



Comunicaciones Orales

Fabricación de electrodos para células de combustible PEM por electroespray de alto caudal

S. Margenat, G. Garcia-Soriano, J.L. Castillo, P.L. Garcia-Ybarra

Departamento de Física Matemática y de Fluidos, Fac. Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9,
28040 Madrid, España

RESUMEN: *La fabricación de electrodos para PEMFC mediante la técnica del electroespray permite obtener capas catalíticas con un rendimiento muy alto en cuanto a uso de platino. Esta metodología genera estructuras dendríticas que aumentan drásticamente la superficie eficaz de la capa catalítica. En este proyecto se extiende el trabajo ya realizado en este sentido para aumentar la velocidad de aplicación de la capa catalítica para reducir los tiempos de producción. Se evalúa la pérdida de rendimiento en calidad de superficie fractal y sus consecuencias en el comportamiento de la célula de combustible.*

ABSTRACT: *PEMFC electrode manufacturing using the electro-spray technic permits to obtain a catalytic layer with high performance on terms of platinum usage. This methodology generates dendritic structures increasing drastically the effective surface area of the catalytic layer. This project extends the work already done in this sense in order to increase the speed of application of the electro-sprayed catalytic layer and reduce time production. Lost in performance in fractal quality surface is evaluated and his consequences in the fuel cell behavior.*

Palabras clave: *Electroespray, PEMFC, hidrógeno, catalizador ultra bajo*

Keywords: *Electro-spray, PEMFC, hydrogen. Ultra low catalystr*

1.INTRODUCCIÓN

Uno de los retos para la producción masiva de células de combustible es el abaratamiento de costes. Al margen de la producción en escala el uso de materias primas es un factor limitante importante. El uso de platino como catalizador es por tanto un factor determinante. La deposición de capas catalíticas mediante la técnica del electroespray para la fabricación de electrodos de pilas de combustible con membrada de intercambio polimérica [4] ha demostrado ser especialmente interesante para la optimización del uso de catalizador [6], lo que permite abaratar costes en términos de materia prima (Pt como catalizador).

La virtud de la aplicación de la capa catalítica mediante electroespray es que se generan nanoestructuras porosas con formaciones dendríticas aumentando enormemente la superficie eficaz del electrodo [3]. De esta forma se consiguen potencias eléctricas específicas por uso de catalizador de 10 kW por gramo de catalizador aplicado en los electrodos [1] en condiciones de presión atmosférica con aire seco y a 40°C. Evidentemente este catalizador aplicado está muy

distribuido en superficie de electrodo con densidades entre $0.1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ y $0.0125 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ [2].

El problema con la técnica de electro spray es que es de aplicación lenta en condiciones óptimas de funcionamiento. Para que quede una estructura dendrítica de buena calidad y favorezca la penetración de los gases y el intercambio iónico en la MEA (Membrane Electrode Assembly), las condiciones del cono del electro spray deben ser óptimas, lo que limita el caudal máximo aplicable con una aguja convencional para el electro spray.

Una forma de aumentar el caudal del electro spray manteniendo condiciones estables del cono es mediante a aplicación de una "tobera" en la punta de la aguja del mismo, ampliando la superficie del cono lo que aumenta la tensión superficial del mismo y favorece el aumento del caudal. Esta modificación aplicada con éxito en electro sprays de alcohol [7] (fluido no conductor) se ha utilizado en este trabajo para tintas catalíticas (fluido conductor) dando unos resultados esperanzadores en cuanto a aumento del caudal sin demasiada pérdida del rendimiento en la calidad de la superficie "fractal" del depósito de catalizador en el electrodo, y por ende en el funcionamiento final de la pila de combustible.

En este trabajo aplicaremos esta técnica a los fluidos con la carga de catalizador (tinta catalítica) que si que son conductores y por lo tanto modifican el comportamiento del electro spray. También veremos como afecta a la estructura de la superficie de deposición catalítica y como afecta la misma al comportamiento y rendimiento de la célula de la pila de combustible.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la figura 1 se muestra un esquema del dispositivo experimental. Consiste en una aguja sometida a una tensión continua positiva en el rango de los kilo-voltios (7-30 kV) mediante una fuente de alta tensión (Bertran 205B-10R) y un sustrato sometido a una tensión negativa (Spellman MM15P2.5W), respecto a tierra ambas, también en el rango de los kilovoltios (0-10 kV). Se mide la intensidad (carga emitida por el electro spray mediante sendos voltímetros (Isotech IDM67) de forma que se puede verificar si toda la carga emitida por la aguja acaba en el sustrato. El diámetro interior de la aguja es 0.75 mm y el exterior es 2 mm. Para la configuración da alto caudal se ha ampliado la superficie de mojado de la gota de la aguja mediante una bola de PLA (impresora 3D) de 15 mm de diámetro (Fig. 1).

