndola o comprándola. Fijando los mismos precios de compra y venta directa de la energía, se propone esta casuística como referencia para alcanzar su mismo nivel de ingresos, pero con los ESS planteados vendiendo siempre la energía almacenada a un precio distinto.
 - Si tiene la disponibilidad suficiente para una carga o descarga completa, el sistema podrá utilizar toda la energía restante sin depender de la red. Para que esto ocurra en el caso de exceso de carga, deben especificarse estados para su carga completa que superen a la mínima eficiencia de carga, es decir, sistemas de almacenamiento con ciclos profundos, por encima del 18% de su capacidad mínima. Por lo que para comparar P2P y LIB, se plantean los sistemas para que terminen cargados o descargados en las condiciones que aconseja el fabricante y después utilicen parcialmente la red. Para ello, se asumen disponibilidades del 60% para una carga completa y del 40% para una descarga completa.

Una vez cerrados los balances de energía, se ha obtenido el excedente promedio anual para ambos sistemas de almacenamiento, los cuales, hacen frente a los mismos excesos de carga y descarga como puede comprobarse en la siguiente tabla.

ESS		BESS	P2P	BESS	P2P
Producción PV (kWh)		82 442		824 462	
Exceso de carga	Disponible tras cubrir la demanda (kWh)	16 489		164 892	
	Eficiencia de carga (%)	95%	82%	95%	82%
	Capacidad de carga (kWh)	17 357	20 109	173 571	201 088
	Restante para llenado (kWh)	10 414	12 065	104 143	120 653
	Suministrado a la red (kWh)	6 075	4 424	60 750	44 239
	Excedente tras cubrir la demanda (kWh)	76 371	78 022	763 713	780 223
Exceso de descarga	Disponible para cubrir la demanda (kWh)	9 161		91 607	
	Eficiencia de descarga (%)	93%	50%	93%	47%
	Capacidad de descarga (kWh)	9 903	18 321	99 035	194 908
	Restante para vaciado (kWh)	3 961	7 329	39 614	77 963
	Suministrado por la red (kWh)	5 199	1 832	51 993	13 644
	Excedente para cubrir la demanda (kWh)	87 645	84 278	876 456	838 106
Suministrado total (kWh)		876	2 592	8 757	30 596
Excedente neto (kWh)		81 571	79 854	815 706	793 867

Tabla 17. Estimación del excedente destinado al ESS. [EP]

- Debido a las bajas eficiencias de carga, los electrolizadores de los P2P requieren de mayores cantidades de energía para almacenar totalmente el sobrante fotovoltaico que los BESS. Por ello, cuando la disponibilidad para la carga completa es la misma para ambos sistemas, los paneles solares destinan a la red menos exceso de energía en los P2P y el excedente que pueden llegar a utilizar las baterías es menor.
- Sin embargo, para cubrir por completo niveles de demanda similares con estos sistemas, las baterías dependen de la red en mayor medida, ya que, en la descarga de los P2P las pilas de combustible son la mitad de eficientes y requieren el doble de capacidad en los tanques. Ante la misma fracción disponible para la descarga completa, la menor capacidad instalada de baterías implica a la red mayor suministro, mientras que los P2P aprovechan mejor el excedente de energía fotovoltaica.

En segundo lugar, los tres períodos de almacenamiento se han elegido teniendo en cuenta que las cargas se van a efectuar únicamente durante las horas de Sol, cuando existan excedentes respecto a la demanda y el sistema disponga de capacidad suficiente. Para simplificar en la medida de lo posible los cálculos se tomarán las siguientes consideraciones:

- Las horas totales que el sistema funciona en fase de carga corresponden al 35% de las horas totales de funcionamiento normal del ESS. Por lo que anualmente, el sistema opera 8760 h el resto de etapas incluyendo su carga durante una media de 8h y 40min todos los días.
- Los tiempos de espera entre períodos consecutivos ni sus mecanismos de degradación se tendrán en cuenta en el análisis. De esta forma, se simplifican las entradas y salidas de energía a nivel individual del sistema durante un ciclo de carga y descarga; y a nivel global durante un año de funcionamiento.
- Fijando las 9:30 am como la hora de puesta en marcha del ESS, se fue estimando la frecuencia media de ciclado prevista en cada período durante el primer año de vida útil. Posteriormente, se han identificado posibles mecanismos de degradación en base al ciclado del sistema. Analizando su efecto en los tres escenarios, se han considerado distintas tasas de degradación que afectarán de forma lineal con el paso de los años a las capacidades y eficiencias de los equipos estudiados anteriormente.
- Con el objetivo de evitar resultados muy dispares entre ambos sistemas, se han seleccionado duraciones de almacenamiento de 1 día, de 5 días y algo más de dos meses.
 - Por un lado, los sistemas P2P de baja capacidad no resultan competitivos ya que requieren, bien depósitos relativamente caros frente a las dimensiones de las baterías, o bien, excesivas relaciones de compresión para confinar el hidrógeno durante tan poco tiempo.
 - Por otro lado, el dimensionamiento de los sistemas BESS para aplicaciones que demanden cantidades de energía respetables durante prolongados períodos de almacenamiento encarecen excesivamente los costes iniciales frente a los sistemas de hidrógeno.

El siguiente diagrama de *Gantt* permite visualizar gráficamente las duraciones de almacenamiento planteadas y los distintos ciclos que necesitará llevar a cabo los ESS para finalizar cada etapa de funcionamiento:

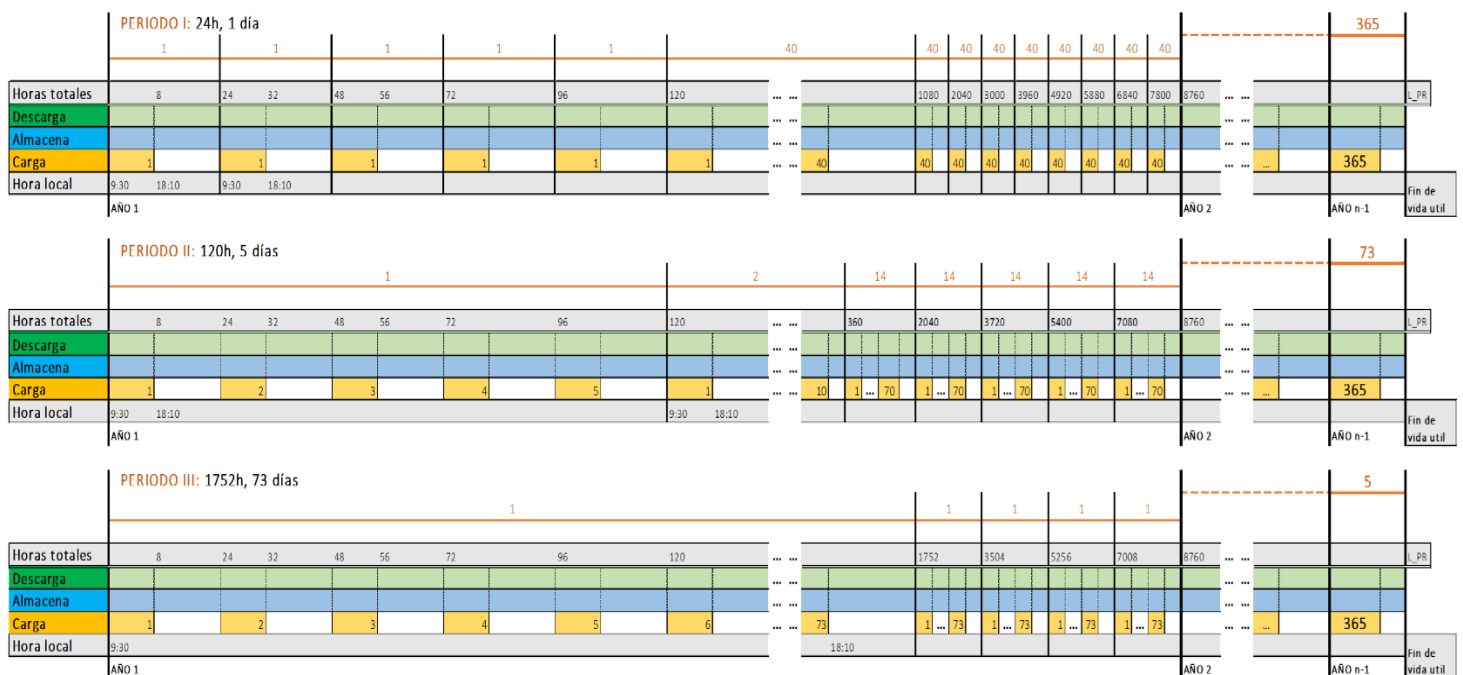


Figura 85. Horas y ciclos de carga, almacenamiento y descarga del ESS. [EP]

2| Selección de las capacidades de almacenamiento

Con el objetivo de comparar varias configuraciones P2P y LIB con similares condiciones de funcionamiento, se ha comenzado escalando la opción más restrictiva en cuanto a consumo del excedente dentro el período dónde se lleven a cabo más ciclos, es decir, el electrolizador en el primer escenario. De esta forma, primero se encuentra la solución que implica menos unidades de almacenamiento para ambos sistemas y después se re escalan para el resto de períodos de almacenamiento. El procedimiento seguido es idéntico para cada escala fotovoltaica y se esquematiza a continuación:

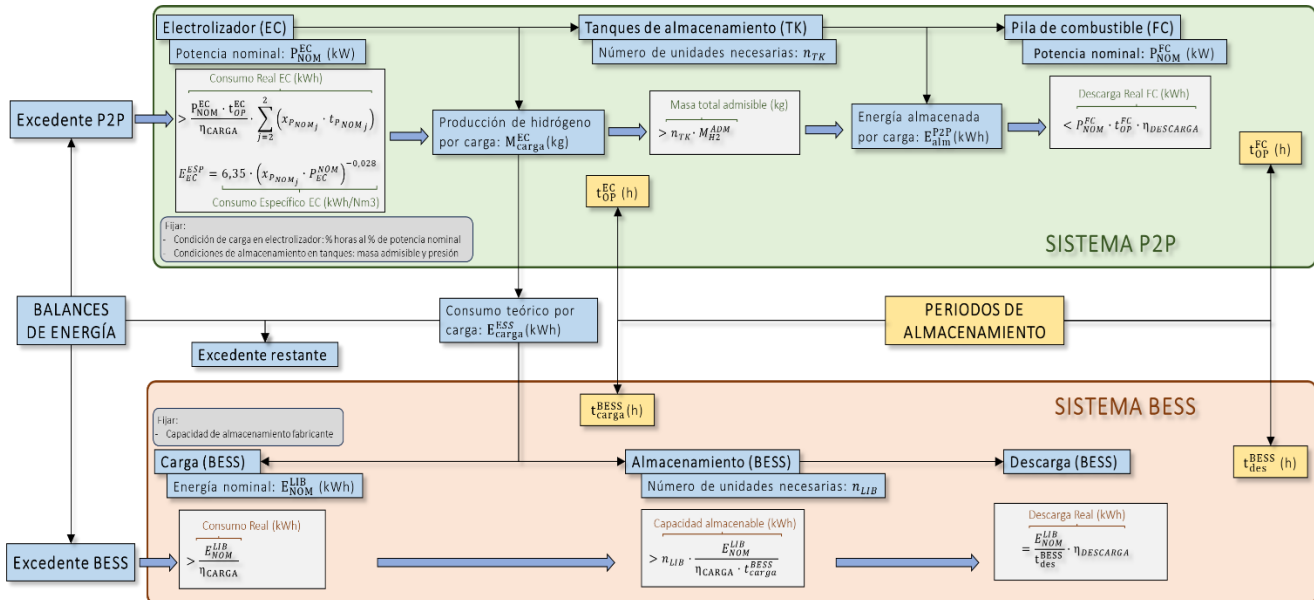


Figura 86. Procedimiento para la selección de capacidades. [EP]

- Con el excedente P2P hallado anteriormente como referencia, se itera la potencia nominal del electrolizador para que la producción de hidrógeno por carga no requiera más de un depósito, cuyo tamaño nominal lo proporciona el fabricante. Para elegir la potencia nominal de la pila de combustible se ha ajustado la energía teórica que puede aportar durante las horas de funcionamiento normal para que sobrepase a la equivalente en hidrógeno total producido.
- Con el excedente BESS y el consumo por carga resultante en el electrolizador como referencias, se comparan dos modelos de baterías con capacidades nominales aproximadas. A partir del número de ciclos y eficiencia de carga se completa el balance de energía con el excedente no utilizado en las baterías, y de forma similar, se obtiene la energía almacenada devuelta a la red a las condiciones de descarga.

Las consideraciones adicionales tenidas en cuenta:

- Como el consumo del electrolizador se incrementa significativamente cuando trabaja por debajo del 50% de su potencia nominal como indica *J. M. Stansberry* [135], se asume que el 75% de las horas operativas las realiza a potencia nominal y el resto al 50% para el caso a de menor escala y al 78,5% a escala mayor con la misma condición de carga.
- No se tiene en cuenta el compresor porque se plantea el almacenamiento a la misma presión de operación del electrolizador que proporciona el fabricante a 5 y 30 bares para pequeña y gran escala respectivamente. Las densidades del H₂ en condiciones ambientales se extraen de las funciones del EES: 0,4022 y 2,378 kg/m³, respectivamente.
- Para obtener la masa de hidrógeno a partir del consumo específico del electrolizador, se emplea el factor 0,08928 kg/Nm³, mientras que, para el equivalente energético a la cantidad de hidrógeno almacenado, se toma un valor calorífico inferior típico de 119,96 MJ/kg.
- Los modelos comerciales se han seleccionado en base a sus especificaciones técnicas y económicas disponibles, las cuales, se recogen en el Anexo 2. A continuación, se resumen las características principales junto a los resultados obtenidos:

- El fabricante consultado de tanques de hidrógeno, *LAPESA* [209], proporciona todos los tamaños planteados, y se compara un tecnólogo distinto de FC y EC para cada escala. Tanto el consumo específico del electrolizador, como los precios de los equipos de P2P se han estimado a partir de las potencias nominales y de la masa total almacenable a la presión máxima de diseño de los tanques con las correlaciones de *Hyjack.tech* [171], una herramienta que permite evaluar fácilmente proyectos de hidrógeno.

Subsistema	Producción PV (kWh)	82 442			824 462			
Electrolizador	Tipo de tecnología	PEMEC			PEMEC			
	Modelo / Fabricante	<i>FC STORE</i> [210]			<i>C30</i> [211]			
	Potencia nominal (kW)	20			210			
	Factor de carga (% h anuales)	75%	25%	Total	78,5%	21,5%	Total	
	Condición de carga (% a P_NOM)	100%	50%		100%	50%		
	Carga teórica (kWh)	Por ciclo	126	21	147	1 385	190	1 574
		Total	45 990	7 665	53 655	505 430	69 215	574 645
	Carga real (kWh)	Por ciclo	154	26	179	1 689	231	1 920
Total		56 085	9 348	65 433	616 378	84 408	700 787	
Excedente restante (kWh)	Por ciclo	30	10	40	200	55	255	
	Total	10 816	3 605	14 422	73 068	20 012	93 080	
Producción de hidrógeno (kg)	Por ciclo	2,3	0,4	3	27,6	3,7	31	
	Total	857,6	140,2	998	10 066	1 352	11 419	
	Coste específico (€/kW) [171]	3 321			2 075			
Tanque	Modelo / Fabricante	LH 10H			LH 25H	LH 10H		
	Masa admisible (kg)	4			59	24		
	Número de tanques	1			1	2		
	Presión de almacenamiento (bar)	5			30	30		
	Presión máxima de diseño (bar)	40			40	40		
	Coste específico (€/kg) [171]	461			461	461		
Pila de combustible	Tipo de tecnología	PEMFC			PEMFC			
	Modelo / Fabricante	<i>PowerCell S1</i> [212]			<i>VL – 45</i> [213]			
	Potencia nominal (kW)	4			45			
	Descarga teórica (kWh)	Por ciclo	91			1 042		
		Total	33249			380 490		
	Descarga real (kWh)	Por ciclo	46			490		
Total		16 624			178 830			
	Coste específico (€/kW) [171]	3 248			2 360			
	Coste inicial P2P (€)	81 265			569 347	563 865		

Tabla 18. Etapas de carga, almacenamiento y descarga P2P con 24h de duración. [EP]

- Dos tecnologías de baterías de litio del mismo fabricante para la aplicación a pequeña escala, LFP y NMC, y dos fabricantes de LFP a escala mayor. Algunas de las referencias de costes específicos las suministra el propio fabricante y otras se encuentran disponibles en bases de datos.

Producción PV (kWh)	82 442		824 462		
Tipo de tecnología	LFP	NMC	LFP ₁	LFP ₂	
Modelo / Fabricante	<i>INTILION</i> [214]	<i>INTILION</i> [215]	<i>GRES-300-200</i> [216]	<i>Oloid</i> [217]	
Capacidad nominal (Ah)	100	100	13,47	3906	
Número de baterías	1	2	6	1	
Carga teórica (kWh)	Por ciclo	154	146	1 800	1 850
	Total	59 168	56 095	657 000	675 250
Carga real (kWh)	Por ciclo	162	154	1 895	1 947
	Total	59 168	56 095	691 579	710 789
Excedente restante (kWh)	Por ciclo	61	70	340	287
	Total	22 402	25 476	124 127	104 916
Descarga teórica (kWh)	Por ciclo	154	146	1 800	1 850
	Total	59 168	53 290	657 000	675 250
Descarga real (kWh)	Por ciclo	142	135	1 665	1 711
	Total	51 994	49 293	607 725	624 606
Coste específico (€/stack)	140 862 [218]	80 171 [218]	34 000 [219]	150 000 [217]	
Coste inicial BESS (€)	140 862	160 341	204 000	150 000	

Tabla 19. Etapas de carga, almacenamiento y descarga BESS con 24h de duración. [EP]

Una vez estimadas las capacidades necesarias para que los sistemas lleven a cabo su almacenamiento durante el período más breve de tiempo, como muestra la Tabla 20, se han seleccionado las unidades correspondientes requeridas para el resto de los casos de mayor duración.