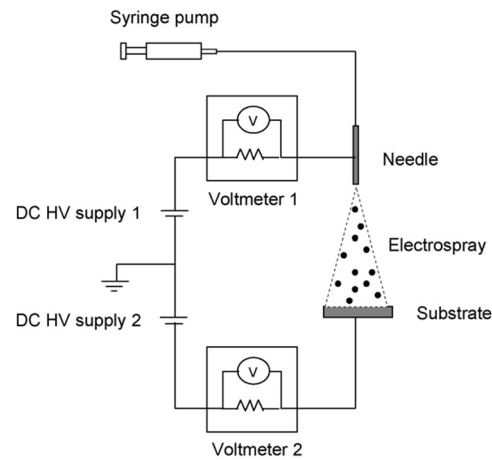
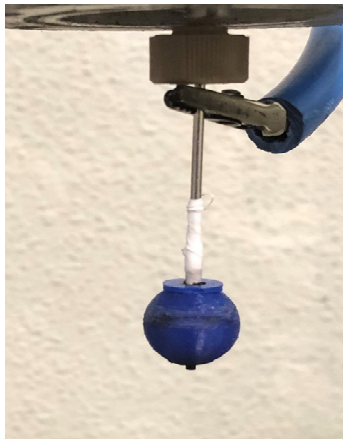


Fig. 1. Dispositivo experimental para el electroespray. A la derecha vemos el esquema de la configuración eléctrica del dispositivo en el que tanto la aguja como el sustrato que soporta la GDL están sometidos a sendas fuentes de alta tensión DC. A la izquierda se muestra un detalle de la modificación real de la aguja para la configuración de alto caudal.

La aguja es alimentada mediante una bomba de jeringuilla (KDS 100) de tinta catalítica; una mezcla de catalizador (nanopartículas de carbono dopadas con platino al 60% en peso) con etanol como solvente y Nafion® (Aldrich, 5 % en peso con agua al 15% y alcoholes alifáticos) como ionómero. Como anti aglomerante se usa Polivinilpirrolidona (PVP). Las proporciones optimizadas en [1] están establecidas en 30 mg de catalizador, 383 ml de Nafion®, y 1,9 mg de PVP en una solución de 4000 ml de etanol. Estas mezclas son sometidas a baños ultrasónicos durante al menos 2 horas para conseguir una suspensión de las nanopartículas ultradispersada.

Cuando se aplica una tensión en la aguja si hay una gota en la punta de la aguja aparece un cono de Taylor al aplicar un caudal y el sustrato. Si se aplica un caudal a la aguja mediante la bomba de jeringuilla se forma un spray en la punta del cono de Taylor (Fig. 2).

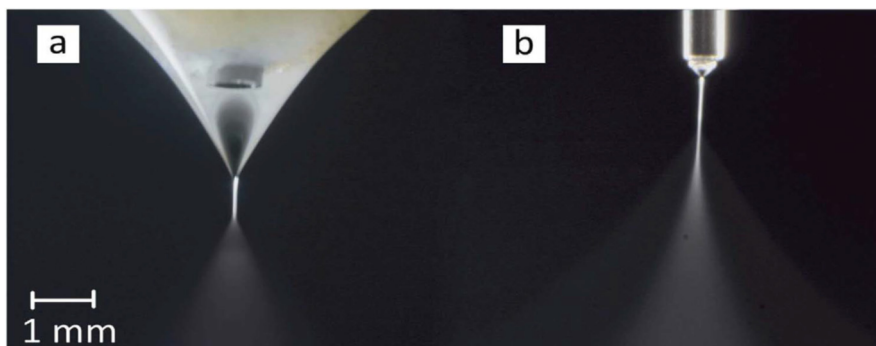


Fig. 2. Detalle comparativo entre los conos formados en el electroespray. A la derecha (b) la aguja en configuración normal a la izquierda (a) la aguja con la bola en configuración de alto caudal.

Utilizando el electroespray se ha elaborado cada electrodo mediante la deposición de la capa catalítica sobre una capa de difusión de gases o GDL (Gas Diffusion Layer) comercial (Freudenberg H24C3) de tejido de carbono cubierto de una capa micro-porosa de carbono e 7 x 7 cm con una concentración de Pt de 0,14 mg/cm². La MEA se ha ensamblado con una membrana de Nafion[®] NM-XL embebida entre los dos electrodos.

El comportamiento electro-químico de las MEAs se ha ensayado en un dispositivo de célula de combustible comercial (FC05-01SP Electrochem, Inc.) conectado a una carga electrónica externa (Hoher & Hackl PL306). Para estos ensayos se ha utilizado una alimentación de aire puro seco a presión atmosférica e hidrógeno seco con una ligera sobre presión de 100mbar.

La calidad de la superficie de deposición de la capa catalítica se ha estudiado mediante un microscopio de barrido SEM (Scanning Electron Microscope) Hitachi S-3000N.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad de la capa catalítica aumenta conforme se aumenta el caudal del electroespray. De la misma forma disminuye su porosidad. En la figura 3 se puede observar como evolucionan la densidad de la capa catalítica y su porosidad conforme se aumenta el caudal del electroespray

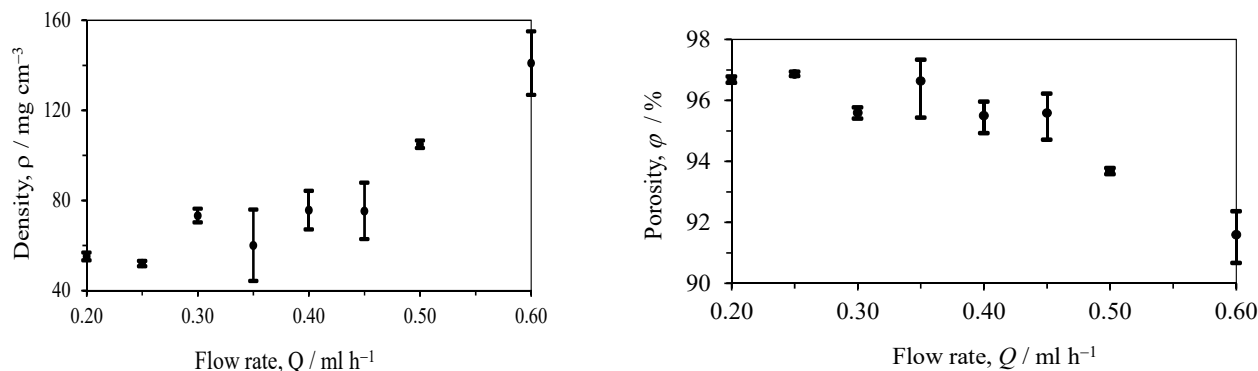


Fig. 3. Evolución de la densidad (izquierda) y de la porosidad (derecha) de la capa catalítica conforme se aumenta el caudal del electroespray.

En la figura 4 podemos ver la estructura microscópica de la capa catalítica tanto para altos caudales (2.0 ml/h) como para caudales bajos (0.2ml/h). Se puede observar que la capa catalítica en el caso de la deposición lenta forma unas estructuras dendríticas con un comportamiento fractal muy acusado favoreciendo el aumento de superficie de intercambio iónico. En el caso de la deposición a alto caudal la estructura se ve afectada parcialmente, manteniendo cierto nivel de fractalidad que hace pensar que los depósitos tienen viabilidad práctica.

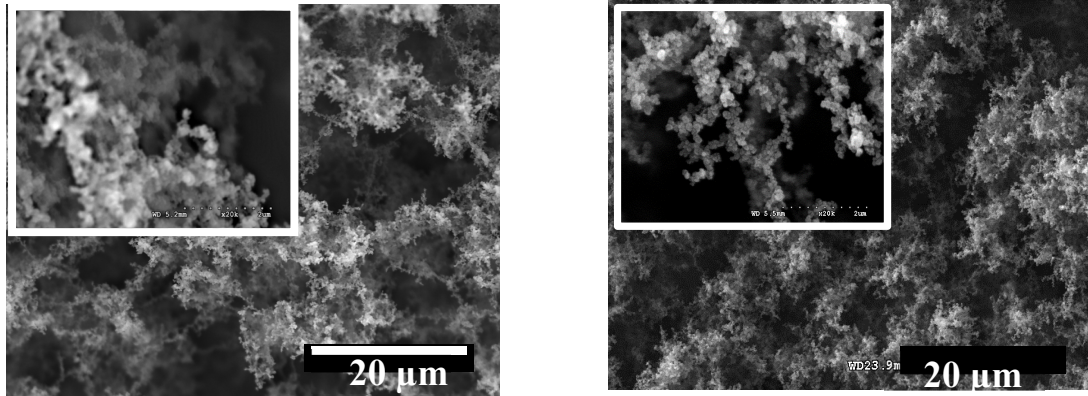


Fig. 4. Microscopías de sendas muestras realizadas con esfera para alto caudal (izquierda) y con aguja a caudal bajo (derecha).

Se puede ver en la figura 5 que efectivamente esa pérdida en la calidad de la superficie merma las prestaciones electroquímicas de la MEA. Si bien a bajas intensidades la discrepancia es prácticamente despreciable, a altas intensidades puede verse mucho más afectadas, incluso pudiendo llegar al 20% en rendimiento. A intensidad nominal, que para el tamaño de estas MEAs es de 10 A (204 mA/cm^2), el efecto, aunque notable, esta acotado en un 10%.