ESCALA PERIODO	50 kW								
	I		II		III				
BESS N°	LFP 1	NMC 2	LFP 5	NMC 10	LFP 73		NMC 146		
TK N°	LH 10H 1		LH 10H 4	LH 25H 2	LH 10H 50	LH 25H 20	LH 50H 10	LH 100H 5	LH 145H 4
ESCALA PERIODO	500 kW								
	I		II		III				
BESS N°	LFP1 6	LFP2 1	LFP1 30	LFP2 5	LFP1 438		LFP2 73		
TK N°	LH 10H 2	LH 25H 1	LH 10H 7	LH 25H 3	LH 25H 20	LH 50H 10	LH 100H 7	LH 145H 4	

Tabla 20. Número de unidades de almacenamiento. [EP]

Debido a que los requerimientos a satisfacer por los ESS están planteados en términos medios en cuanto al número de ciclos de la misma duración e igual suministro de carga durante estos:

- El número de baterías requerido para cubrir anualmente capacidades similares, pero entre duraciones cada vez mayores, cuya capacidad acumulable es cada vez mayor, aumenta en proporción al aumento del número de ciclos de carga realizado en cada período de almacenamiento.
- El número de tanques de hidrógeno del mismo modelo se incrementa, pero en función de la producción total en el electrolizador durante cada período de almacenamiento.

Como se observa a continuación, el número de unidades de almacenamiento impacta considerablemente en los costes iniciales estimados de las baterías, mientras que el tamaño de la instalación fotovoltaica lo hace en los costes de los sistemas P2P.

En los P2P de ambas escalas, los costes de los electrolizadores predominan sobre los de pilas de combustible al requerir potencias superiores. Principalmente, debido a que se ha dimensionado el sistema en base a capacidad de almacenamiento con el fin de comparar ambas tecnologías, que depende principalmente de la eficiencia del electrolizador. De esta forma, como el período es el más breve, reduce la cantidad de energía necesaria por ciclo y la cantidad de hidrógeno a producir por ciclo, reduciendo así el número y coste inicial de los tanques de almacenamiento.

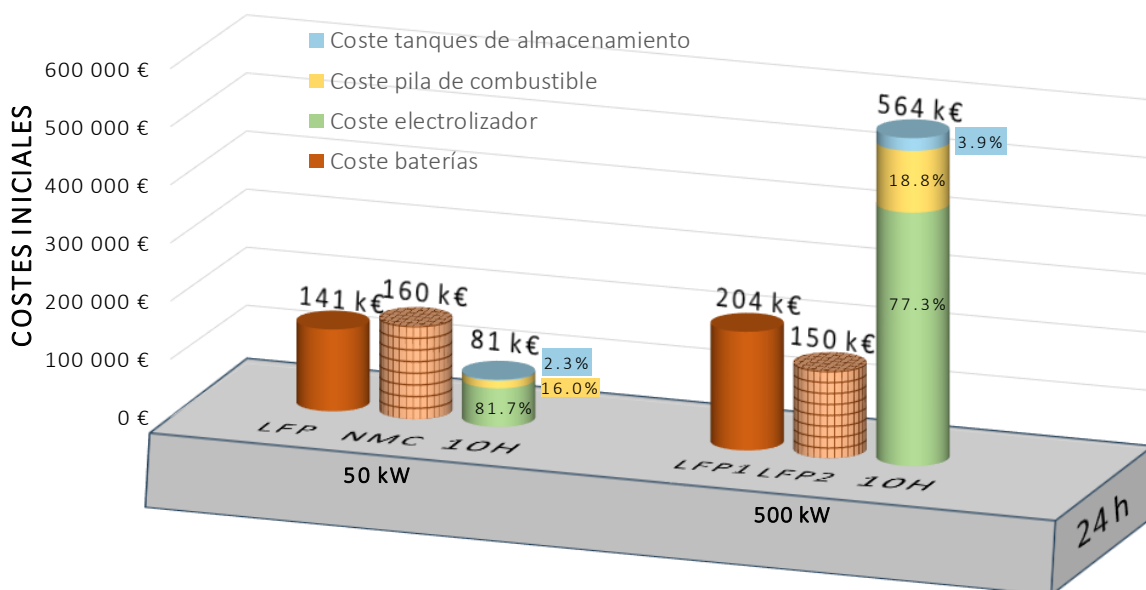


Figura 87. Desglose de costes iniciales BESS y P2P para 24h. [EP]

En las baterías, el factor de escala es insignificante en comparación al sobredimensionamiento para cubrir duraciones mayores de almacenamiento. Por esta razón, los modelos de baja capacidad nominal y mayores costes específicos como LFP, NMC y LFP₁ no resultan tan viables económicamente como LFP₂ que hace más competencia a la otra tecnología. Mientras tanto en los P2P, el sobredimensionamiento afecta únicamente a los tanques de almacenamiento, debido a que los ciclos de carga se llevan a cabo en las mismas condiciones que puede llevar a cabo el mismo electrolizador.

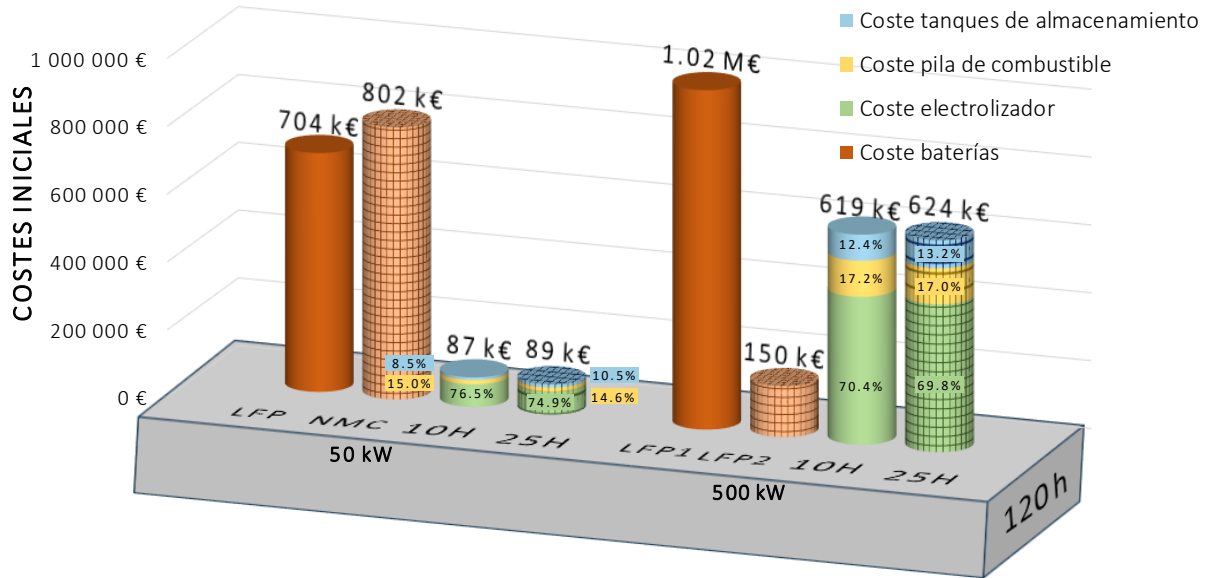


Figura 88. Desglose de costes iniciales BESS y P2P para 120h. [EP]

Por último, el sobredimensionamiento correspondiente a las mayores duraciones de almacenamiento afecta significativamente a los costes iniciales de las baterías debido al gran número necesario para almacenar las mayores cantidades de energía por ciclo. En este escenario, los sistemas P2P requieren de los menores costes de inversión, debido a que la mayor producción de hidrógeno no implica tantas unidades de almacenamiento como sucede con la otra tecnología para elevadas capacidades, aunque el precio resultante en los tanques de almacenamiento va a tomar el mayor desembolso respecto al coste total.

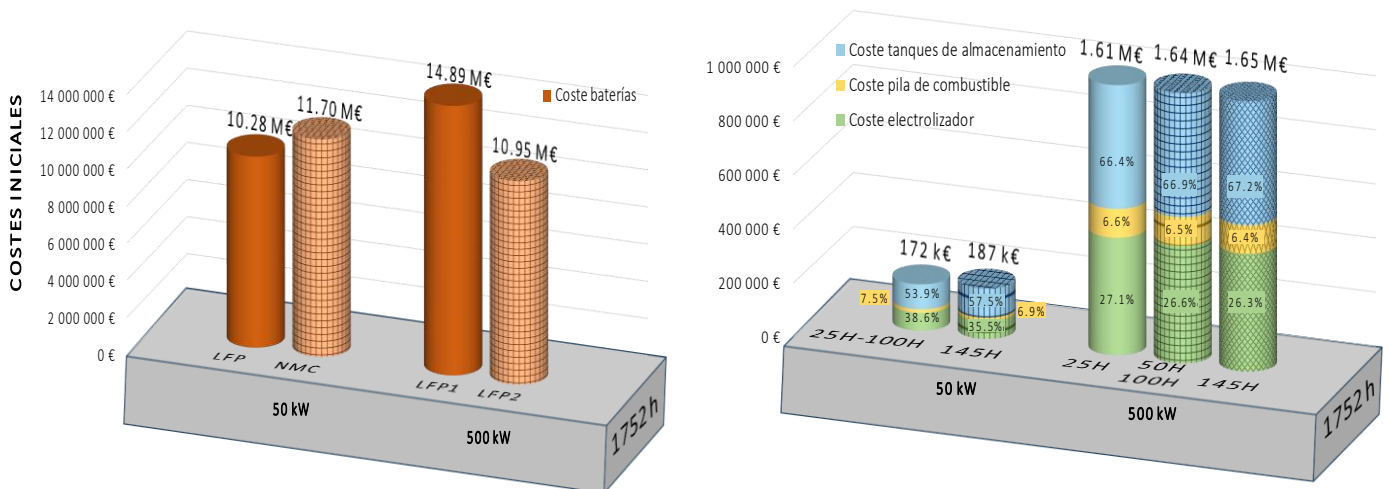


Figura 89. Desglose de costes iniciales BESS y P2P para 1752h. [EP]

3 | Consideraciones finales

Para concluir el análisis, se estudia la rentabilidad en cada uno de los casos a lo largo de los años de vida útil estimada del proyecto con el fin de comparar el precio al que debe venderse la energía almacenada para que los sistemas de almacenamiento planteados obtengan el mismo nivel de ingresos.

En primer lugar, se establece una duración del proyecto (L_{PR}) similar en las dos tecnologías de almacenamiento, aquella en la que el fabricante garantice menos ciclos de funcionamiento:

$$L_{PR} = \min(L_{BESS}, L_{P2P})$$

A partir de los ciclos especificados hasta el fallo a cierta profundidad de descarga que proporciona el fabricante ([214], [215]), las vidas útiles de las dos primeras opciones de baterías se han obtenido evaluando la siguiente expresión de su rendimiento cíclico [203], por lo que se emplea el mismo valor para las distintas duraciones de almacenamiento:

$$L_{BESS} = \frac{1}{AT} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{2 \cdot C_{BESS} \cdot DoD_i \cdot CTF_i}{n}$$

Donde:

- AT (kWh): cantidad de energía que anualmente cicla la batería
- C_{BESS} (kWh): capacidad nominal de la batería
- DoD_i: profundidad de descarga i relativa al fallo tras ciclar la batería CTF_i veces
- n: número de puntos de la curva suministrada por el fabricante

El resto de los fabricantes de baterías corresponden a los escenarios con mayor escala y proporcionan menos información acerca de su vida útil. Por lo que se deduce a partir del número de ciclos anuales y con los datos disponibles en las hojas de especificaciones ([216], [217]): 3500 ciclos hasta el fallo de LFP₁ y 6000 ciclos hasta el fallo de LFP₂.

Por otro lado, únicamente el modelo del electrolizador de pequeña escala contiene datos sobre su vida útil, unas 20 000h hasta su fallo [210]. En el resto de FC y EC no aparece información relevante acerca de su vida útil, y se asume que el final se alcanza como indica *Hyjack.tech* [171] en base al tiempo acumulado de operación, 60 000h en los PEMEC y 30 000h en las PEMFC. Debido a que durante los distintos periodos de almacenamiento se alcanza el mismo número de horas operacionales al final del año, se mantiene el valor de vida útil. Considerando que ambos equipos funcionan durante al menos el 35% de las horas totales anuales, se obtienen los años previstos de duración como se resume en la Tabla 21.

ESCALA PERIODO	50 kW					
	I		II		III	
BESS	LFP	NMC	LFP	NMC	LFP	NMC
L_{BESS} (años)	23	16	23	16	23	16
P2P	EC	FC	EC	FC	EC	FC
L_{P2P} (años)	7	10	7	10	7	10
L_{PR} (años)	7		7		7	
ESCALA PERIODO	500 kW					
	I		II		III	
BESS	LFP	NMC	LFP	NMC	LFP	NMC
L_{BESS} (años)	10	17	48	82	700	1200
P2P	EC	FC	EC	FC	EC	FC
L_{P2P} (años)	20	10	20	10	20	10
L_{PR} (años)	10		10		10	

Tabla 21. Duración estimada del proyecto. [EP]

En segundo lugar, los efectos de degradación reducen las capacidades y eficiencias iniciales anualmente a una tasa obtenida ponderando la interacción de los distintos mecanismos sobre dichas variables y evaluándolas según los distintos periodos. Previamente, se han establecido los siguientes factores de estrés y sus interacciones según los escenarios planteados:

- Mayor influencia negativa por los ciclos parciales conforme mayor es el número de ciclos de funcionamiento dentro del mismo año.
- Mayor influencia negativa por las tasas de carga – descarga y la temperatura de operación conforme mayor es la duración del almacenamiento.

Posteriormente, los siguientes mecanismos de degradación fueron identificados acordes a los escenarios de funcionamiento planteadas a partir de la tabla recopilatoria del Anexo 1:

ESCALA DE PV			50 – 500 kW		
N°	Tecnología	Factor de estrés	Mecanismo degradación	Variable afectada	Bibliografía
16	LIB	Tasas de carga – descarga	Descomposición estructural de los electrodos	Eficiencia	[88], [89]
19	LIB	Ciclos parciales	Crecimiento electroquímico de SEI	Capacidad	[120]
20	LIB	Ciclos parciales	Oxidación de metales del cátodo	Capacidad	[121]
21	LIB	Ciclos parciales	<i>Lithium plating</i> termodinámico	Eficiencia	[102]
22	LIB	Temperatura operación	Crecimiento químico de SEI	Eficiencia	[122]
23	LIB	Temperatura operación	<i>Lithium plating</i> cinético	Capacidad	[101]
35	PEMEC	Tasas de carga – descarga	Oxidación del ánodo del PEMEC	Capacidad	[158]
39	PEMEC	Tasas de carga – descarga	Contaminación MEA por impurezas catiónicas del agua	Eficiencia	[167]
43	PEMEC	Ciclos parciales	Incremento de la resistencia del ánodo en PEMEC	Capacidad	[158]
47	PEMFC	Temperatura operación	Envejecimiento térmico de PEM	Eficiencia	[200]

Tabla 22. Mecanismos de degradación considerados en el análisis. [EP]

Finalmente, asignando valores por frecuencia de intervención en cada escenario se han obtenido las siguientes tasas de reducción de eficiencias y capacidades.

PERIODO	I		II		III	
ESS	LIB	P2P	LIB	P2P	LIB	P2P
Eficiencia (% pérdida/año)	0,05%	0,02%	0,06%	0,03%	0,10%	0,06%
Capacidad (% pérdida/año)	0,08%	0,04%	0,06%	0,03%	0,08%	0,04%

Tabla 23. Tasas de degradación obtenidas para el análisis. [EP]

De esta manera, la caída de las eficiencias de carga va a provocar que cada año el sistema consuma mayor parte del excedente respecto el consumo inicial, además de ir devolviendo cada vez menos energía almacenada a la red por la caída de las eficiencias de descarga. El excedente restante tras llenar el sistema de almacenamiento suministrado a la red y vendido a bajo precio será cada vez mayor, mientras que los ingresos por la venta de cada vez menor cantidad de energía almacenada disminuirán.

La caída de la capacidad en las baterías afecta a la energía teóricamente almacenable hallada en su diseño inicial. Por parte de los P2P, la producción total de hidrógeno se verá reducida porque el electrolizador trabaja cada vez menos horas a potencia nominal. Como ambos sistemas disponen cada año de menos energía almacenable, los beneficios netos disminuyen en mayor medida.

En tercer lugar, los parámetros que completan el modelo simplificado de evaluación económica con el paso del tiempo se aplican tanto a la opción sin almacenamiento como a las opciones con LIB y P2P:

- Pérdida de rendimiento de la planta fotovoltaica del 0,05% anualmente e incremento de la demanda energética respecto a la producción fotovoltaica del 0,07% anualmente.
- Precio por la venta directa del excedente fotovoltaico del 0,027 €/kWh fijo en el primer año y tasa de inflación del 2,8% anual, similares a los valores del informe de proyección de costes del DOE [58].
- Los costes fijos de operación y mantenimiento oscilan entre 3 – 23 €/kW·año en LFP y entre 15 – 25 €/kW·año en P2P según la duración y capacidad de almacenamiento del sistema [58].

Los valores tomados de costes operacionales para cada caso quedan resumidos en la Tabla 24:

		PERIODO		I		II		III	
ESCALA	ESS	LIB	P2P	LIB	P2P	LIB	P2P	LIB	P2P
Menor	OPEX (€/kW·año)	13	20	18	22,5	23	25		
	OPEX (€/año)	238	480	330	540	422	600		
Mayor	OPEX (€/kW·año)	3	15	8	17,5	13	20		
	OPEX (€/año)	661	3 825	1 762	4 462	2 863	5 100		

Tabla 24. Costes operacionales. [EP], [58]

La expresión utilizada para conocer el nivel de ingresos con los años queda descrita a partir del Valor Actual Neto (VAN), que sin tener en cuenta la amortización de los equipos adquiridos, se generaliza a continuación:

$$VAN = CI - \sum_{i=1}^{LPR} \frac{EXC_{Ri} \cdot P_{Vi} + ESS_{Di} \cdot P_{Ai} - OPEX_i}{(1+k)^i}$$

Donde:

- CI (€): costes iniciales del sistema de almacenamiento correspondiente.
- EXC_{Ri} (kWh): excedente restante tras alimentación al sistema de almacenamiento en el año i.
- P_{Vi} (€/kWh): precio por venta directa de electricidad en el año i.
- ESS_{Di} (kWh): energía almacenada en el ESS realmente vertida a red en el año i.
- P_{Ai} (€/kWh): precio por la venta de la energía almacenada en el año i.
- k: coste del capital, asumido al 3%.

A modo de resumen, se representa gráficamente el procedimiento seguido para comparar ambos sistemas de almacenamiento respecto al caso base, y finalmente, se ofrece un análisis de los resultados obtenidos

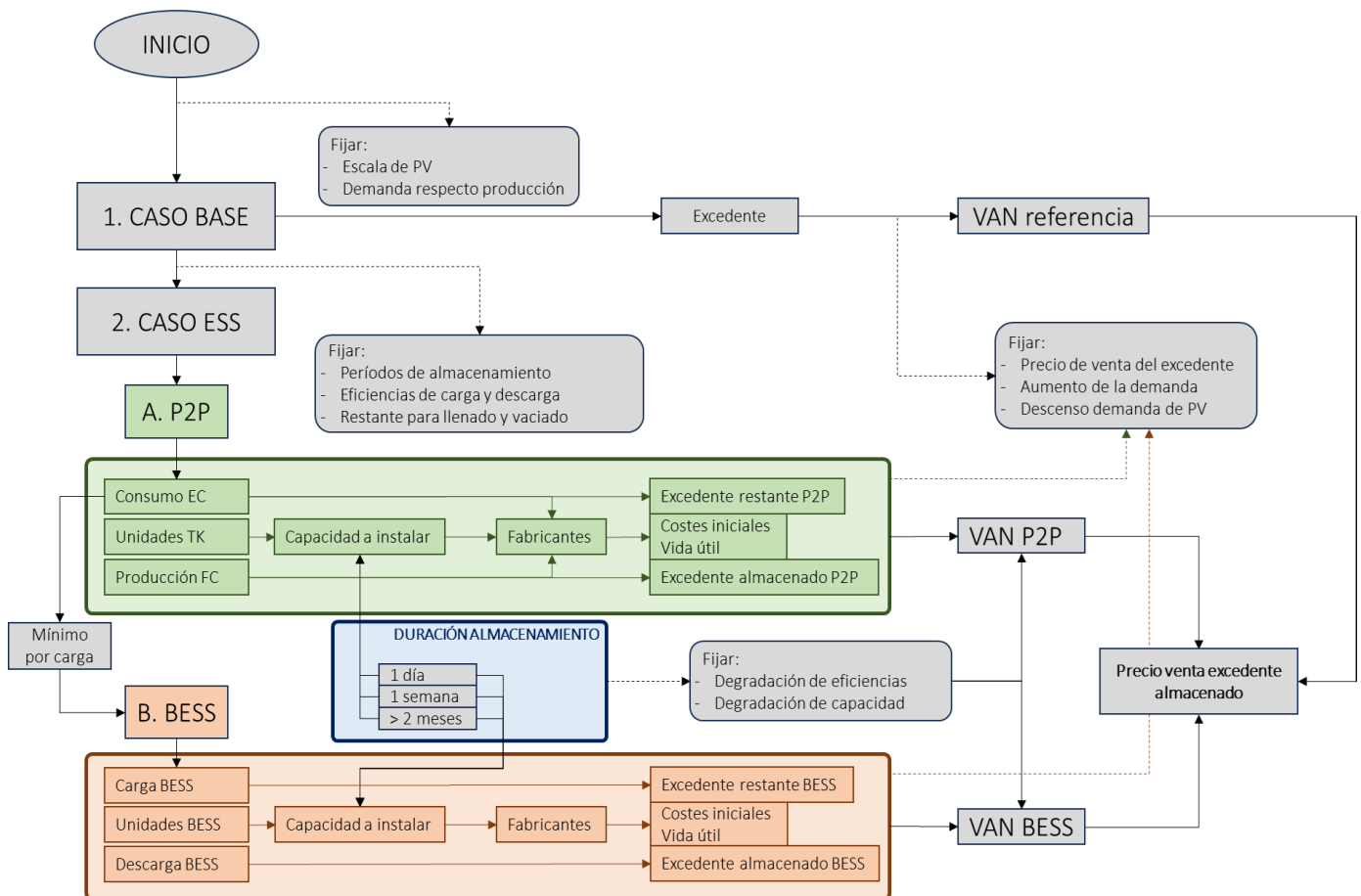


Figura 90. Procedimiento para el cálculo del VAN. [EP]

Finalmente, la Tabla 25 reúne los distintos precios requeridos para vender el excedente almacenado en las situaciones planteadas y obtener el mismo nivel de ingresos al cabo de los mismos años:

Periodo	I	II	III
Escala	50 kW		
Vida del proyecto	7 años		
Valor Actual Neto	1 368 €		
Precio de venta BESS (€/kWh)	0,40	2,01	29,43
Precio de venta P2P (€/kWh)	0,72	0,79	1,56
Escala	500 kW		
Vida del proyecto	10 años		
Valor Actual Neto	18 647 €		
Precio de venta BESS (€/kWh)	0,03	0,17	2,56
Precio de venta P2P (€/kWh)	0,31	0,35	0,98

Tabla 25. Precios por la venta del excedente almacenado. [EP]

En el Anexo 3 se encuentran los cálculos resultantes.

- El precio al que debe venderse la energía almacenada durante los períodos más breves siempre resulta más bajo en los sistemas de baterías de litio. A gran escala, resulta un precio de venta incluso menor que el fijado sin sistemas de almacenamiento, lo que resulta aún más interesante al tener en cuenta que la vida útil real en este escenario quedaba limitada por los equipos P2P, por lo que la vida útil del proyecto sería mayor y garantizaría mayores beneficios. Principalmente, se debe a que el coste del electrolizador en los sistemas P2P es demasiado alto frente a la escasa cantidad de energía devuelta a red por parte de la pila de combustible anualmente.
- Sucede lo contrario para las duraciones de almacenamiento más largas, dónde los altos precios de venta requeridos por parte de los sistemas de baterías son consecuencia de los altos costes iniciales por el sobredimensionamiento. En cambio, los precios de venta necesarios en los P2P no resultan tan atractivos en comparación con el caso base, debido a que la tecnología PEM no es competitiva hoy en día como método de almacenamiento hasta que sus costes iniciales se vean reducidos lo suficiente.
- En los períodos con duraciones de hasta 5 días existe alta competitividad entre las baterías de litio y los P2P. Los sistemas de hidrógeno son viables frente a los de baterías a pequeña escala, debido a que el coste por unidades de almacenamiento impacta más en las baterías, mientras que se invierte la situación a mayor escala con un modelo de baterías de mayor capacidad nominal más competitivo en cuanto a costes específicos.

7 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el análisis beneficio – coste, revelan que los sistemas de almacenamiento de hidrógeno son más adecuados en aplicaciones que requieran grandes capacidades para satisfacer elevadas demandas energéticas. Principalmente, se debe a la escasa densidad energética de las baterías comparada a las pilas de combustible. Como se ha podido comprobar, el sobredimensionamiento de los sistemas de almacenamiento estudiados impacta significativamente en los costes iniciales de las baterías.

Sin embargo, la viabilidad de los sistemas de almacenamiento de baterías, como la tecnología de ion litio analizada en profundidad, supera a la del hidrógeno cuando el usuario requiera menos autonomía en su sistema energético, pudiendo llegar a ser menos competitiva que el hidrógeno en cuanto a costes si la relación entre la duración y el tamaño del almacenamiento es demasiado grande. Generalmente, la eficiencia y vida útil de los sistemas de baterías son las características más diferenciables respecto a los sistemas de almacenamiento de hidrógeno.

Como afirman los numerosos autores consultados a lo largo del proyecto, la vida útil de los sistemas de almacenamiento se ve afectada por las condiciones intermitentes que proporciona la instalación de generación de energía renovable, en este caso fotovoltaica. Analizando las distintas maneras en la que los factores de estrés alteran el rendimiento de los sistemas de baterías y de hidrógeno, se llegan a las siguientes conclusiones globales:

- Los sistemas de baterías de tecnología LAB y VRB son los más propensos a experimentar un mayor número de mecanismos de degradación distintos, por lo que involucran mayores costes por operación, mantenimiento y sustitución.
- Debido a la alta eficiencia de los sistemas LIB, los mecanismos que implican una reducción de su capacidad cobran mayor importancia en las investigaciones, lo que, añadido a sus materias primas con limitada disponibilidad, son las problemáticas principales a la que se enfrenta esta tecnología.
- Los componentes afectados por degradación en los sistemas P2P, como los catalizadores de platino y el material polimérico de la membrana, suponen las barreras principales para una competencia completa con las baterías, concretamente, con las de litio en aplicaciones con breves duraciones de almacenamiento.

El desarrollo de técnicas de almacenamiento de energía debe seguir creciendo, sobre todo en las tecnologías de electrolizadores y pilas de combustible más prometedoras que a su vez albergan más lagunas a nivel experimental, es decir, las membranas de intercambio protónico que operan a baja temperatura. De esta forma, la correcta elección de las distintas opciones de almacenamiento es crucial para garantizar un suministro estable y el equilibrio entre la oferta y la demanda tomando especial importancia en las instalaciones de energía renovable con frecuentes fluctuaciones a lo largo del día, como la solar fotovoltaica.

Finalmente, se mencionan los siguientes aspectos como elementos facilitadores para futuras investigaciones en el campo del almacenamiento de las energías renovable:

- ✓ La rápida evolución de las tecnologías con el tiempo implica que las propiedades ofrecidas y los recursos necesarios estén sujetos a un continuo cambio. En esta línea, las baterías deben afrontar el factor de escala que dificulta la competitividad en sus costes y los sistemas de hidrógeno la vida útil de sus componentes que perjudica la fiabilidad del servicio.
- ✓ Los escasos datos experimentales para analizar algunos de los mecanismos de degradación con exactitud. Esto implica el desarrollo de nuevas metodologías para estandarizar las condiciones con las que se realizan los experimentos, como es el caso de los sistemas PEM, y adaptar las antiguas pruebas de degradación aceleradas ya existentes a condiciones dinámicas de operación, como es el caso de las baterías.
- ✓ La mejora en los modelos de predicción en cuanto al desempeño de los activos de almacenamiento acoplados a instalaciones fotovoltaicas es clave para que el fabricante pueda aportar información lo más cercana posible a la realidad y fomentar el despliegue de su tecnología.

8 ANEXOS

Índice:

Anexo.1. Recopilación aspectos de degradación en BESS y P2P

Anexo.2. Hojas de especificaciones de equipos seleccionados

- Depósitos de almacenamiento

- LAPESA

- Fabricantes pequeña escala

- PEMEC

- PEMFC

- LFP

- NMC

- Fabricantes Gran escala

- PEMEC

- PEMFC

- LFP1

- LFP2

Anexo. 3. Resultados del análisis beneficio – coste

- Pequeña escala

- Caso Base

- Caso BESS

- Caso P2P

- Gran escala

- Caso Base

- Caso BESS

- Caso P2P

ANEXO 1. RECOPIACIÓN DE ASPECTOS DE DEGRADACIÓN EN BESS Y P2P

N°	Tecnología	Factor de PV	Factor de estrés	Categoría degradación	Mecanismo degradación	Variable afectada			Bibliografía
						Eficiencia	Capacidad	Vida útil	
1	LAB	Nivel irradiancia	Tasa de carga	1. Envejecimiento electrodos	Ablandamiento masa activa (softening)	✓	✗	✗	[107]
2	LAB	Nivel irradiancia	Tasa de carga	4. Reacciones no deseadas	Gasificación del electrolito	✗	✗	✓	[100]
3	LAB	Nivel irradiancia y tamaño PV	Tasa de carga	1. Envejecimiento electrodos	Corrosión de electrodos	✓	✗	✓	[85]
4	LAB	Nivel irradiancia y tamaño PV	Tasa de descarga	1. Envejecimiento electrodos	Corrosión del electrodo positivo	✓	✗	✗	[85]
5	LAB	Perfil de descarga	Tasa de descarga	3. Disipación carga transferida	Sulfatación en electrodos	✗	✓	✗	[93]
6	LAB	Nivel irradiancia	Tiempo cargas completas	3. Disipación carga transferida	Aceleración de la sulfatación	✗	✓	✗	[108], [109]
7	LAB	Nivel irradiancia	Tiempo cargas completas	3. Disipación carga transferida	Estratificación del electrolito	✓	✗	✓	[99]
8	LAB	Nivel irradiancia	Tiempo cargas completas	1. Envejecimiento electrodos	Corrosión de electrodos	✓	✗	✗	[110]
9	LAB	Perfiles de carga e irradiancia	Ciclos parciales	2. Transferencia de masa catalizador	Sulfatación	✓	✗	✓	[94]
10	LAB	Nivel irradiancia y tamaño PV	Ciclos parciales	3. Disipación carga transferida	Estratificación del electrolito	✓	✗	✗	[86]
11	LAB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	T operación	4. Reacciones no deseadas	Pérdida de agua por gasificación	✓	✗	✓	[100]
12	LAB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	T operación	1. Envejecimiento electrodos	Corrosión de electrodos	✓	✗	✓	[111]
13	LAB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	T operación	3. Disipación carga transferida	Congelación del electrolito	✗	✗	✓	[112]
14	LIB	Perfil de carga	Tasa de carga/descarga	3. Disipación carga transferida	Formación adicional de SEI	✗	✓	✗	[116]
15	LIB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	Tasa de carga/descarga	2. Transferencia de masa catalizador	Pérdida de material activo en el ánodo	✗	✗	✓	[95]
16	LIB	Perfiles de carga e irradiancia	Tasa de carga/descarga	1. Envejecimiento electrodos	Descomposición estructural de electrodos	✓	✗	✓	[88], [89]
17	LIB	Perfiles de carga e irradiancia	Tiempo cargas completas	4. Reacciones no deseadas	Crecimiento químico de SEI	✗	✓	✗	[96]
18	LIB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	Tiempo cargas completas	2. Transferencia de masa catalizador	Aumento de la resistencia interna	✗	✓	✓	[96]
19	LIB	Frecuente carga-descarga	Ciclos parciales	3. Disipación carga transferida	Crecimiento electroquímico de SEI	✗	✓	✗	[120]
20	LIB	Frecuente carga-descarga	Ciclos parciales	1. Envejecimiento electrodos	Oxidación de metales del cátodo	✗	✓	✗	[121]
21	LIB	Frecuente carga-descarga	Ciclos parciales	3. Disipación carga transferida	Lithium plating termodinámico	✓	✗	✗	[102]
22	LIB	T _{AMB}	T operación	3. Disipación carga transferida	Crecimiento térmico de SEI	✓	✓	✗	[122]
23	LIB	Perfiles de carga e irradiancia	T operación	3. Disipación carga transferida	Lithium plating cinético	✓	✓	✓	[101]

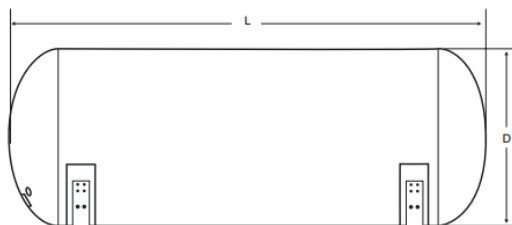
Tabla 26(a). Mecanismos de degradación según factores de estrés y efecto sobre variables de rendimiento. [EP]