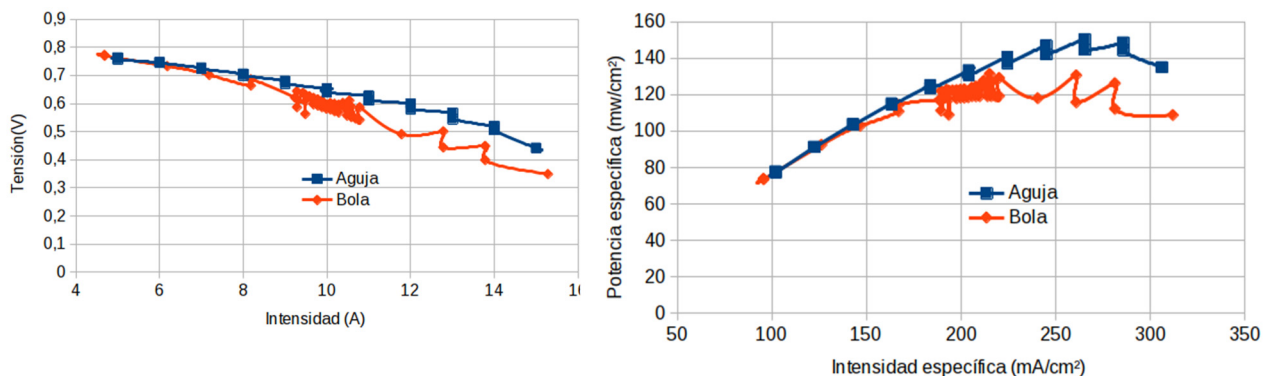


Fig. 5. Comportamiento electroquímico de sendas MEAs a alto caudal (con la bola en el extremo de la aguja) y a bajo caudal (con la aguja sola). A la izquierda tenemos el comportamiento de las MEAs en tensión intensidad mientras que a la derecha mostramos el comportamiento en potencia-intensidad específicos (por unidad de superficie).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha puesto de manifiesto que el aumento de caudal del electropray para aplicación de capas catalíticas mediante el uso de un dispositivo (tipo bola) para el aumento del tamaño del cono de Taylor aumenta considerablemente la velocidad de producción de las MEAs, aspecto especialmente penalizado con esta técnica, lo que abre un campo esperanzador.

Si bien la superficie fractal, especial virtud de la deposición catalítica con electropray, se ve afectada por el aumento del caudal empleado con esta técnica,

ésta mantiene cierto nivel de calidad que le permite mantener unas prestaciones electroquímicas la la MEA dentro de un orden aceptable.

Es preciso seguir trabajando en la optimización del proceso que permita mantener e incluso aumentar los ritmos de producción mejorando las pérdidas en la calidad de la superficie de deposición, bien mediante el uso de distintos dispositivos de anclado del cono de Taylor, bien mediante el control de los múltiples parámetro que afectan al proceso (Tensiones del electropray, distancias, modificaciones en la tinta catalítica, etc.)

Bibliografía

- [1] S. Martin, P.L. Garcia-Ybarra, J.L. Castillo. High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electro spraying. *International journal of hydrogen energy* 35 (2010), 10446 -10451.
- [2] S. Martin, P.L. Garcia-Ybarra, J.L. Castillo. Electro spray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2443–2449.
- [3] J.L. Castillo, S. Martin, D. Rodriguez-Perez, F.J. Higuera, P.L. Garcia-Ybarra. Nanostructured porous coatings via electro spray atomization and deposition of nanoparticle suspensions. *Journal of Aerosol Science* 125 (2018) 148–163.
- [4] P.L. Garcia-Ybarra, J.L. Castillo, S. Martin. Procedimiento de depósito nano-estructurado uniforme de partículas catalíticas por electro spray. *Oficina Española De Patentes y Marcas*. ES 2 427 647 B2.
- [5] J. L. Castillo, S. Martin, D. Rodriguez-Perez, A. Perea, P. L. Garcia-Ybarra. Morphology and Nanostructure of Granular Materials Built from Nanoparticles. *KONA Powder and Particle Journal* No. 31 (2014) 214–233.
- [6] S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra , J.L. Castillo. Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electro spray method. *Journal of Power Sources* 229 (2013) 179-184.
- [7] A. Rajabi, E. Javadi, S. R. Pejman Sereshkeh, M. R. Morad, A. Kebriaee, H. Nasiri, S. A. A. Razavi Haeri. Experimental characterization of an extended electrohydrodynamic cone-jet with a hemispherical nozzle. *Physics of Fluids* 30, (2018)

Caracterización de un stack de pila de combustible PEM en función de la temperatura, humedad relativa y estequiometría. Ensayos de vibración

G. Rodado¹, J. Olavarrieta¹, J. Pozuelo², L. Buitrago²

¹Centro Nacional del Hidrógeno, Prolong. Fernando el Santo, s/n. 13500 Puertollano (Ciudad Real), España

²Universidad de Castilla-La Mancha, Av. Camilo José Cela, 3. 13071 Ciudad Real, España

RESUMEN: *La introducción y uso de pilas de combustible en el mercado, especialmente las de tecnología de membrana de intercambio protónico (PEM), necesita procedimientos de caracterización y ensayo para probar su funcionamiento en diferentes condiciones ambientales que consoliden su rendimiento, durabilidad y seguridad, en aplicaciones estacionarias, portátiles o de transporte.*

El desarrollo de este trabajo se ha llevado a cabo en las instalaciones del CNH2, utilizando sus bancos de ensayo y equipos para caracterizar un stack de pila de combustible de tecnología PEM de 5 kWe en función de la temperatura, humedad relativa y estequiometría en el lado del ánodo y en el lado del cátodo. Por otro lado, el stack ha sido sometido a diversos ensayos de vibración en una mesa vibratoria (shaker) con el fin de determinar las frecuencias críticas que lo podrían dañar y evaluar los efectos que las vibraciones podrían causarle a nivel físico y funcional, para lo que se midió la tasa de fuga de gas antes y después de los ensayos de vibración.

Los resultados de las curvas de caracterización del stack a diferentes temperaturas, humedades relativas y estequiometrías en ánodo y cátodo fueron muy similares en el rango de parámetros analizado y el voltaje producido por el stack, casi idéntico en dichas curvas. El impacto de las vibraciones sobre el comportamiento del stack ha sido nulo, no afectando ni a la parte estructural ni al rendimiento del mismo.

ABSTRACT: *The introduction and use of fuel cells in the market, specifically those of proton exchange membrane (PEM) technology need characterization and testing procedures to test their operation in different operation conditions that consolidate their performance, durability and safety, in stationary, portable or mobility applications.*

The development of this work has been carried out in the CNH2 facilities, by using its test benches and equipment to characterize a PEM fuel cell stack of 5 kWe as function of temperature, relative humidity and stoichiometry at the anode and cathode side. On the other hand, the stack has been subjected to vibration tests on a vibrating table (shaker) in order to determine the critical frequencies that could damage it and to evaluate the effects that vibrations can cause both mechanically and functionally. Because of this, the gas leak rate has been determined before and after the vibration tests.

The characterization curves of the stack at different temperatures, relative humidities and stoichiometries at anode and cathode side were very similar in the range of parameters analysed and the voltage produced by the stack was almost identical in such curves. The impact of the vibrations on the behaviour of the stack has been null. This has not affected either the structural part or the performance of the stack.

Palabras clave: Pila de combustible PEM, caracterización, rendimiento, shaker, ensayos de vibración.

Keywords: PEM fuel cell, characterization, performance, shaker, vibration tests.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de pilas de combustible, concretamente las de tecnología de membrana de intercambio protónico (PEM), se está extendiendo cada día más. Su desarrollo, implementación y mejora en muchas aplicaciones finales como sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI) o aspectos de movilidad como es su instalación en automóviles, autobuses, barcos, etc., son constantes y, debido a esto, empresas de todo el mundo están investigando y desarrollando sus propios productos con el fin de obtener un buen posicionamiento en el cada vez más cercano, cambio de modelo energético. Teniendo esto en cuenta, las pilas de combustible deben ser equipos potentes, robustos, con buen rendimiento y proporcionar unas especificaciones técnicas y características que cumplan con los requisitos que demanda el mercado.

En este sentido, los sistemas de pila de combustible, especialmente el stack, deben ser caracterizados y probados en diferentes condiciones de operación con el fin de asegurar su rendimiento, durabilidad y seguridad en aplicaciones estacionarias, portátiles o de transporte (movilidad).

La caracterización de un stack de pila de combustible se debe llevar a cabo en función de los principales parámetros que pueden afectar a su rendimiento tales como la temperatura, presión, estequiometría o humedad relativa de acuerdo a la norma UNE-62282-2 [1]. Además, para evaluar la resistencia mecánica y robustez del stack se pueden realizar ensayos de vibración de diferente tipología en una mesa vibratoria (shaker). Asimismo, el principal requerimiento de seguridad para una pila de combustible es la estanqueidad del gas y ausencia de fugas, por lo que también se puede evaluar el impacto de las vibraciones en el stack mediante la determinación de la tasa de fugas de gas [2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los equipos utilizados para el desarrollo de este trabajo han sido un banco de ensayos para stacks de pila de combustible PEM de 1 – 10 kW y una mesa vibratoria o shaker. En la Fig. 1 se muestran las imágenes del banco de ensayos y el shaker que se describen a continuación.

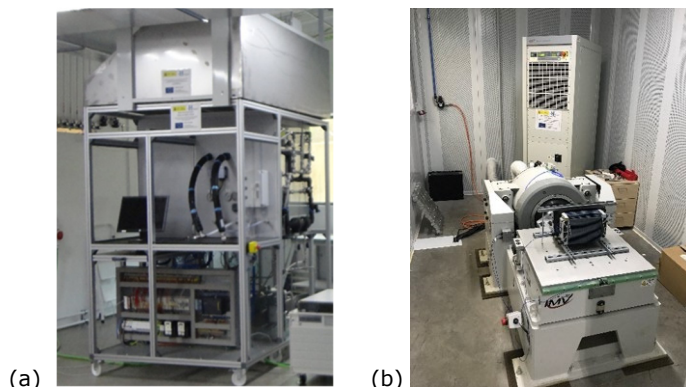


Fig. 1. (a) Banco de ensayos para stacks de pila de combustible PEM de 1-10 kW desarrollado por el CNH2. (b) Mesa vibratoria (IMV Ecoshaker EM2201) para ensayos de vibración en tres ejes.

El banco de ensayos ha sido diseñado y desarrollado por el CNH2 para testear stacks de pila de combustible de entre 1 y 10 kW de acuerdo a la norma UNE-62282-2, así como la realización de otras pruebas para caracterizar cualquier pila de combustible PEM dentro del rango de potencia señalado. Las principales características técnicas del banco de ensayos se recogen en la Tabla 1. En este caso, se ha caracterizado un stack de pila de combustible PEM de 5 kW de potencia eléctrica de la compañía PowerCell. La caracterización se realizó en función de la variación de temperatura (70, 60, 50°C), de la humedad relativa (90, 80, 70%) y de la estequiometría en los lados del ánodo y cátodo ($\lambda=1.5$, 1.75, 2 y $\lambda=2$, 2.25, 2.5, respectivamente).

Tabla 1. Principales características técnicas del banco de ensayos y del shaker.