N°	Tecnología	Factor de PV	Factor de estrés	Categoría degradación	Mecanismo degradación	Variable afectada			Bibliografía
						Eficiencia	Capacidad	Vida útil	
24	VRB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	Tasa de carga/descarga	1. Envejecimiento electrodos	Corrosión del electrodo en ambientes ácidos	✓	✗	✓	[90]
25	VRB	Perfil de carga	Tasa de carga/descarga	1. Envejecimiento electrodos	Defectos en las placas bipolares	✓	✗	✓	[125]
26	VRB	Perfil de carga	Tasa de carga/descarga	3. Disipación carga transferida	Desbalance del electrolito	✗	✗	✓	[126]
27	VRB	Perfil de carga	Tiempo cargas completas	3. Disipación carga transferida	Pérdida de estabilidad en la membrana	✗	✗	✗	[105]
28	VRB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	Tiempo cargas completas	1. Envejecimiento electrodos	Envejecimiento químico de electrodos y BPP	✗	✗	✓	[92]
29	VRB	Frecuente carga-descarga	Ciclos parciales	1. Envejecimiento electrodos	Oxidación de PB por corriente derivación	✓	✗	✗	[91]
30	VRB	Frecuente carga-descarga	Ciclos parciales	3. Disipación carga transferida	Cruzamiento de iones V por membrana	✓	✗	✗	[103]
31	VRB	Frecuente carga-descarga	Ciclos parciales	3. Disipación carga transferida	Transferencia de agua a la membrana	✓	✗	✗	[127]
32	VRB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	T operación	2. Transferencia de masa catalizador	Desprendimiento de material de electrodos	✗	✗	✓	[90]
33	VRB	T _{AMB}	T operación	3. Disipación carga transferida	Variación de viscosidad de electrolito	✓	✗	✗	[128]
34	VRB	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	T operación	3. Disipación carga transferida	Precipitación del electrolito	✗	✓	✓	[98]
35	PEMEC	Perfil de carga	Tasa de carga/descarga	1. Envejecimiento electrodos	Oxidación del ánodo de PEMEC	✗	✓	✗	[158]
36	PEMFC	Perfil de descarga	Tasa de carga/descarga	1. Envejecimiento electrodos	Corrosión del cátodo PEMFC	✓	✗	✓	[180]
37	PEMEC	Perfil de carga	Tasa de carga/descarga	2. Transferencia de masa catalizador	Secado de la membrana PEMEC	✓	✗	✓	[181]
38	PEMFC	Perfil de descarga	Tasa de carga/descarga	3. Disipación carga transferida	Estrategia de gestión G-L PEMFC	✓	✗	✓	[153]
39	PEMFC	Perfil de carga	Tasa de carga/descarga	3. Disipación carga transferida	Contaminación MEA por impurezas catiónicas del agua	✓	✗	✗	[167]
40	PEMFC	T _{AMB} y perfiles carga-descarga	Tiempo cargas completas	2. Transferencia de masa catalizador	Pérdida de superficie anódica activa PEMEC	✓	✗	✗	[186]
41	PEMFC	T _{AMB}	Tiempo cargas completas	3. Disipación carga transferida	Envejecimiento calendárico de MEA	✓	✗	✗	[189], [190]
42	PEMFC	Perfil de carga	Tiempo cargas completas	4. Reacciones no deseadas	Mezclas explosivas H ₂ - O ₂ PEMEC	✗	✗	✓	[187]
43	PEMFC	Perfil de carga	Ciclos parciales	2. Transferencia de masa catalizador	Incremento de la resistencia del ánodo PEMEC	✗	✓	✗	[158]
44	PEMFC	Nivel irradiancia	Ciclos parciales	3. Disipación carga transferida	Degradación de la membrana PEM	✗	✗	✓	[191]
45	PEMFC	Perfil de carga	Ciclos parciales	2. Transferencia de masa catalizador	Influencia del tipo de acople	✗	✗	✓	[144]
46	PEMFC	T _{AMB}	T operación	3. Disipación carga transferida	Envejecimiento térmico de PEM	✗	✗	✓	[196]
47	PEMFC	T _{AMB}	T operación	4. Reacciones no deseadas	Envejecimiento térmico de PEM	✓	✗	✗	[200]
48	PEMFC	Frecuente carga-descarga	P operación	4. Reacciones no deseadas	Cruce de gases por la membrana	✓	✗	✓	[201]
49	PEMFC	Frecuente carga-descarga	P operación	4. Reacciones no deseadas	Cruce de gases por la membrana	✓	✗	✗	[203]

Tabla 26(b). Mecanismos de degradación según factores de estrés y efecto sobre variables de rendimiento. [EP]

ANEXO 2. HOJAS DE ESPECIFICACIONES

- Depósitos de almacenamiento [209]



MODELOS Y CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES

MODELOS HORIZONTALES	LH 10H	LH 25H	LH 50H	LH 100H	LH 145H	LH 200H
Volumen nominal (m ³)	10	25	50	100	145	200
Diámetro exterior D (mm)	1.500	2.200	2.450	3.000	3.000	3.500
Longitud total L (mm)	5.950	7.350	11.550	15.350	21.850	22.300
Peso en vacío (Ton)	3,5	8,9	18,2	34,7	48,3	66,8
Peso contenido de H ₂ (kg) ¹	36	90	180	360	522	720

MODELOS VERTICALES	LH 10V	LH 25V	LH 50V	LH 100V	LH 145V	LH 200V
Volumen nominal (m ³)	10	25	50	100	145	200
Diámetro exterior D (mm)	1.500	2.200	2.450	3.000	3.000	3.500
Altura total L (mm)	6.300	7.850	12.000	15.850	22.350	22.800
Peso en vacío (Ton)	3,7	10,1	19,2	36	49,6	69
Peso contenido de H ₂ (kg) ¹	36	90	180	360	522	720

(1) Peso del gas a 40 bar y 0°C.

lapesa

lapesa.com



Lapesa Grupo Empresarial, S.L.

Pol. Industrial Malpica, Calle A, Parc. 1-A
50016 - ZARAGOZA - ESPAÑA
Tel. 0034 976465180 / Fax 0034 976574393
e-mail: lapesa@lapesa.es • www.lapesa.com



- Fabricantes pequeña escala

▪ Electrolizador [210]

Especificaciones técnicas	20 kW PEM Water Electrolysis System	
Modelo stack	LBE-P12C, 12 celdas x 2ea	
Tamaño (L x W x H)	1800 x 550 x 2200 mm	
Consumo de potencia	< 20 kW	
Producción de H ₂ gas límite	4000 L/h	
Producción de O ₂ gas límite	2000 L/h	
Presión	0 – 5 bar	
Temperatura	10 – 60 °C	
Pureza del H ₂ gas	99,97 – 99,99 %	
Pureza del O ₂ gas	99%	
Voltaje de entrada	380 VAC	
Calidad agua suministrada	Desionizada o destilada	
Resistencia agua suministrada	16 – 18 MΩ	
Catalizadores	Pt / IrO ₂	
Vida útil cíclica	20 000h	



- Pila de combustible [212]

Physical Data:

Specification for standard stack sizes

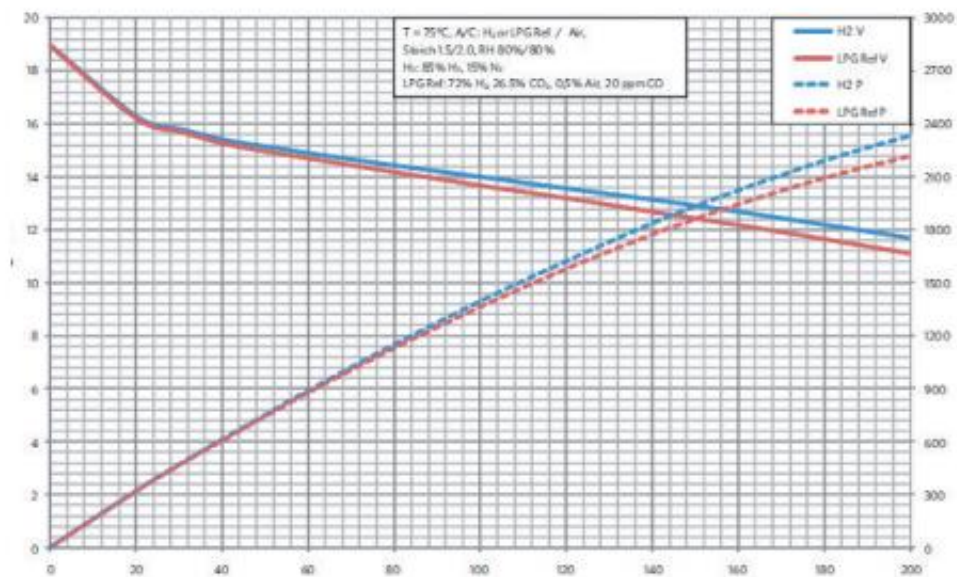
	1	2.0	3.0	4.0	5.0
Max power (kW)	1	2.0	3.0	4.0	5.0
Cell Count	10	20	30	40	50
Dimensions (mm)	191x149x240	191x187x240	191x226x240	191x265x240	191x303x240
Weight (kg)	7.9	11.3	14.8	18.2	21.7

*PowerCells S1 stack power and size can be modified for specific needs

All models

Maximum current output	200 A
$\Delta p_{\text{cathode}}$ @ nominal power	Non-condensing at inlet
Δp_{anode} @ nominal power	< 1.2 Bar (g)
(H ₂ , stoich 1.5, 15% inert)	
Maximum operating temperature	85 °C
Humidity	Non-condensing at inlet
Gas pressure	< 1.5 bar(abs)
Coolant Pressure	Gas pressure + 0.1 Bar
Ambient temperature	2 - 70 °C

Unit Cell Data



▪ LFP [214]

Technical data	
System type	AC-coupled battery energy storage system (BESS) in IP 11 control cabinets for indoor installation
Operating mode	Grid-connected operation (GCO), Grid-forming operation (GFO)
Applications	Setpoint setting, self-consumption optimization
Communication standards	Modbus TCP/IP, cloud connection* ¹
Application areas	Peak Shaving, Self-consumption optimization, Pre-charge storage electromobility, Control via external EMS, Emergency power systems
Electrotechnical data	
Energy content per rack, nominal	154 kWh
Energy content per rack, usable	138.6 kWh (90 % DoD)
Voltage, nominal	400 V AC (3L, N, PE), 50 Hz
Grid type* ²	TN-S, TN-C-S and TT
Power, nominal	Individual design in 25kVA steps
Current, nominal	per WR 37 A
Initial short-circuit AC current I _{sc} " (GCO)	per WR 45.6 A
Max. short circuit current (GFO)	300 % of P _{nom}
Overload capacity (GFO)* ³	150 % up to 275 kVA 125 % from 300 kVA
Asymmetrical load (GFO)	25 % of P _{nom}
Battery data	
Cell type	Lithium-ion (LFP), prismatic, 100 Ah
Cell arrangement per rack	2P240S
Voltage, nominal	768 V DC
Design data	
Optimal ambient temperature	+15 °C to +30 °C
Installation height	Max. 2000 m NN* ⁴
Weight switch cabinets	AC control cabinet: ~400 Kg, DC control cabinet: ~250 Kg, AC/DC control cabinet: 250-650 Kg (depending on power).
Weight battery cabinet (rack)	1848,5 kg
Dimensions control cabinet (HxWxD)	2310 mm x 2000 mm (2600mm* ⁵) x 800 mm (200mm distance to wall required)
Dimensions battery cabinet (HxWxD)	1860 mm x 1000 mm x 938 mm
Connection cross section	1 x 5 x 50 mm ² - 2 x 5 x 240 mm ²
Performance	
Expected cycles to 70% SoH* ⁶ :	> 5000 (@90 % DoD), > 6500 (@70 % DoD), > 8000 (@50 % DoD)
Design Life	15 years
Performance Guarantee	10 years or 4000 cycles on the battery* ⁷
Norms & Standards	
EU Directives	2014/53/EU (RED), 2014/30/EU (EMC), 2014/35/EU (LVD), 2006/66/EG (BAT Directive)
Norms & Standards	EN 61000-6-2, EN 61000-6-4, EN 62040-2, EN 61439-1, EN 61439-2, EN 62109-1, EN 62619, UN 38.3, VDE-AR-N 4105, VDE-AR-N 4110, EN 50549-1, TOR Erzeuger Typ A, UNE 217002:2020, UNE 206007-1:2013, UNE 206006:2011

*¹ Internet access is to be provided by the customer

*² Other net shapes on request

*³ for dynamic load/generator connection < 1min at nominal voltage 230 V AC and maximum 150 kVA per battery cabinet (rack)

*⁴ Higher installation sites on request

*⁵ For power >200 kVA

*⁶ Theoretical value at EOL: up to 70 % SoH, 10 years operating time; operating parameters: 23 °C

*⁷ Depending on which occurs first

■ NMC [215]

General data			
System type	AC-coupled battery energy storage system (BESS) in air-conditioned IP55 outdoor control cabinet		
Scalability	Up to 4 INTILION scaleblocs connected in parallel (retrofitable) *1		
Operating mode	Grid-connected operation (GCO), grid-forming operation (GFO) *2		
Applications	Setpoint specification, self-consumption optimisation, load peak shaving		
Communication standards	Modbus TCP/IP, cloud connection via LTE		
Compatible EMS	Smart1, Solar-Log Base, Wago Application Customer Substation, Meteocontrol, others on request		
Application areas	Peak shaving, self-consumption optimisation, pre-charge storage electromobility, control via external EMS, emergency power systems		
Electrotechnical data			
Energy content, nominal	73,1 kWh		
Energy content, usable	65.6 kWh (90 % DoD)		
Voltage, nominal	400 V AC (3L, N, PE), 50 Hz		
Grid type *3	TN-S, TN-C-S, TT		
Power, nominal	25 kVA	50 kVA	73 kVA
Current, nominal	37 A	74 A	106 A
Initial short-circuit alternating current I _k ⁴ (GCO)	45.6 A	91.2 A	136.8 A
Max. short circuit current (GFO)	300 % of P _{nom}		
Overload capacity (GFO) *4	150 %	150 %	125 %
Asymmetrical load (GFO)	25 % of P _{nom}		
Minimum pre-fuse protection	63 A	100 A	125 A
Lightning protection class	Class 1 & 2		
Battery data			
Cell type	Lithium-ion (NMC), prismatic, 100 Ah		
Cell arrangement in the system	198S1P		
Voltage, nominal	729 V DC		
Design data			
Ambient temperature	-30 °C to +55 °C		
Installation height	Max. 2000 m NN (higher installation sites on request)		
Weight (approx.)	935 kg	965 kg	998 kg
Dimensions (H x W x D)	2125 mm x 1674 mm x 1026 mm		
Max. connection cross section	5 x 50 mm ²		
Noise emission	< 35 dB(A) _(1m) with optional sound insulation hood		
Performance			
Expected cycles to 70% SoH *5	>8000 (@90 % DoD), >9000 (@70 % DoD), >10000 (@50 % DoD)		
Intended service life	15 years		
Performance guarantee	10 years or 5000 cycles on the battery		
Norms & standards			
EU Directives	2014/53/EU (RED), 2014/30/EU (EMC), 2014/35/EU (LVD), 2006/66/EC (BAT Directive)		
Norms & standards	EN 61000-6-2, EN 61000-6-4, EN 62040-2, EN 61439-1, EN 61439-2, EN 62109-1, EN 62619, UN 38.3, VDE-AR-E 2510-50 6.2.6, VDE-AR-N 4105, VDE-AR-N 4110, EN 50549-1, TOR producer type A, UNE 217002:2020, UNE 206007-1:2013, UNE 206006:2011		

*1 Parallel connection of five or more INTILION | scaleblocs as well as retrofits on request

*2 Only 1 BESS can be operated in grid-forming operating mode

*3 Other grid types on request

*4 For dynamic load/generator connection < 1 min at nominal voltage 230 V AC

*5 Theoretical value at EOL: up to 70% SoH, 10 years' operating life; operating parameters: 0.5 C, 23 °C, 90 % DoD

- Fabricantes Gran escala

- Electrolizador [211]

C Series

Proton Exchange Membrane (PEM) Hydrogen Generation Systems



MODEL	C10	C20	C30
Description	On-site hydrogen generator in two integrated, automated, site-ready enclosures Dual-mode operation (Selectable): <ul style="list-style-type: none"> • Load following mode automatically adjusts output 0 to 100% to match demand • Tank filling mode operates with power-conservation mode during standby Full differential pressure, H ₂ over O ₂		
Electrolyte	Proton Exchange Membrane (PEM) – caustic-free		
HYDROGEN PRODUCTION			
Nominal Production Rate Nm ³ /h @ 0°C, 1 bar SCF/h @ 70°F, 1 atm kg/24 h	10 Nm ³ /h 380 SCF/h 21.6 kg/24 h	20 Nm ³ /h 760 SCF/h 43.3 kg/24 h	30 Nm ³ /h 1,140 SCF/h 65.0 kg/24 h
Delivery Pressure – Nominal	30 barg (435 psig)		
Power Consumption by System per Volume of H ₂ Gas Produced ¹	6.2 kWh/Nm ³ (16.3 kWh/100 ft ³)	6.0 kWh/Nm ³ (15.8 kWh/100 ft ³)	5.8 kWh/Nm ³ (15.2 kWh/100 ft ³)
Power Consumed per Mass of H ₂ Gas Produced ¹	68.9 kWh/kg	66.7 kWh/kg	64.5 kWh/kg
Purity (Concentration of Impurities)	ISO 14687-1 Type 1 grade C ISO 14687-2 Type 1 grade D 99.9998% [H ₂ O < 2 ppm, -72°C (-98°F) Dew Point, N ₂ < 2 ppm, O ₂ < 1 ppm, all others undetectable]		
Turndown Range	0 to 100% net product delivery (automatic)		
Upgradeability	Field upgradeable to a maximum of 30 Nm ³ /h (1,140 SCF/h)		N/A
DI WATER REQUIREMENTS			
Consumption Rate at Maximum Production	9 L/h (2.4 gal/h)	17.9 L/h (4.7 gal/h)	26.9 L/h (7.1 gal/h)
Temperature	5 to 40°C (41 to 104°F)		
Pressure	1.0 to 4.1 barg (10 to 60 psig)		
Input Water Quality	Required: ASTM Type II Deionized Water, < 1 µS/cm (> 1 MΩ-cm) Preferred: ASTM Type I Deionized Water, < 0.1 µS/cm (> 10 MΩ-cm)		
HEAT LOAD AND COOLANT REQUIREMENTS			
Coolant ²	Liquid cooled; non-freezing, non-fouling; 5 to 35°C (41 to 95°F)		
Maximum Heat Load (Cooling Requirement)	32 kW (109,189 BTU/h) (9.1 tons refrigeration)	64 kW (218,377 BTU/h) (18.2 tons refrigeration)	96 kW (327,566 BTU/h) (27.3 tons refrigeration)
Coolant Flowrate	Up to 92 L/min (24.3 gal/min)	Up to 144 L/min (38 gal/min)	Up to 200 L/min (52.8 gal/min)
Pressure Drop (at Full Flow)	Up to ~1.1 barg (~14.5 psig)		
Maximum Pressure	4.1 barg (60 psig) continuous		
ELECTRICAL SPECIFICATIONS			
Maximum Power Required within Expected System Life	85 kVA	160 kVA	236 kVA
Electrical Requirements	380,400,415 VAC, three phase, 50 Hz (+/- 10% from nominal voltage) 480 VAC, three phase, 60 Hz (+/- 10% from nominal voltage)		