Características técnicas BE	Valores de operación BE	Características técnicas shaker	Valores máx. de operación shaker
Potencia eléctrica	1-10 kW	Frecuencia	2200 Hz
Intensidad corriente	0-300 A	Fuerza dinámica	8 kN
Tensión eléctrica	0-160 V	Desplazamiento	60 mm
Número de celdas	1-130	Aceleración	127 g seno-89 g random
Temperatura	0-75 °C	Velocidad	2,2m/s seno-3,5m/s choque
Presión	0-2 bar _g	Soporte de carga	200 kg
Humedad relativa	0-100%	Dimensiones mesa horiz.	630x630 mm
Refrigeración	Aire/Agua	Dimensiones mesa vert.	190 mm diámetro

Para realizar los ensayos de vibración se ha utilizado un sistema electrodinámico de potencia (IMV Ecoshaker EM2201) compuesto de dos mesas: una para oscilaciones horizontales en los ejes X e Y y la otra para vibraciones verticales en el eje Z. Se pueden realizar ensayos en modo seno, aleatorio y choque clásico. Las principales características técnicas del shaker se recogen en parte derecha de la Tabla 1. En primer lugar, se realizó un barrido de resonancias en el rango de frecuencias entre 7–200 Hz en los tres ejes con el fin de determinar las frecuencias críticas donde el stack podría sufrir daños. Posteriormente se realizó un test de vibración sinusoidal consistente en un barrido logarítmico de frecuencias en el rango 7–200–7 Hz, repitiéndose este ciclo 12

veces en cada uno de los tres ejes con una duración de 15 minutos cada ciclo. Para la medida y control de la aceleración se utilizaron dos acelerómetros: uno en la placa de fijación del shaker (sensor de control) y otro en una posición definida del stack (sensor de medida).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Curvas I-V resultantes de la caracterización del stack en función de la temperatura, humedad relativa (HR) y estequiometría (λ) en ánodo y cátodo.

La tensión y la potencia eléctrica obtenidas en la caracterización a diferentes temperaturas y HR no varió más del 3% entre las diferentes temperaturas ni del 1,5% entre las diferentes HR, alcanzando el mismo valor en algunos puntos, tal y como se muestra en la Fig. 2. En el punto de trabajo óptimo, todas las curvas I-V proporcionaron casi el mismo voltaje en diferentes condiciones de temperatura y HR. Del mismo modo, los resultados de tensión y potencia obtenidos en la caracterización en función de los diferentes valores de λ no varió más del 1,5% en el ánodo ni del 2% en el cátodo, alcanzando el mismo valor en algunos puntos, como se muestra en la Fig. 3. Las curvas I-V cambiaron según lo previsto conforme aumentaron los valores de los parámetros estudiados y, para valores mínimos de tales variables, el stack funcionó perfectamente sin apenas variación en los resultados, como se ha comentado antes.

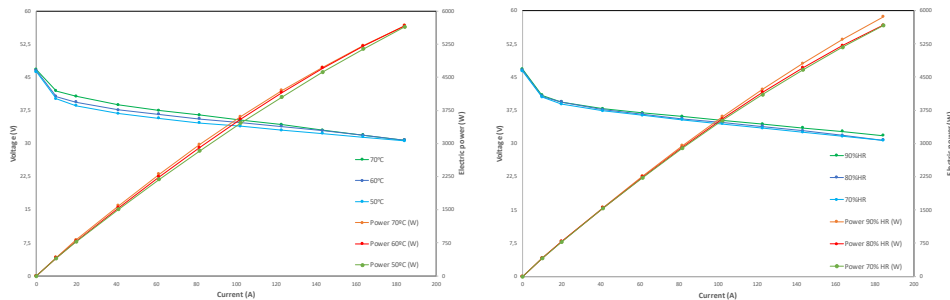


Fig. 2. Comparación de curvas I-V en función de la temperatura y HR respectivamente.

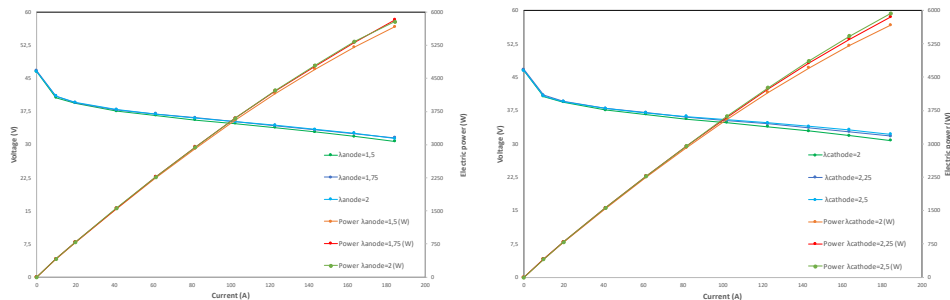


Fig. 3. Comparación de curvas I-V en función de λ en el ánodo y el cátodo respectivamente.

3.2. Efecto de las vibraciones sobre el stack mediante análisis de la curva I-V y determinación de la tasa de fugas de gas.

En el barrido de resonancias llevado a cabo en los tres ejes se identificaron diferentes picos de resonancia, como se observa en la Fig. 4 (a), lo que indica la posibilidad de que el stack pueda sufrir daños mecánicos si se expone durante un tiempo prolongado a las frecuencias detectadas. Respecto al ensayo de vibración en modo seno, cabe destacar que los picos de resonancia detectados fueron muy similares en los tres ejes y prácticamente coincidentes con los observados en el barrido, ver Fig. 4 (b).

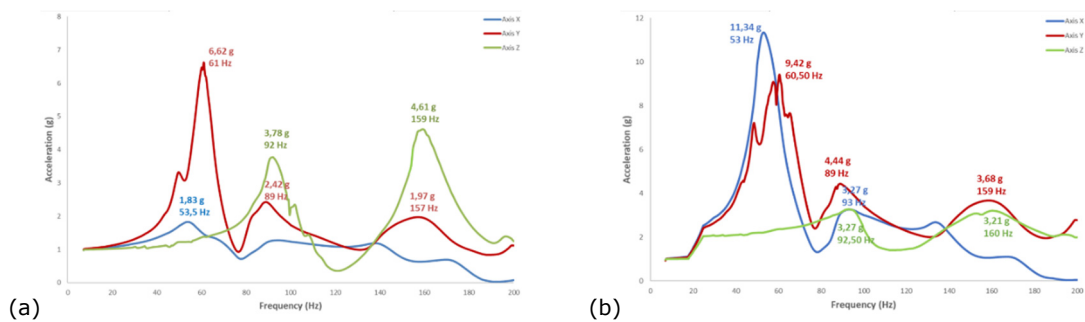


Fig. 4. (a) Ensayo de barrido de resonancia en los tres ejes. (b) Ensayo de vibración en modo seno en los tres ejes.

Las curvas I-V antes y después del test de vibración fueron muy similares con una variación de menos del 2%, como se observa en la Fig. 5 (a), lo que indica que el rendimiento de la pila no se vio modificado tras los ensayos de vibración. La prueba de fugas se llevó a cabo en el compartimento del ánodo utilizando gas helio. La salida del compartimento del ánodo se cerró y se presurizó hasta 0,4 bar_g. Las tasas de fuga de gas obtenidas fueron: 8,2 Nml/min y 7,6 Nml/min antes y después del test de vibración, respectivamente, como se muestra en la Fig. 5 (b). Esto indica que no se produjeron daños mecánicos en la pila, pudiéndose explicar la ligera diferencia a un ajuste incorrecto de las conexiones de la pila.

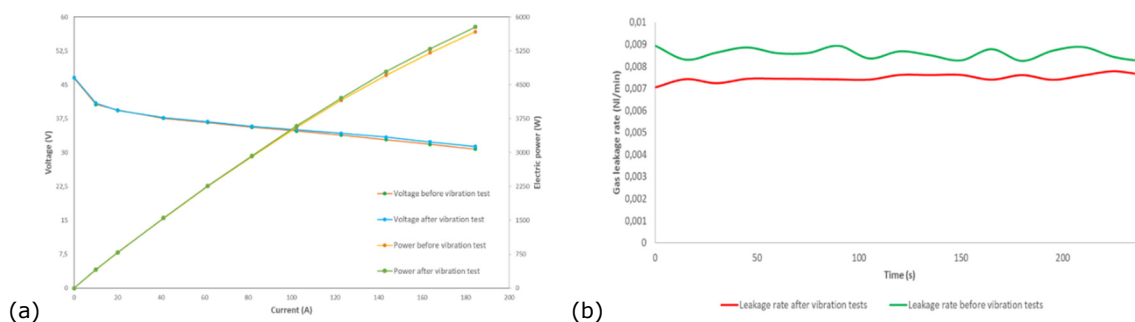


Fig. 5. (a) Curvas I-V antes y después del test de vibración. (b) Tasa fuga de gas antes y después del test de vibración.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para la caracterización del stack en función de la temperatura, la HR y la estequiometría del lado del ánodo y del cátodo fueron muy similares y el voltaje proporcionado por el stack fue casi idéntico para los parámetros analizados. Los resultados demuestran que la parte experimental concuerda con la parte teórica, sin embargo, en el rango de valores analizado la influencia de la temperatura, la humedad y la estequiometría no es muy alta.

Respecto al efecto de las vibraciones, se encontraron las frecuencias críticas a las que no sería recomendable exponer al stack durante tiempos prolongados para evitar daños y se demostró que, tras someter al stack a los ensayos de vibración, el impacto de las vibraciones sobre el stack fue nulo, no sufriendo daños ni en su estructura ni en el rendimiento y manteniéndose un correcto funcionamiento del mismo.

Agradecimientos

El banco de ensayos y la mesa vibratoria incluidos en el Laboratorio de Testeo PEM del CNH2, ha sido financiado conjuntamente por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINCECO), el Gobierno de Castilla-La Mancha (JCCM) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

Bibliografía

- [1] UNE-EN IEC 62282-2. Fuel Cell Technologies – Part 2: Fuel cell modules. Diciembre 2012.
- [2] J. Hunger, T. Jungmann, STACK-TEST Project nº 303445. Agosto 2015.