MODEL	C10	C20	C30	
INTERFACE CONNECTIONS – CONSULT MECHANICAL INTERFACE DIAGRAM DRAWING PD-9900-0039 FOR DETAILS				
H ₂ Product Port	3/8" compression tube fitting, SS			
H ₂ Vent Port	1" compression tube fitting, SS			
O ₂ Vent Port	1" compression tube fitting, SS			
DI Water Port	1/2" FNPT, SS			
Coolant Supply and Return Ports	Electrolyzer Enclosure: 1/2" MNPT, brass (Cell Stack); 1/2" FNPT, brass (Hydrogen Dryer) Power Supply Enclosure: 1/2" MNPT, brass (Power Supply Cooling)			
Drain Port	1/2" FNPT, brass			
Electrical	Electrical terminals at fused disconnect inside power supply enclosure			
Communications	Modbus TCP/IP, 24 VDC dry contacts			
CONTROL SYSTEMS				
Standard Features	<ul style="list-style-type: none"> Fully automated, push button start/stop Automatic fault detection and system depressurization E-stop 		<ul style="list-style-type: none"> Remote start/stop On-board H₂ leak detection Remote communications 	
Remote Alarm	Form C relay, 5 A, 250 V, 150 W Maximum rated switching			
Remote Shutdown	Safety circuit trip			
PHYSICAL CHARACTERISTICS				
Dimensions W x D x H	Product	Electrolyzer Enclosure: 252 cm x 116 cm x 201 cm (99" x 46" x 79") Power Supply Enclosure: 169 cm x 103 cm x 201 cm (67" x 41" x 79")		
	Est. Shipping	Electrolyzer Enclosure: 269 cm x 122 cm x 225 cm (106" x 48" x 89") Power Supply Enclosure: 269 cm x 122 cm x 225 cm (106" x 48" x 89")		
Weight	Product	2,734 kg (6,026 lbs)	2,924 kg (6,446 lbs)	3,076 kg (6,781 lbs)
	Est. Shipping	2,876 kg (6,340 lbs)	3,089 kg (6,810 lbs)	3,241 kg (7,145 lbs)
IP Rating	Overall unit rating of IP56			
ENVIRONMENTAL CONSIDERATIONS – DO NOT FREEZE				
Standard Siting Location	Indoor/sheltered; level ±1°, 0 to 100% RH non-condensing, non-hazardous/non-classified environment			
Storage/Transport Temperature	5 to 60°C (41 to 140°F)			
Ambient Temperature Range	5 to 40°C (41 to 104°F)			
Altitude Range – Sea Level	2,000 m (6,562 ft)			
Room Ventilation	Proper ventilation must be provided from a non-hazardous area, at a rate consistent with the cabinet ventilation rate listed below			
SAFETY AND REGULATORY CONFORMITY				
Maximum On-board H ₂ Inventory at Full Production	0.13 Nm ³ 4.9 SCF 0.011 kg	0.17 Nm ³ 6.4 SCF 0.015 kg	0.18 Nm ³ 7 SCF 0.016 kg	
Cabinet Ventilation with Environment	Vent fan draws fresh air up to 8.5 Nm ³ /min (300 ft ³ /min)			
Noise dB(A) at 1 Meter	< 75			
Conformity	cTUVus (UL and CSA equivalent), CE (PED, Mach. Dir., EMC), ISO22734-1			
OPTIONS				
<ul style="list-style-type: none"> Factory matched RO/DI water system Factory matched cooler/chiller Dew point monitoring 	<ul style="list-style-type: none"> Low ambient temperature package (-10°C to 40°C) 	<ul style="list-style-type: none"> High ambient temperature package (5°C to 50°C) 	<ul style="list-style-type: none"> Equipment orientation Current command 	



Specifications are subject to change. Please contact Nel Hydrogen for solutions to best fit your needs.

¹ Dependent on configuration and operating conditions.
² Consult Nel Hydrogen Applications Engineering Department for specific requirements and cooling water temperatures other than 35°C.

www.nelhydrogen.com | +1.203.949.8697 | info@nelhydrogen.com

MADE IN USA

© 2021 Nel ASA. All Rights Reserved. Nel and the Nel logo are trademarks of Nel ASA.



PD-0600-0068 Rev H

▪ Pila de combustible [213]

System Specifications	VL-45	VL-60
Output Power, System	0~45kW@20°C, 101.3kPa	0~60kW@20°C, 101.3kPa
Output Voltage, System	250~450VDC or 450~700VDC	250~450VDC or 450~700VDC
Number of Cells	230 pcs	310 pcs
Dimensions, Fuel Cell Module	475*430*216mm	608*430*216mm
Volume Power Density, Fuel Cell	2.8kW/L	2.84kW/L
Weight Power Density, Fuel Cell	1.50kW/kg	1.50kW/kg
Efficiency, Fuel Cell Module	47%	47%
Hot Startup Time	<30s @ Normal Temperature	<30s @ Normal Temperature
Cold Startup Time	<20min @ <-10°C	<20min @ <-10°C
Hydrogen Consumption at Rated Power	≤3.5kg/hour	≤4.7kg/hour
Air Consumption at Rated Power	≤234kg/hour	≤312kg/hour
Hydrogen Requirements	99.95% dry H ₂ (CO<0.1ppm)	99.95% dry H ₂ (CO<0.1ppm)
Hydrogen Inlet Pressure	8-11bar	8-11bar
Oxygen Supply Requirements	Filtered Air Intake	Filtered Air Intake
Oxygen Inlet Pressure	0-100kPa	0-100kPa
Relative Humidity	0-100% Non-Condensing	0-100% Non-Condensing
Operating Temperature (°C)	-30 ~ 45°C	-30 ~ 45°C
Storage Temperature (°C)	-40 ~ 65°C	-40 ~ 65°C
Operating Altitude (m)	0~1600m	0~1600m



▪ LFP₁ [216]

Model	GRES-75-50	GRES-150-100	GRES-225-150	GRES-300-200
AC parameters (grid connected)				
Rated output power (kW)	50	100	150	200
Max output power (kW)	55	110	165	220
Rated grid voltage (V)	3W+N+PE, 380			
Grid voltage range	±15%			
Rated grid frequency (Hz)	50/60			
Grid frequency range (Hz)	±2			
Current waveform distortion rate	<3%(Rated voltage)			
DC component	<0.5%In			
Power factor	>0.99(Rated voltage)			
Power factor adjustable range	1(lead) ~ 1(lag)			
Overload capacity	105% Long term			
AC parameters (off grid)				
Rated output power (kW)	50	100	150	200
Max output power (kW)	55	110	165	220
Rated grid voltage (V)	3W+N+PE, 380			
Current waveform distortion rate	<3%(Linear Load)			
Rated frequency(Hz)	50/60			
Overload capacity	105% Long term			
Battery				
Battery type	Lithium iron phosphate			
Energy of each module(kWh)	5.12			
Module qty	15	30	45	60
Total power (kWh)	76.8	153.6	230.4	307.2
Running Time (h)	1.5(Optional by Changing module qty)			
Cyclelife	25°C 0.5C/0.5C 100%DOD EOL80% ≥4000 cycles			
System efficiency				
Max efficiency	95%			
Protection				
DC switch	YES			
AC switch	YES			
Grid monitoring	YES			
Surge protection	DC /AC 2nd level			
Basic Parameters				
Dimension(W*D*H)(mm)	1680*1500*1700	1680*2270*1700	1680*3050*1700	1680*3830*1700
Weight (kg)	1395	2470	3545	4620
Isolated transformer	NO			
On/off grid switching	STS			
Protection	Outdoor IP54			
Working temperature	-20 ~ 55°C (>45°C derating)			
Relative humidity	0 ~ 95% (no condensing)			
Cooling	Intelligent air cooling (intelligent heating optional)			
Max working altitude(m)	4000(>2000 derating)			
Display	Touch screen			
Communication	RS485、 CAN、 LAN			
Communication Protocol	Modbus-RTU, Modbus-TCP, CAN2.0B			
Certification	IEC62477-1/EN61000/IEC62619/IEC62620/UN38.3			

▪ LFP₂ [217]

Essential details

Place of Origin:	Jiangsu, China	Brand Name:	Oloid
Model Number:	custom	Product name:	Utility Energy Storage Container
Capacity:	2000kWh/3440kWh	Cycle life:	>6000 cycles
BMS:	Built-in BMS Protection	Application:	Energy Storage/Vehicle/UPS/Telecom
Warranty:	3 Years	Application:	Containerized Energy Storage
Battery Type:	LFP, LiFePo4	Keyword:	ESS Container Lifepo4 Battery System

DC SIDE			
System	Module	Rack	Bank
Rated capacity	280Ah	280Ah	6720Ah
Rated operating voltage	64V	512V	512V
Voltage range	56~72V	448~576V	448~576V
Rated charging & Discharging current	140A	140A	3360A
Rated energy	17.92kWh	143.36kWh	3440kWh
AC SIDE			
Power	2400kVA		
Input voltage	480V		
Input frequency	60Hz		
Power factor	0.99		
Output voltage	480V		
Output frequency	60Hz		
SYSTEM PARAMETERS			
BESS Container Dimensions (W*D*H)	12192*2438*2896mm		
UPS Container Dimensions (W*D*H)	12192*2438*2896mm		
BESS Container Weight	42t		
UPS Container Weight	20t		
Ingress Rating	IP54 / NEMA3R		
Operating Temperature	-30~60°C		
Operating Humidity	0~95%, Relative humidity		
Altitude	≤2000m		
BMS Communication	CAN / RS485 / Ethernet		
UPS Communication Protocol	Modbus RTU, Modbus TCP/IP		
COMPLIANCE AND STANDARDS			
UPS Container	CSA SPE-1000, IEC 62040-2 (category C3), ISO 9001: 2008, ISO14001: 2004		
BESS Container	IEC62619, UN38.3, UL1973, UL9540, UL9540A		

ANEXO 3. RESULTADOS ANÁLISIS BENEFICIO – COSTE

- Casos a pequeña escala

N°	Año	Producción PV (kWh)	Demanda (kWh)		Excedente disponible (kWh)			Precio de venta (€/kWh)	Ingresos por venta (€)	VAN acumulado (€)
			Menor	Mayor	Carga	Descarga	Total			
0	2022	-	-	-	-	-	-	0	0	
1	2023	82 446	65 957	91 607	16 489	9 161	7 329	0,030	220	213
2	2024	82 389	65 990	91 653	16 399	9 264	7 134	0,031	220	421
3	2025	82 331	66 023	91 699	16 308	9 368	6 940	0,032	220	622
4	2026	82 273	66 056	91 744	16 217	9 471	6 746	0,033	220	818
5	2027	82 216	66 089	91 790	16 127	9 575	6 552	0,034	220	1 007
6	2028	82 158	66 122	91 836	16 036	9 678	6 358	0,034	219	1 190
7	2029	82 101	66 155	91 882	15 945	9 782	6 164	0,035	218	1 368

Tabla 27(a). Caso Base a pequeña escala. [EP]

N°	Año	Precio de venta (€/kWh)			Limite llenado (kWh)	Sobrecarga (kWh)			Limite vaciado (kWh)	Sobredescarga (kWh)			Suministrado total (kWh)			Excedente a BESS (kWh)		
		I	II	III		I	II	III		I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2023	0,398	2,009	29,427	9 894	6 075	6 075	6 075	3 664	5 199	5 199	5 199	876	876	876	81 571	81 571	81 571
2	2024	0,409	2,065	30,251	9 839	6 036	6 035	6 031	3 706	5 256	5 255	5 254	780	780	777	81 608	81 609	81 611
3	2025	0,420	2,123	31,098	9 785	5 997	5 995	5 987	3 747	5 312	5 312	5 308	685	684	679	81 646	81 647	81 652
4	2026	0,432	2,183	31,969	9 730	5 958	5 955	5 943	3 788	5 369	5 368	5 363	589	588	581	81 684	81 685	81 693
5	2027	0,444	2,244	32,864	9 676	5 919	5 916	5 899	3 830	5 425	5 423	5 417	494	492	483	81 722	81 724	81 733
6	2028	0,457	2,307	33,784	9 622	5 880	5 876	5 856	3 871	5 481	5 479	5 471	399	397	385	81 759	81 762	81 773
7	2029	0,469	2,371	34,730	9 567	5 841	5 836	5 812	3 913	5 537	5 535	5 525	304	301	287	81 797	81 799	81 813

N°	Año	Almacenamiento teórico (kWh)			Almacenamiento real (kWh)			Excedente restante (kWh)			Aporte BESS (kWh)			Ingresos totales (€)			VAN acumulado (€)		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-140 862	-704 311	-10 282 937
1	2023	56 210	56 210	56 210	59 168	59 168	59 168	22 402	22 402	22 402	51 994	51 994	51 994	21 347	105 133	1 530 726	-120 368	-602 561	-8 797 204
2	2024	56 168	56 176	56 168	59 157	59 170	59 185	22 452	22 439	22 427	51 926	51 929	51 900	21 918	107 943	1 570 751	-99 933	-501 125	-7 317 019
3	2025	56 126	56 143	56 126	59 145	59 172	59 201	22 501	22 475	22 451	51 857	51 865	51 807	22 505	110 829	1 611 820	-79 556	-400 002	-5 842 360
4	2026	56 084	56 109	56 084	59 133	59 174	59 218	22 551	22 511	22 475	51 789	51 800	51 713	23 107	113 792	1 653 962	-59 237	-299 192	-4 373 211
5	2027	56 042	56 075	56 042	59 122	59 176	59 234	22 600	22 547	22 499	51 721	51 735	51 620	23 725	116 834	1 697 203	-38 977	-198 695	-2 909 553
6	2028	56 000	56 042	56 000	59 110	59 178	59 251	22 649	22 584	22 522	51 653	51 670	51 527	24 360	119 958	1 741 573	-18 775	-98 508	-1 451 366
7	2029	55 958	56 008	55 958	59 099	59 180	59 268	22 698	22 619	22 545	51 584	51 606	51 433	25 012	123 165	1 787 101	1 368	1 368	1 368

Tabla 27(b). Caso BESS a pequeña escala. [EP]

N°	Año	Precio de venta (€/kWh)			Limite llenado (kWh)	Sobrecarga (kWh)			Limite vaciado (kWh)	Sobredescarga (kWh)			Sumistrado total (kWh)			Excedente a P2P (kWh)		
		I	II	III		I	II	III		I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2023	0,737	0,790	1,555	9 894	4 424	4 424	4 424	3 664	1 832	1 832	1 832	2 592	2 592	2 592	79 854	79 854	79 854
2	2024	0,758	0,812	1,599	9 839	4 397	4 395	4 391	3 706	1 851	1 848	1 844	2 547	2 547	2 547	79 842	79 842	79 842
3	2025	0,779	0,835	1,644	9 785	4 371	4 367	4 358	3 747	1 869	1 865	1 856	2 502	2 502	2 502	79 829	79 829	79 829
4	2026	0,801	0,859	1,690	9 730	4 344	4 338	4 325	3 788	1 887	1 881	1 867	2 457	2 457	2 458	79 816	79 816	79 815
5	2027	0,823	0,883	1,737	9 676	4 318	4 309	4 292	3 830	1 906	1 897	1 878	2 412	2 413	2 414	79 803	79 803	79 802
6	2028	0,846	0,907	1,786	9 622	4 292	4 281	4 259	3 871	1 924	1 912	1 889	2 368	2 369	2 370	79 790	79 790	79 788
7	2029	0,870	0,933	1,836	9 567	4 265	4 252	4 227	3 913	1 942	1 928	1 900	2 323	2 324	2 327	79 778	79 776	79 774

N°	Año	Consumo EC (kWh)			Producción EC (kg)			Excedente restante (kWh)			Aporte P2P (kWh)			Ingresos totales (€)			VAN acumulado (€)		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-81 265	-86 827	-172 122
1	2023	65 433	65 433	65 433	997,8	997,8	997,8	14 422	14 422	14 422	16 624	16 624	16 624	12 686	13 570	26 288	-69 414	-74 176	-147 183
2	2024	65 431	65 446	65 467	997,8	998,0	998,3	14 411	14 396	14 375	16 619	16 617	16 613	13 036	13 944	27 004	-57 579	-61 542	-122 294
3	2025	65 429	65 456	65 501	997,7	998,1	998,8	14 400	14 373	14 328	16 613	16 610	16 601	13 397	14 328	27 740	-45 758	-48 924	-97 458
4	2026	65 427	65 466	65 535	997,7	998,3	999,3	14 389	14 350	14 281	16 608	16 602	16 590	13 767	14 722	28 496	-33 953	-36 324	-72 673
5	2027	65 425	65 475	65 569	997,6	998,4	999,8	14 379	14 327	14 233	16 602	16 595	16 579	14 147	15 126	29 272	-22 163	-23 742	-47 940
6	2028	65 423	65 485	65 603	997,6	998,6	1000,4	14 368	14 304	14 185	16 596	16 587	16 567	14 538	15 542	30 070	-10 390	-11 178	-23 260
7	2029	65 421	65 495	65 637	997,6	998,7	1000,9	14 357	14 281	14 137	16 591	16 580	16 556	14 940	15 970	30 889	1 368	1 368	1 368

Tabla 27(c). Caso P2P a pequeña escala. [EP]

- Casos a gran escala

N°	Año	Producción PV (kWh)	Demanda (kWh)		Excedente disponible (kWh)			Precio de venta (€/kWh)	Ingresos por venta (€)	VAN acumulado (€)
			Menor	Mayor	Carga	Descarga	Total			
0	2022	-	-	-	-	-	-	0	0	
1	2023	824 462	659 570	916 069	164 892	91 607	73 286	0,030	2 199	2 135
2	2024	823 885	659 900	916 527	163 986	92 642	71 343	0,031	2 200	4 208
3	2025	823 309	660 230	916 986	163 079	93 677	69 402	0,032	2 200	6 222
4	2026	822 732	660 560	917 444	162 172	94 712	67 461	0,033	2 199	8 175
5	2027	822 156	660 890	917 903	161 266	95 747	65 520	0,034	2 195	10 069
6	2028	821 581	661 221	918 362	160 360	96 781	63 579	0,034	2 190	11 903
7	2029	821 006	661 551	918 821	159 455	97 815	61 639	0,035	2 182	13 677
8	2030	820 431	661 882	919 280	158 549	98 849	59 700	0,036	2 173	15 393
9	2031	819 857	662 213	919 740	157 644	99 883	57 761	0,037	2 161	17 049
10	2032	819 283	662 544	920 200	156 739	100 917	55 822	0,038	2 147	18 647

Tabla 28(a). Caso Base a gran escala. [EP]

N°	Año	Precio de venta (€/kWh)			Limite llenado (kWh)	Sobrecarga (kWh)			Limite vaciado (kWh)	Sobredescarga (kWh)			Sumistrado total (kWh)			Excedente a BESS (kWh)		
		I	II	III		I	II	III		I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2023	0,032	0,172	2,564	98 935	60 750	60 750	60 750	36 643	51 993	51 993	51 993	8 757	8 757	8 757	81 5706	81 5706	81 5706
2	2024	0,033	0,177	2,636	98 391	60 358	60 350	60 309	37 057	52 558	52 555	52 538	7 801	7 796	7 771	81 6085	81 6090	81 6114
3	2025	0,034	0,182	2,709	97 847	59 968	59 951	59 870	37 471	53 122	53 115	53 082	6 846	6 836	6 787	81 6463	81 6473	81 6521
4	2026	0,035	0,187	2,785	97 303	59 578	59 553	59 431	37 885	53 686	53 676	53 625	5 892	5 878	5 806	81 6840	81 6855	81 6926
5	2027	0,036	0,192	2,863	96 760	59 188	59 156	58 994	38 299	54 248	54 235	54 167	4 940	4 921	4 827	81 7217	81 7235	81 7330
6	2028	0,037	0,198	2,943	96 216	58 799	58 759	58 558	38 712	54 811	54 794	54 708	3 989	3 966	3 850	81 7592	81 7615	81 7731
7	2029	0,038	0,203	3,026	95 673	58 411	58 363	58 122	39 126	55 372	55 352	55 248	3 039	3 012	2 875	81 7967	81 7994	81 8131
8	2030	0,039	0,209	3,111	95 129	58 024	57 968	57 688	39 540	55 933	55 909	55 786	2 091	2 059	1 902	81 8340	81 8372	81 8529
9	2031	0,040	0,215	3,198	94 586	57 637	57 574	57 255	39 953	56 494	56 465	56 323	1 144	1 108	932	81 8713	81 8748	81 8925
10	2032	0,041	0,221	3,287	94 043	57 251	57 180	56 823	40 367	57 053	57 021	56 859	198	159	0	81 9085	81 9124	81 9319

N°	Año	Almacenamiento teórico (kWh)			Almacenamiento real (kWh)			Excedente restante (kWh)			Aporte BESS (kWh)			Ingresos totales (€)			VAN acumulado (€)		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-204 000	-1 020 000	-14 892 000
1	2023	657 000	657 000	657 000	691 579	691 579	691 579	124 127	124 127	124 127	607 725	607 725	607 725	23 179	108 455	1 561 794	-18 1496	-914 704	-13 375 695
2	2024	656 507	656 606	656 507	691 442	691 601	691 770	124 642	124 489	124 344	606 925	606 966	606 629	23 818	111 369	1 602 643	-15 9045	-809 728	-11 865 050
3	2025	656 015	656 212	656 015	691 306	691 623	691 962	125 157	124 850	124 559	606 125	606 208	605 535	24 474	114 361	1 644 558	-13 6648	-705 072	-10 360 047
4	2026	655 523	655 818	655 523	691 170	691 645	692 155	125 670	125 209	124 771	605 326	605 451	604 441	25 148	117 433	1 687 567	-11 4304	-600 734	-88 60 665
5	2027	655 031	655 425	655 031	691 034	691 668	692 349	126 182	125 567	124 981	604 528	604 695	603 349	25 841	120 587	1 731 700	-92 013	-496 715	-73 66 886
6	2028	654 540	655 031	654 540	690 898	691 691	692 543	126 694	125 924	125 188	603 731	603 939	602 259	26 553	123 826	1 776 984	-69 775	-393 012	-58 78 689
7	2029	654 049	654 638	654 049	690 763	691 714	692 738	127 204	126 280	125 392	602 935	603 184	601 169	27 284	127 152	1 823 451	-47 591	-289 626	-43 96 057
8	2030	653 559	654 246	653 559	690 628	691 738	692 935	127 712	126 634	125 594	602 140	602 429	600 081	28 036	130 568	1 871 130	-25 459	-186 554	-29 18 969
9	2031	653 068	653 853	653 068	690 493	691 762	693 131	128 220	126 987	125 794	601 345	601 676	598 994	28 808	134 075	1 920 054	-3 380	-83 797	-14 47 408
10	2032	652 579	653 461	652 579	690 358	691 786	693 329	128 727	127 338	125 990	600 552	600 922	597 909	29 602	137 676	1 970 255	18 647	18 647	18 647

Tabla 28(b). Caso BESS a gran escala. [EP]

N°	Año	Precio de venta (€/kWh)			Limite llenado (kWh)	Sobrecarga (kWh)			Limite vaciado (kWh)	Sobredescarga (kWh)			Sumistrado total (kWh)			Excedente a P2P (kWh)			
		I	II	III		I	II	III		I	II	III	I	II	III	I	II	III	
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2023	0,323	0,356	0,935	98 935	44 239	44 239	44 239	36 643	13 644	13 644	13 644	30 596	30 596	30 596	793 867	793 867	793 867	
2	2024	0,333	0,366	0,961	98 391	43 974	43 952	43 908	37 057	13 773	13 747	13 697	30 202	30 205	30 211	793 684	793 681	793 674	
3	2025	0,342	0,376	0,988	97 847	43 709	43 666	43 578	37 471	13 901	13 850	13 748	29 808	29 816	29 830	793 500	793 493	793 478	
4	2026	0,351	0,386	1,016	97 303	43 445	43 379	43 249	37 885	14 029	13 951	13 796	29 416	29 428	29 453	793 317	793 304	793 280	
5	2027	0,361	0,397	1,044	96 760	43 180	43 094	42 920	38 299	14 156	14 052	13 842	29 024	29 042	29 078	793 132	793 114	793 078	
6	2028	0,371	0,408	1,073	96 216	42 916	42 808	42 593	38 712	14 283	14 150	13 885	28 634	28 658	28 708	792 947	792 923	792 873	
7	2029	0,382	0,420	1,103	95 673	42 652	42 524	42 266	39 126	14 409	14 248	13 926	28 244	28 276	28 340	792 762	792 730	792 665	
8	2030	0,392	0,432	1,134	95 129	42 389	42 240	41 940	39 540	14 534	14 345	13 964	27 855	27 895	27 977	792 576	792 536	792 454	
9	2031	0,403	0,444	1,166	94 586	42 126	41 956	41 616	39 953	14 659	14 440	13 999	27 467	27 516	27 616	792 390	792 341	792 240	
10	2032	0,415	0,456	1,199	94 043	41 863	41 673	41 292	40 367	14 783	14 534	14 032	27 080	27 139	27 260	792 203	792 144	792 023	

N°	Año	Consumo EC (kWh)			Producción EC (kg)			Excedente restante (kWh)			Aporte P2P (kWh)			Ingresos totales (€)			VAN acumulado (€)		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	2022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-563 865	-618 681	-16 10 846
1	2023	700 787	700 787	700 787	11 419	11 419	11 419	93 080	93 080	93 080	178 830	178 830	178 830	60 638	66 398	169 957	-504 993	-554 217	-14 45 840
2	2024	700 768	700 925	701 152	11 418	11 421	11 424	92 916	92 755	92 522	178 768	178 751	178 695	62 310	68 218	174 568	-446 260	-489 915	-12 81 293
3	2025	700 749	701 035	701 519	11 418	11 422	11 430	92 752	92 459	91 960	178 705	178 664	178 559	64 028	70 086	179 303	-387 665	-425 776	-11 17 205
4	2026	700 730	701 144	701 886	11 417	11 424	11 436	92 587	92 160	91 394	178 642	178 577	178 423	65 793	72 005	184 167	-329 209	-361 801	-953 575
5	2027	700 710	701 253	702 253	11 417	11 426	11 442	92 422	91 861	90 825	178 579	178 490	178 286	67 607	73 977	189 163	-270 890	-297 988	-790 401
6	2028	700 691	701 363	702 621	11 417	11 428	11 448	92 256	91 560	90 252	178 517	178 402	178 150	69 471	76 002	194 293	-212 709	-234 337	-627 684
7	2029	700 672	701 473	702 990	11 416	11 429	11 454	92 090	91 258	89 676	178 454	178 315	178 014	71 387	78 083	199 563	-154 665	-170 849	-465 421
8	2030	700 653	701 582	703 359	11 416	11 431	11 460	91 923	90 954	89 096	178 391	178 228	177 877	73 355	80 220	204 974	-96 758	-107 522	-303 612
9	2031	700 634	701 692	703 728	11 416	11 433	11 466	91 756	90 649	88 512	178 329	178 141	177 741	75 377	82 416	210 533	-38 987	-44 357	-142 257
10	2032	700 615	701 802	704 098	11 415	11 435	11 472	91 588	90 342	87 925	178 266	178 054	177 604	77 455	84 672	216 241	18 647	18 647	18 647

Tabla 28(c). Caso P2P a gran escala. [EP]

9 BIBLIOGRAFÍA

- [1] «A Clean Planet for all A European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy,» EUR-Lex, 2018. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52018DC0773>.
- [2] «The European Green Deal,» EUR-Lex, 2019. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52019DC0640&qid=1661576650785>.
- [3] Jefatura del Estado, «Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética.», Agencia Estatal BOE, 2021. [En línea]. Available: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2021-8447>.
- [4] «DIRECTIVA (UE) 2018/2001 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables,» EUR-Lex, 2018. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001&qid=1661577207935>.
- [5] «DIRECTIVA DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO por la que se modifican la Directiva (UE) 2018/2001,» EUR-Lex, 2021. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:52021PC0557&from=DE>.
- [6] «REGLAMENTO (UE) 2021/1119 por el que se establece el marco para lograr la neutralidad climática y se modifican los Reglamentos (CE) n.o 401/2009 y (UE) 2018/1999 («Legislación europea sobre el clima»),» EUR-Lex, 2021. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:32021R1119>.
- [7] ««Objetivo 55»: cumplimiento del objetivo climático de la UE para 2030 en el camino hacia la neutralidad climática,» EUR-Lex, 2021. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52021DC0550>.
- [8] «Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability,» IPCC, 2022. [En línea]. Available: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/downloads/report/IPCC_AR6_WGII_FullReport.pdf.
- [9] P. Bocquillon, T. Maltby, «The more the merrier? Assessing the impact of enlargement on EU performance in energy and climate change policies,» Taylor Francis, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1080/21599165.2017.1279605>.
- [10] «Poland 2022 Energy Policy Review,» IEA, 2022. [En línea]. Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/b9ea5a7d-3e41-4318-a69e-f7d456ebb118/Poland2022.pdf>.
- [11] A. Fekete, «Phasing out of nuclear - Phasing out of risk? Spatial assessment of social vulnerability and exposure to nuclear power plants in Germany,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.pdisas.2022.100242>.
- [12] «Un conjunto de medidas de actuación y apoyo para hacer frente al aumento de los precios de la energía,» EUR-Lex, 2021. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52021DC0660&qid=1661578995863>.
- [13] «EU Natural Gas,» Trading Economics, 14 01 2023. [En línea]. Available: <https://tradingeconomics.com/commodity/eu-natural-gas>.
- [14] «Precio de la casación del mercado diario,» OMIE, 14 01 2023. [En línea]. Available: <https://www.omie.es/es/market-results/interannual/daily-market/daily-prices?scope=interannual&system=1>.
- [15] Jefatura del Estado, «Real Decreto-ley 14/2022, de 1 de agosto, de medidas de sostenibilidad económica en el ámbito del transporte, en materia de becas y ayudas al estudio, así como de medidas de ahorro, eficiencia energética y de reducción de la dependencia energética del gas,» Agencia Estatal BOE, 2022. [En línea]. Available: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2022-12925>.
- [16] «Plan REPowerEU,» EUR-Lex, 2022. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2022%3A230%3AFIN>.
- [17] J. Zhang, I. Roumeliotis, A. Zolotas, «Sustainable Aviation Electrification: A Comprehensive Review of Electric Propulsion System Architectures, Energy Management, and Control,» MDPI, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/su14105880>.
- [18] J. Koskela, S. Penttinen, T. Vesterinen, H. Holttinen, J. Konttinen, P. Järventausta, J. Kiviluoma, P. Aalto, K. Talus, «Chapter 5 - The role of energy storage and backup solutions for management of a system with a high amount of variable renewable power,» Science Direct, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822143-3.00001-9>.
- [19] A. Arsalis, P. Papanastasiou, E. Georghiou, «A comparative review of lithium-ion battery and regenerative hydrogen fuel cell technologies for integration with photovoltaic applications,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.04.075>.

- [20] Q. Chen, Z. Kuang, X. Liu, T. Zhang, «Transforming a solar-rich county to an electricity producer: Solutions to the mismatch between demand and generation,» *Science Direct*, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130418>.
- [21] «World Energy Outlook,» IEA, 2021. [En línea]. Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/4ed140c1-c3f3-4fd9-acae-789a4e14a23c/WorldEnergyOutlook2021.pdf>.
- [22] «Energy Storage System,» *Science Direct*, 2017. [En línea]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/energy-storage-system>.
- [23] «Energy Storage Installations by Year,» DOE, 2023. [En línea]. Available: <https://sandia.gov/ess-ssl/gesdb/public/statistics.html>.
- [24] «IRENASTAT Online Data Query Tool,» IRENA, 24 05 2023. [En línea]. Available: https://pxweb.irena.org/pxweb/es/IRENASTAT/IRENASTAT__Power%20Capacity%20and%20Generation/.
- [25] «Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030,» MITECO, 2020. [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/pniec.aspx>.
- [26] «Una estrategia del hidrógeno para una Europa climáticamente neutra,» EUR-Lex, 2020. [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A52020DC0301>.
- [27] J. Mitali, S. Dhinakaran, A.A. Mohamad, «Energy storage systems: a review,» *Science Direct*, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enss.2022.07.002>.
- [28] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, «Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation,» *Science Direct*, 2015. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081>.
- [29] Michael Sterner, Ingo Stadler, *Handbook of Energy Storage*, Springer, 2019.
- [30] M. Guney, Y. Tepe, «Classification and assessment of energy storage systems,» *Science Direct*, 2017. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>.
- [31] A. Lampasi, S. Tenconi, G. Taddia, F. Gherdovich, L. Rinaldi, «A new generation of power supplies for pulsed loads,» *Science Direct*, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.066>.
- [32] Q. Dou, H. Park, «Perspective on High-Energy Carbon-Based Supercapacitors,» Wiley, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/eem2.12102>.
- [33] W. He, M. King, X. Luo, M. Dooner, D. Li, J. Wang, «Technologies and economics of electric energy storages in power systems: Review and perspective,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.adapen.2021.100060>.
- [34] «Superconducting Magnetic Energy Storage,» EERA, 2019. [En línea]. Available: https://www.eera-energystorage.eu/component/attachments/?task=download&id=566:EERA_JPES_SP5_Factsheet_final.
- [35] A. Kumar, J.V. Jeyan, A. Agarwal, «Electromagnetic Analysis on 2.5MJ High Temperature Superconducting Magnetic Energy Storage (SMES) Coil to be used in Uninterruptible Power Applications,» *Science Direct*, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.228>.
- [36] «ESTRATEGIA DE ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO,» MITECO, 2021. [En línea]. Available: https://www.miteco.gob.es/es/prensa/estrategiaalmacenamiento_tcm30-522655.pdf.
- [37] A. Soler, M. Yugo, «Role of e-fuels in the European transport system. Literature review,» ConcaWE, 2020. [En línea]. Available: https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/Rpt_19-14.pdf.
- [38] «From idea to reality: Launching your green hydrogen project,» RAMBOLL, 2023. [En línea]. Available: <https://www.ramboll.com/net-zero-explorers/launching-your-green-hydrogen-projects>.
- [39] M. J. Palys, P. Daoutidis, «Power-to-X: A review and perspective,» *Science Direct*, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107948>.
- [40] M. P. Jones, T. Krexner, A. Bismarck, «Repurposing Fischer-Tropsch and natural gas as bridging technologies for the energy revolution,» *Science Direct*, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115882>.
- [41] N. McIlwaine, A. Foley, D. Morrow, D. Kez, C. Zhang, X. Lu, R. J. Best, «A state-of-the-art techno-economic review of distributed and embedded energy storage for energy systems,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120461>.
- [42] D. Solyali, B. Safaei, O. Zargar, G. Aytac, «A comprehensive state-of-the-art review of electrochemical battery storage systems for power grids,» Wiley, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/er.8451>.

- [43] L. Liu, Q. Zhang, Z. Zhai, C. Yue, X. Ma, «State-of-the-art on thermal energy storage technologies in data center,» Science Direct, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110345>.
- [44] V. Martin, N. Chiu, «Industrial Applications of Thermal Energy Storage Systems,» Wiley, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/9781119239390.ch32>.
- [45] «Aquifer Thermal Energy Storage,» WAGENINGEN, [En línea]. Available: <https://www.wur.nl/en/show/aquifer-thermal-energy-storage.htm>.
- [46] A. Solé, I. Martorell, L. F. Cabeza, «State of the art on gas-solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications,» Universitat de Lleida, 2015. [En línea]. Available: <https://repositori.udl.cat/server/api/core/bitstreams/d2f46039-8318-4234-af1e-f549cbb3b3bd/content>.
- [47] M. Aneke, M. Wang, «Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review,» Science Direct, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097>.
- [48] A. Rimpel, K. Krueger, Z. Wang, X. Li, A. Palazzolo, J. Kavosi, M. Naraghi, T. Creasy, B. Anvari, E. Severson, E. Broerman, «Chapter 4 - Mechanical energy storage,» Science Direct, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819892-6.00004-6>.
- [49] O. Krishan, S. Suhag, «An updated review of energy storage systems: Classification and applications in distributed generation power systems incorporating renewable energy resources,» Wiley, 2018. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/er.4285>.
- [50] P. Krawczyk, Ł. Szabłowski, S. Karellas, E. Kakaras, K. Badyda, «Comparative thermodynamic analysis of compressed air and liquid air energy storage systems,» Science Direct, 2018. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.078>.
- [51] M. Daoud, A. Abdel-Khalik, A. Elserogi, S. Ahmed, A. Massoud, «Flywheel Energy Storage Systems,» Wiley, 2015. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces184>.
- [52] A. Kebede, T. Kalogiannis, J. Mierlo, M. Berecibar, «A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112213>.
- [53] H. Chen, T. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, «Progress in electrical energy storage system: A critical review,» Science Direct, 2009. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>.
- [54] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, «A comparative review of electrical energy storage systems for better sustainability,» Journal of Power Technologies, 2017. [En línea]. Available: <https://papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/view/1096>.
- [55] «Energy Storage Technology and Cost Characterization Report,» Hydrowires DOE, 2019. [En línea]. Available: <https://energystorage.pnnl.gov/pdf/PNNL-28866.pdf>.
- [56] A. Evans, V. Strezov, T. J. Evans, «Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration,» Science Direct, 2012. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.048>.
- [57] D.O. Akinyele, R.K. Rayudu, «Review of energy storage technologies for sustainable power networks,» Science Direct, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2014.07.004>.
- [58] «2022 Grid Energy Storage Technology Cost and Performance Assessment,» DOE, 2022. [En línea]. Available: <https://www.energy.gov/eere/analysis/2022-grid-energy-storage-technology-cost-and-performance-assessment>.
- [59] O. Schmidt, «Projecting the Future Levelized Cost of Electricity Storage Technologies,» Joule, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.12.008>.
- [60] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, Y. Zeraouli, «Energy storage: Applications and challenges,» Science Direct, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.015>.
- [61] U. Datta, A. Kalam, J. Shi, «A review of key functionalities of battery energy storage system in renewable energy integrated power systems,» Wiley, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/est2.224>.
- [62] C. Zhang, Y. Wei, P. F. Cao, M. C. Lin, «Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system,» Science Direct, 2018. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.030>.
- [63] A. Khalid; A. Stevenson; A. I. Sarwat, «Overview of Technical Specifications for Grid-Connected Microgrid Battery Energy Storage Systems,» IEEE, 2020. [En línea]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9632586>.
- [64] M.M. Samy, A. Emam, E. Tag-Eldin, S. Barakat, «Exploring energy storage methods for grid-connected clean power plants in case of repetitive outages,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105307>.
- [65] A. H. Romero, «7. Baterías para Almacenamiento de Energía,» ETSI, [En línea]. Available: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/70692/fichero/10+Baterias+para+Almacenamiento+de+Energ%C3%ADa.pdf>.

- [66] «Anode vs Cathode: What's the difference?», BioLogic, 2023. [En línea]. Available: <https://www.biologic.net/topics/anode-cathode-positive-and-negative-battery-basics/#:~:text=An%20anode%20is%20an%20electrode,electrons%20for%20the%20electroactive%20species>..
- [67] Y. Zhang, T. Ma, P. E. Campana, Y. Yamaguchi, Y. Dai, «A techno-economic sizing method for grid-connected household photovoltaic battery systems», Science Direct, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115106>.
- [68] P. Saini, L. Gidwani, «An investigation for battery energy storage system installation with renewable energy resources in distribution system by considering residential, commercial and industrial load models», Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103493>.
- [69] U.G.K. Mulleriyawage, W.X. Shen, «Impact of demand side management on optimal sizing of residential battery energy storage system», Science Direct, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.122>.
- [70] C. Fang, J. Li, L. Xu, M. Ouyang, J. Hu, S. Cheng, «Model-based fuel pressure regulation algorithm for a hydrogen-injected PEM fuel cell engine», Science Direct, 2015. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.043>.
- [71] J. Leadbetter, L. G. Swan, «Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity», Science Direct, 2012. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.081>.
- [72] M. T. Castro, J. D. Del Rosario, M. Chong, P. A. Chuang, J. Lee, J. D. Ocon, «Multiphysics modeling of lithium-ion, lead-acid, and vanadium redox flow batteries», Science Direct, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102982>.
- [73] A. Townsend, R. Gouws, «A Comparative Review of Lead-Acid, Lithium-Ion and Ultra-Capacitor Technologies and Their Degradation Mechanisms», MDPI, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/en15134930>.
- [74] H. Chen, Y. Xu, C. Liu, F. He, S. Hu, «Storing energy in China—an overview», Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00016-7>.
- [75] J. Andújar, F. Segura, J. Rey, F. Vivas, «Batteries and Hydrogen Storage: Technical Analysis and Commercial Revision to Select the Best Option», MDPI, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/en15176196>.
- [76] J. Delgado-Sanchez, I. Lillo-Bravo, «Influence of Degradation Processes in Lead–Acid Batteries on the Technoeconomic Analysis of Photovoltaic Systems», Energies, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/en13164075>.
- [77] N. Collath, B. Tepe, S. Englberger, A. Jossen, H. Hesse, «Aging aware operation of lithium-ion battery energy storage systems: A review», Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105634>.
- [78] P. Zhang, J. Liang, F. Zhang, «An Overview of Different Approaches for Battery Lifetime Prediction», IOPScience, 2017. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/199/1/012134>.
- [79] A. Chadly, E. Azar, M. Maalouf, A. Mayyas, «Techno-economic analysis of energy storage systems using reversible fuel cells and rechargeable batteries in green buildings», Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123466>.
- [80] J.S. Edge, S. O'Kane, R. Prosser, N. D. Kirkaldy, A. N. Patel, A. Hales, A. Ghosh, W. Ai, J. Chen, J. Yang, S. Li, Mei-Chin P, «Lithium ion battery degradation: what you need to know», Royal Society of Chemistry, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1039/D1CP00359C>.
- [81] X. Yuan, C. Song, A. Platt, N. Zhao, H. Wang, H. Li, K. Fatih, D. Jang, «A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies», Wiley, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/er.4607>.
- [82] C. S. Núñez, «Parametrización y validación teórica de un modelo de envejecimiento semiempírico para baterías de Ion-Litio LFP y NMC», UPM, 2021. [En línea]. Available: <https://oa.upm.es/68861/>.
- [83] P. Díaz, M. Egido, «Experimental analysis of battery charge regulation in photovoltaic systems», Wiley, 2003. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/pip.509>.
- [84] A. Jossen, J. Garche, D. Sauer, «Operation conditions of batteries in PV applications», Science Direct, 2004. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.12.013>.
- [85] N. Shamim, V. V. Viswanathan, E. C. Thomsen, G. Li, D. M. Reed, V. L. Sprenkle, «Valve Regulated Lead Acid Battery Evaluation under Peak Shaving and Frequency Regulation Duty Cycles», MDPI, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/en15093389>.
- [86] D. Takamatsu, T. Hirano, A. Yoneyama, T. Kimura, M. Harada, M. Teradac, T. Okoshic, «In operando visualization of electrolyte stratification dynamics in lead-acid battery using phase-contrast X-ray imaging», Royal Society of Chemistry, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1039/D0CC03592K>.
- [87] A. Imen; H. Inès; B. Kais; B. A. Faouzi, «Criticality assessment with Pareto diagram of the different solar batteries technologies»,

- IEEE, 2020. [En línea]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9364179>.
- [88] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, «Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells,» *Science Direct*, 2012. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.122>.
- [89] R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, X. Feng, «Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries,» *Scientific reports*, 2016. [En línea]. Available: <https://www.nature.com/articles/srep30248>.
- [90] H. Liu, Q. Xu, C. Yan, Y. Qiao, «Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery,» *Science Direct*, 2011. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.083>.
- [91] H. Fink, M. Remy, «Shunt currents in vanadium flow batteries: Measurement, modelling and implications for efficiency,» *Science Direct*, 2015. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.057>.
- [92] M. Park, Y. Jung, Jaechan Ryua, J. Cho, «Material selection and optimization for highly stable composite bipolar plates in vanadium redox flow batteries,» *Royal Society of Chemistry*, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1039/C4TA03542A>.
- [93] M. Huck, D. Sauer, «Modeling transient processes in lead-acid batteries in the time domain,» *Science Direct*, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101430>.
- [94] K. S. Gandhi, «Modeling of Sulfation in a Flooded Lead-Acid Battery and Prediction of its Cycle Life,» *IOPscience*, 2020. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab679b>.
- [95] D. Clerici, Francesco Mocera, Aurelio Somà, «Experimental Characterization of Lithium-Ion Cell Strain Using Laser Sensors,» *Energies*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/en14196281>.
- [96] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L.M. Rodriguez-Martinez, I. Villarreal, «Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions,» *Science Direct*, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.051>.
- [97] T. Puleston, A. Clemente, R. Costa-Castelló, M. Serra, «Modelling and Estimation of Vanadium Redox Flow Batteries: A Review,» *MDPI*, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/batteries8090121>.
- [98] H. Lee, S. Park, H. Kim, «Analysis of the Effect of MnO₂ Precipitation on the Performance of a Vanadium/Manganese Redox Flow Battery,» *IOPscience*, 2018. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0881805jes>.
- [99] Y. Guo, W. Yan, J. Hu, «Effects of Electrolyte Stratification on Performances of Flood Lead-Acid Batteries,» *IOPscience*, 2006. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2364807>.
- [100] R. Nelson, «The Basic Chemistry of Gas Recombination in Lead-Acid Batteries,» *JOM*, 2001. [En línea]. Available: <https://www.tms.org/pubs/journals/jom/0101/nelson-0101.html>.
- [101] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, «Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study,» *Science Direct*, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112>.
- [102] J. Hu, H. Guo, Y. Li, H. Wang, Z. Wang, W. Huang, L. Yang, H. Chen, Y. Lin, F. Pan, «Understanding Li-ion thermodynamic and kinetic behaviors in concentrated electrolyte for the development of aqueous lithium-ion batteries,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106413>.
- [103] Y. Chou, S. Yen, A. Arpornwihanop, B. Singh, Y. Chen, «Mathematical Model to Study Vanadium Ion Crossover in an All-Vanadium Redox Flow Battery,» *ACS*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00233>.
- [104] J. Park, J. Park, H. Ju Lee, B. Min, J. Yang, «Influence of Metal Impurities or Additives in the Electrolyte of a Vanadium Redox Flow Battery,» *IOPscience*, 2018. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0491807jes>.
- [105] X. Huang, Y. Pu, Y. Zhou, Y. Zhang, H. Zhang, «In-situ and ex-situ degradation of sulfonated polyimide membrane for vanadium redox flow battery application,» *Science Direct*, 2017. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.053>.
- [106] H. Keshan, J. Thornburg, T. Ustun, «Comparison of lead-acid and lithium ion batteries for stationary storage in off-grid energy systems,» *IEEE*, 2016. [En línea]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8278591>.
- [107] K. Das, S. Sharma, «Coulombic efficiency estimation technique for eco-routing in electric vehicles,» *AIMS Press*, 2022. [En línea]. Available: 10.3934/energy.2022019.
- [108] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva, B. Monahov, «Influence of H₂SO₄ concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the Pb/PbO₂/PbSO₄ electrode,» *Science Direct*, 2004. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.006>.

- [109] Y. Liu, P. Gao, X. Bu, G. Kuang, W. Liu, L. Lei, «Nanocrosses of lead sulphate as the negative active material of lead acid batteries,» Science Direct, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.135>.
- [110] «How to store lead acid batteries,» Battery Guy, 2019. [En línea]. Available: <https://batteryguy.com/kb/knowledge-base/how-to-store-lead-acid-batteries/>.
- [111] T. Omae, S. Osumi, K. Takahashi, M. Tsubota, «Negative corrosion of lead-antimony alloys in lead-acid batteries at high temperatures,» Science Direct, 1997. [En línea]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02478-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02478-6).
- [112] «Properties - Sulphuric Acid - Freezing Point,» Sulphuric Acid on the WebTM, 2003. [En línea]. Available: http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/Properties/properties_acid_freezingpt.htm.
- [113] S.K. Kim, K.H. Cho, J.Y. Kim, G. Byeon, «Field study on operational performance and economics of lithium-polymer and lead-acid battery systems for consumer load management,» Science Direct, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.041>.
- [114] R. Dufo-López, J. M. Lujano-Rojas, J. L. Bernal-Agustín, «Comparison of different lead-acid battery lifetime prediction models for use in simulation of stand-alone photovoltaic systems,» Science Direct, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.021>.
- [115] A. S. Jacob, R. Banerjee, P. C. Ghosh, «Trade-off between end of life of battery and reliability in a photovoltaic system,» Science Direct, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101565>.
- [116] P. M. Attia, S. Das, S. J. Harris, M. Z. Bazant, W. C. Chueh, «Electrochemical Kinetics of SEI Growth on Carbon Black: Part I. Experiments,» IOPScience, 2019. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0231904jes>.
- [117] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, M. Ouyang, «A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle,» Science Direct, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100005>.
- [118] K. Qian, Y. Li, Y. He, D. Liu, Y. Zheng, D. Luo, B. Li, F. Kanga, «Abuse tolerance behavior of layered oxide-based Li-ion battery during overcharge and over-discharge,» Royal Society of Chemistry, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1039/C6RA11288A>.
- [119] J. Gao, B. Gong, Q. Zhang, G. Wang, Y. Dai, W. Fan, «Study of the surface reaction mechanism of Li₄Ti₅O₁₂ anode for lithium-ion cells,» Springer, 2015. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1435-x>.
- [120] J. Jiang, W. Shi, J. Zheng, P. Zuo, J. Xiao, X. Chen, W. Xu, J. Zhang, «Optimized Operating Range for Large-Format LiFePO₄/Graphite Batteries,» IOPScience, 2013. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.052403jes>.
- [121] K. Takahashi, M. Saitoh, N. Asakura, T. Hibino, M. Sano, M. Fujita, K. Kifune, «Electrochemical properties of lithium manganese oxides with different surface areas for lithium ion batteries,» Science Direct, 2004. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.014>.
- [122] M. Schimpe, M. E. von Kuepach, M. Naumann, H. C. Hesse, K. Smith, A. Jossen, «Comprehensive Modeling of Temperature-Dependent Degradation Mechanisms in Lithium Iron Phosphate Batteries,» IOPScience, 2018. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1181714jes>.
- [123] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl, A. Jossen, «Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries,» IOPScience, 2016. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0411609jes>.
- [124] B. Weißhar, W. G. Bessler, «Model-based lifetime prediction of an LFP/graphite lithium-ion battery in a stationary photovoltaic battery system,» Science Direct, 2017. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.10.002>.
- [125] R. K. Gautam, A. Kumar, «A review of bipolar plate materials and flow field designs in the all-vanadium redox flow battery,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104003>.
- [126] Z. Huang, A. Mu, «Research and analysis of performance improvement of vanadium redox flow battery in microgrid: A technology review,» Wiley, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/er.6716>.
- [127] M. F. Chinannai, H. Ju, «Effects of water transport on performance behaviors of hydrogen bromine redox flow batteries,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104151>.
- [128] J. Ren, Y. Li, Z. Wang, J. Sun, Q. Yue, X. Fan, T. Zhao, «Thermal issues of vanadium redox flow batteries,» Science Direct, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123818>.
- [129] M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, A. Mousa, «Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery—A Review,» Chemistry Europe, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/cssc.201600102>.
- [130] M. Kapoor, A. Verma, «Technical benchmarking and challenges of kilowatt scale vanadium redox flow battery,» WIREs, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1002/wene.439>.

- [131] C. Choi, S. Kim, R. Kim, J. Lee, J. Heo, H. Kim, «In-situ observation of the degradation of all-vanadium redox flow batteries with dynamic hydrogen reference electrode under real operation conditions,» *Science Direct*, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.036>.
- [132] C. Bonaldo, N. Poli, «Vanadium Redox Flow Batteries: Characteristics and Economic Value,» Springer, 2022. [En línea]. Available: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-06825-6_166.
- [133] K. E. Rodby, «Bringing Redox Flow Batteries to the Grid: Techno-economic Modeling for Chemistry-Informed Design of Redox Flow Batteries,» MIT Libraries, 2022. [En línea]. Available: <https://hdl.handle.net/1721.1/145016>.
- [134] M. Gül, E. Akyüz, «Hydrogen Generation from a Small-Scale Solar Photovoltaic Thermal (PV/T) Electrolyzer System: Numerical Model and Experimental Verification,» MDPI, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3390/en13112997>.
- [135] J. M. Stansberry, J. Brouwer, «Experimental dynamic dispatch of a 60 kW proton exchange membrane electrolyzer in power-to-gas application,» *Science Direct*, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.228>.
- [136] E. Ozden, I. Tari, «PEM fuel cell degradation effects on the performance of a stand-alone solar energy system,» *Science Direct*, 2017. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.017>.
- [137] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel, «Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>.
- [138] Sofía Peláez-Peláez a, Antonio Colmenar-Santos b, Cl. Pérez-Molina, A. Rosales, E. Rosales-Asensio, «Techno-economic analysis of a heat and power combination system based on hybrid photovoltaic-fuel cell systems using hydrogen as an energy vector,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120110>.
- [139] A. Escamilla, D. Sánchez, L. García-Rodríguez, «Assessment of power-to-power renewable energy storage based on the smart integration of hydrogen and micro gas turbine technologies,» *Science Direct*, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.238>.
- [140] «Global hydrogen demand by sector in the Net Zero Scenario, 2019-2030,» IEA, 2022. [En línea]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-hydrogen-demand-by-sector-in-the-net-zero-scenario-2019-2030>.
- [141] H. Kojima, K. Nagasawa, N. Todoroki, Y. Ito, T. Matsui, R. Nakajima, «Influence of renewable energy power fluctuations on water electrolysis for green hydrogen production,» *Science Direct*, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.018>.
- [142] S. Zhang, Y. Wei, X. Guo, Z. Li, X. Song, F. Blaabjerg, «Overview of US patents for energy management of renewable energy systems with hydrogen,» *Science Direct*, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.091>.
- [143] J. P. Viteri, S. Viteri, C. Alvarez-Vasco, F. Henao, «A systematic review on green hydrogen for off-grid communities –technologies, advantages, and limitations,» *Science Direct*, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.078>.
- [144] N. Shriyan, «Modelling of PV-Electrolyzer system for optimum operation,» TUDelft, 2020. [En línea]. Available: <http://resolver.tudelft.nl/uuid:588a173d-e3a9-42ac-8d42-ae0aa7236498>.
- [145] B. C. Tashie-Lewis, S. G. Nnabuife, «Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100172>.
- [146] L. Fan, Z. Tu, S. Chan, «Recent development in design a state-of-art proton exchange membrane fuel cell from stack to system: Theory, integration and prospective,» *Science Direct*, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.212>.
- [147] A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, A.G. Olabi, «Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art. A Reference Guide,» *Science Direct*, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04009-1>.
- [148] S.A. Grigoriev, V.I. Porembskiy, S.V. Korobtsev, V.N. Fateev, F. Auprêtre, P. Millet, «High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues,» *Science Direct*, 2011. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.058>.
- [149] IREC, «Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada,» *Naturgy*, 2021. [En línea]. Available: <https://www.fundacionnaturgy.org/publicacion/hidrogeno-vector-energetico-de-una-economia-descarbonizada/>.
- [150] U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler, T. J. Schmidt, «Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development,» *IOPScience*, 2017. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1441704jes>.
- [151] R.N. Shulga, I.V. Putilova, «Multi-agent direct current systems using renewable energy sources and hydrogen fuel cells,» *Science Direct*, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.226>.
- [152] S. S. Kumar, V. Himabindu, «Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review,» *Science Direct*, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.

- [153] Y. Liu, B. Xiao, J. Zhao, L. Fan, X. Luo, Z. Tu, S. H. Chan, «Performance degradation of a proton exchange membrane fuel cell with dual ejector-based recirculation,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100114>.
- [154] A. Laconti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R. McDonald, «Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells - Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers,» *IOPscience*, 2006. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2214554/meta>.
- [155] C. Rakousky, U. Reimer, Klaus Wippermann, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten, «An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis,» *Science Direct*, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.082>.
- [156] Z. Zhang, R. Miyajima, T. Inada, D. Miyagi, M. Tsuda, «Novel energy management method for suppressing fuel cell degradation in hydrogen and electric hybrid energy storage systems compensating renewable energy fluctuations,» *Science Direct*, 2018. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.124>.
- [157] S. Touhami, M. Crouillere, J. Mainka, J. Dillet, C. Nayoze-Coyne, C. Bas, L. Dubau, A. El Kaddouri, F. Dubelley, F. Micoud, M. Chatenet, Y. Bultel, O. Lottin, «Anode defects' propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells,» *Science Direct*, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880>.
- [158] C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, S. Kuhri, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten, «Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power,» *Science Direct*, 2017. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.118>.
- [159] Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe, Y. Nishiki, S. Mitsushima, «Dependence of the Reverse Current on the Surface of Electrode Placed on a Bipolar Plate in an Alkaline Water Electrolyzer,» *J-STAGE*, 2018. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.17-00102>.
- [160] V. M. Maestre, A. Ortiz, I. Ortiz, «Challenges and prospects of renewable hydrogen-based strategies for full decarbonization of stationary power applications,» *Science Direct*, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111628>.
- [161] J. Dillet, D. Spornjak, A. Lamibrac, G. Maranzana, R. Mukundan, J. Fairweather, S. Didierjean, R. L. Borup, O. Lottin, «Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells,» *Science Direct*, 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.141>.
- [162] F. J. Vivas, A. de las Heras, F. Segura, J. M. Andújar, «Cell voltage monitoring All-in-One. A new low cost solution to perform degradation analysis on air-cooled polymer electrolyte fuel cells,» *Science Direct*, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.172>.
- [163] U. Babic, M. Tarik, T. J. Schmidt, L. Gubler, «Understanding the effects of material properties and operating conditions on component aging in polymer electrolyte water electrolyzers,» *Science Direct*, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227778>.
- [164] M. Derbeli, O. Barambones, M. Farhat, J. A. Ramos-Hernanz, L. Sbita, «Robust high order sliding mode control for performance improvement of PEM fuel cell power systems,» *Science Direct*, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.172>.
- [165] M. M. Taghiabadi, M. Zhiani, «Degradation analysis of dead-ended anode PEM fuel cell at the low and high thermal and pressure conditions,» *Science Direct*, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.040>.
- [166] X. Wang, L. Zhang, G. Li, G. Zhang, Z. Shao, B. Yi, «The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance,» *Science Direct*, 2015. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.140>.
- [167] N. Li, S. S. Araya, X. Cui, S. Knudsen Kær, «The effects of cationic impurities on the performance of proton exchange membrane water electrolyzer,» *Science Direct*, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228617>.
- [168] P. Millet, A. Ranjbari, F. de Guglielmo, S.A. Grigoriev, F. Auprêtre, «Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers,» *Science Direct*, 2012. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.017>.
- [169] S.A. Grigoriev, P. Millet, S.V. Korobtsev, V.I. Porembskiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, V.N. Fateev, «Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis,» *Science Direct*, 2009. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.047>.
- [170] Y. Morimoto, S. Yamakawa, «Chapter 9 - Computational Modeling Aspects of PEFC Durability,» *Science Direct*, 2012. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386936-4.10009-0>.
- [171] «Hyjack.tech,» Hyjack, [En línea]. Available: <https://hyjack.tech/components/fuelcell>.
- [172] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, «Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study,» *Science Direct*, 2017. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.

- [173] J. M. Thomas, P. P. Edwards, P. J. Dobson, G. P. Owen, «Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells,» Science Direct, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2020.03.087>.
- [174] B. Yang, R. Zhang, Z. Shao, C. Zhang, «The economic analysis for hydrogen production cost towards electrolyzer technologies: Current and future competitiveness,» Science Direct, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.204>.
- [175] M. Nasser, T. F. Megahed, S. Ookawara, H. Hassan, «A review of water electrolysis-based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems,» Springer, 2022. [En línea]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-022-23323-y>.
- [176] A. Grimm, W. A. de Jong, G. J. Kramer, «Renewable hydrogen production: A techno-economic comparison of photoelectrochemical cells and photovoltaic-electrolysis,» Science Direct, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.092>.
- [177] G. C. Mazumder, S. N. Shams, M. H. Rahman, S. Huque, «Development and Performance Analysis of a Low-Cost Hydrogen Generation System Using Locally Available Materials,» University of Dhaka, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.3329/dujs.v68i1.54597>.
- [178] N. K. Kuromoto, R. A. Simão, G. A. Soares, «Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages,» Science Direct, 2007. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.020>.
- [179] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, «PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements,» Science Direct, 2006. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.009>.
- [180] W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T. F. Fuller, «The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell,» Science Direct, 2009. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.008>.
- [181] A. Villagra, P. Millet, «An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities,» Science Direct, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.179>.
- [182] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides, «A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization,» Science Direct, 2008. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.037>.
- [183] G. Wei, Y. Wang, C. Huang, Q. Gao, Z. Wang, L. Xu, «The stability of MEA in SPE water electrolysis for hydrogen production,» Science Direct, 2010. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.153>.
- [184] A.S. Gago, S.A. Ansar, B. Saruhan, U. Schulz, P. Lettenmeier, N.A. Cañas, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, J. Arnold, K.A. Friedrich, «Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers,» Science Direct, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.071>.
- [185] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, «A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells,» IOPScience, 2005. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1896466>.
- [186] A. Weiß, A. Siebel, M. Bernt, T.-H. Shen, V. Tileli, H. A. Gasteiger, «Impact of Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer,» IOPScience, 2019. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0421908jes#f5>.
- [187] P. Rheinländer, J. Durst, «Transformation of the OER-Active IrOx Species under Transient Operation Conditions in PEM Water Electrolysis,» IOPScience, 2021. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/abe0d4>.
- [188] H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, J. F. Elter, «PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode,» Science Direct, 2006. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.059>.
- [189] S. Choi, D. Y. Kim, W. Y. An, S. Choi, K. Park, S. Yim, J. Park, «Assessing the degradation pattern and mechanism of membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells using open-circuit voltage hold and humidity cycle test protocols,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.12.001>.
- [190] E. Pahon, S. Jemei, J.-P. Chabriat, D. Hissel, «Impact of the temperature on calendar aging of an open cathode fuel cell stack,» Science Direct, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229436>.
- [191] K. Kumar, M. Alam, S. Verma, V. Dutta, «Effect of hysteresis band control strategy on energy efficiency and durability of solar-hydrogen storage based microgrid in partial cloudy condition,» Science Direct, 2020. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101936>.
- [192] X. Cai, R. Lin, J. Xu, Y. Lu, «Construction and analysis of photovoltaic directly coupled conditions in PEM electrolyzer,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.017>.
- [193] R. Mas, A. Berastain, A. Antoniou, L. Angeles, S. Valencia, C. Celis, «Genetic algorithms-based size optimization of directly and indirectly coupled photovoltaic-electrolyzer systems,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116213>.

- [194] O. Ulleberg, «The importance of control strategies in PV–hydrogen systems,» Science Direct, 2004. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.09.013>.
- [195] D. Ipsakis, S. Voutetakis, P. Seferlis, F. Stergiopoulos, C. Elmasides, «Power management strategies for a stand-alone power system using renewable energy sources and hydrogen storage,» Science Direct, 2009. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.051>.
- [196] F. Scheepers, M. Stähler, A. Stähler, E. Rauls, M. Müller, M. Carmo, W. Lehnert, «Temperature optimization for improving polymer electrolyte membrane-water electrolysis system efficiency,» Science Direct, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116270>.
- [197] X. Chen, Y. Fang, Q. Liu, L. He, Y. Zhao, T. Huang, Z. Wan, X. Wang, «Temperature and voltage dynamic control of PEMFC Stack using MPC method,» Science Direct, 2022. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.11.271>.
- [198] N. Zamel, X. Li, «Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells,» Science Direct, 2011. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.003>.
- [199] Y. Saygili, I. Eroglu, S. Kincal, «Model based temperature controller development for water cooled PEM fuel cell systems,» Science Direct, 2015. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.047>.
- [200] N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, «Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions,» Science Direct, 2008. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.010>.
- [201] P. Trinke, B. Bensmann, S. Reichstein, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, «Hydrogen Permeation in PEM Electrolyzer Cells Operated at Asymmetric Pressure Conditions,» IOPscience, 2016. [En línea]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0221611jes>.
- [202] F. Barbir, «PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources,» Science Direct, 2005. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.09.003>.
- [203] P. Marocco, D. Ferrero, A. Lanzini, M. Santarelli, «Optimal design of stand-alone solutions based on RES + hydrogen storage feeding off-grid communities,» Science Direct, 2021. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114147>.
- [204] A. Hofrichter, D. Rank, M. Heberl, M. Sterner, «Determination of the optimal power ratio between electrolysis and renewable energy to investigate the effects on the hydrogen production costs,» Science Direct, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.263>.
- [205] E. Ozden, I. Tari, «Proton exchange membrane fuel cell degradation: A parametric analysis using Computational Fluid Dynamics,» Science Direct, 2016. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.042>.
- [206] C. Martínez de León, C. Ríos, J. J. Brey, «Cost of green hydrogen: Limitations of production from a stand-alone photovoltaic system,» Science Direct, 2023. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.090>.
- [207] Z. Abdin, W. Mérida, «Hybrid energy systems for off-grid power supply and hydrogen production based on renewable energy: A techno-economic analysis,» Science Direct, 2019. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.068>.
- [208] «Photovoltaic Geographical Information System,» European Commission, [En línea]. Available: https://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/es/.
- [209] «Depósitos para el almacenamiento de H2 a presión,» LAPESA, [En línea]. Available: https://lapesa.es/sites/default/files/ficha_depositos_hidrogeno_h2_2201-01_es.pdf.
- [210] «PEM Water Electrolysis System (2 kw to 400 kW),» FUELCELL Store, [En línea]. Available: <https://www.fuelcellstore.com/pem-water-electrolysis-system>.
- [211] «C Series Proton Exchange Membrane (PEM) Hydrogen Generation Systems,» NEL, [En línea]. Available: <https://nelhydrogen.com/wp-content/uploads/2020/03/C-Series-Spec-Sheet-Rev-H.pdf>.
- [212] «PowerCell S1,» POWERCELL, [En línea]. Available: <https://bumhan.com/wp-content/uploads/sites/126/2021/02/PowerCell-S1.pdf>.
- [213] «PEM Fuel Cell System,» Horizon Fuel Cell Technologies, [En línea]. Available: https://www.horizonfuelcell.co.jp/wordpress/wp-content/uploads/2021/01/VL-45_60_75_90.pdf.
- [214] «Technical data sheet INTILION | scalestac LFP,» INTILION, [En línea]. Available: <https://intilion.com/documents/general/Product-Sheet-INTILION-scalestac.pdf>.
- [215] «Technical data sheet INTILION | scalebloc NMC,» INTILION, [En línea]. Available: <https://intilion.com/documents/general/Technical-data-sheet-INTILION-scalebloc.pdf>.

- [216] «Grid Renewable Energy Storage Power Supply (GRES system),» POWER ELEKTRONIK, [En línea]. Available: <https://powerelektronik.com.tr/uploads/files/8806e6c95bcc53f516ed6f16cfc8a6ab.pdf>.
- [217] «Oloid 100kWh 500kWh 1MWh 2MWh Solar Power System Lithium Battery,» Alibaba, [En línea]. Available: https://www.alibaba.com/product-detail/Oloid-100kWh-500kWh-1MWh-2MWh-Solar_1600547583781.html?spm=a2700.shop_pl.41413.89.366bbddeJtoTnr.
- [218] «Producten getagged "INTILION",» INTILION, [En línea]. Available: <https://accubaas.nl/product-tag/intilion/>.
- [219] «100KW 200KW 300KW outdoor lithium battery storage system solar wind energy,» Alibaba, [En línea]. Available: https://www.alibaba.com/product-detail/100KW-200KW-300KW-outdoor-lithium-battery_1600557901082.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.71fc592bKGF171.