Análisis de heterogeneidades en pilas de combustible PEM mediante tomografía computarizada de rayos X

P.A. García-Salaberri¹, J. Hack^{2,3}, Matthew Kok², R. Jervis², P. Shearing², N. Brandon³, D.J.L. Brett²

¹Electrochemical Innovation Lab, Department of Chemical Engineering, University College London, London, WC1E 7JE

²Department of Earth Sciences and Engineering, Royal School of Mines, Imperial College London, London SW7 2BP

³Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés 28911, Spain

RESUMEN: *En este trabajo, las heterogeneidades existentes en el conjunto membrana-electrodo de una pila de combustible de 5x5 cm² son analizadas mediante tomografía computarizada de rayos X. El estudio pretende identificar parámetros de calidad relevantes que permitan mejorar la fabricación y el ensamblaje de celdas comerciales. Además, el estudio proporciona información valiosa para el desarrollo de modelos numéricos más completos que describan los complejos fenómenos multiescala de transporte de masa, carga y calor que tienen lugar en estos dispositivos.*

ABSTRACT: *In this work, the heterogeneities present in the membrane electrode assembly of a polymer electrolyte fuel cell with an active area of 5x5 cm² are analyzed using X-ray computed tomography. The study is aimed to identify key quality control parameters to improve the manufacturing and assembly of commercial cells. Besides, the results provide valuable information for the development of more comprehensive models that can capture the complex multiscale nature of mass, charge and heat transport phenomena in these devices.*

Palabras clave: *PEFC, heterogeneidades, conjunto membrana-electrodo, tomografía computarizada de rayos X.*

Keywords: *PEFC, heterogeneities, membrane electrode assembly, X-ray computed tomography.*

1.INTRODUCCIÓN

El volumen elemental representativo (*Representative Elementary Volume, REV*) se define como el volumen más pequeño que es representativo del ejemplar entero [1]. La creciente disponibilidad de máquinas de rayos X para tomar imágenes tridimensionales ha promovido una gran cantidad de trabajos que estudian la microestructura de los materiales usados en pilas de combustible (*Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEFCs*). Además, el campo de la modelización basada en imágenes tomográficas ha crecido significativamente en los últimos tiempos. El entendimiento del transporte de especies, incluyendo protones,

electrones, gas y agua, es de vital importancia para el diseño de mejores materiales.

No obstante, las máquinas de rayos X están limitadas por el balance entre la resolución y el campo de visión. Esta limitación es algo menor en sincrotrones gracias al elevado brillo de la fuente de rayos X, pero el menor brillo de las máquinas empleadas en laboratorios se traduce en tiempos de escaneo del orden de horas y el tamaño del ejemplar debe ser pequeño. Como resultado, solo una pequeña región, en algún lugar entre 0.3 y 1 mm², puede analizarse habitualmente en estudios de tomografía computarizada. Esto conlleva la cuestión de si una muestra de 1 mm² tomada de una celda de 25 cm² puede considerarse representativa del medio entero o no.

El conjunto membrana electrodo (*Membrane Electrode Assembly, MEA*) consta de una estructura en forma de sándwich formada por una capa difusora de gas (*Gas Diffusion Layer, GDL*), generalmente papel de carbono, una capa microporosa (*Microporous Layer, MPL*), compuesta de nanopartículas de carbono con un diámetro alrededor de 40 nm, y la capa catalítica, que incluye un soporte de partículas de carbono unidas mediante ionómero y decoradas con nanopartículas de platino con un diámetro entre 3-8 nm. La membrana polimérica se dispone en el centro, entre las capas catalíticas del ánodo y del cátodo.

Este trabajo explora la existencia de un REV en una celda de 25 cm², tamaño habitualmente empleado para investigaciones en el laboratorio. Las propiedades morfológicas y de transporte en distintas localizaciones del área activa son analizadas y comparadas usando tomografía computarizada y simulación numérica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las MEAs fueron obtenidas de HyPlat (HyPlat, Sudáfrica), poseyendo una carga de platino de 0.4 mgcm⁻² en ambos lados y una membrana Gore (W.L. Gore & Associates Inc., USA). La MEA con un área activa de 25 cm² fue ensamblada mediante prensado en caliente a 150 °C y 400 psi durante 3 minutos, de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Tras el ensamblado en caliente, la MEA se dividió en una malla de 9 porciones (véase la Fig. 1) y se extrajo una muestra de 2 mm de diámetro de cada porción empleando un punzón de biopsia. A continuación, el punzón se montó en la cabeza de un alfiler y se pegó con cinta de doble cara para la toma de las imágenes tomográficas.

El análisis de las muestras se realizó en la máquina de rayos X Zeiss XRadia Versa 520 (Zeiss, USA), empleando un voltaje de 80 kV y una potencia de 7 W. Cada ejemplar de la MEA se escaneó con una óptica 4X y un campo de visión de 2x2 mm². Cada escaneo estuvo compuesto de 1601 proyecciones, siendo el tiempo de exposición de 2 s. Durante los experimentos, un especial cuidado se

tuvo para posicionar la fuente de rayos X y el detector a la misma distancia del ejemplar para que el tamaño de voxel y las condiciones de visualización fuesen semejantes. La reconstrucción de las imágenes se llevó a cabo con un algoritmo de retroproyección filtrada, resultando en un tamaño de voxel de $1.16 \mu\text{m}$.

Tras el escaneo de las muestras, las imágenes fueron segmentadas en sus fases correspondientes, es decir, GDL, MPL y capa catalítica. La membrana se excluyó debido a la similitud de valores en la escala de grises. La identificación de las fases combinó algoritmos de *thresholding* y segmentación manual [2].

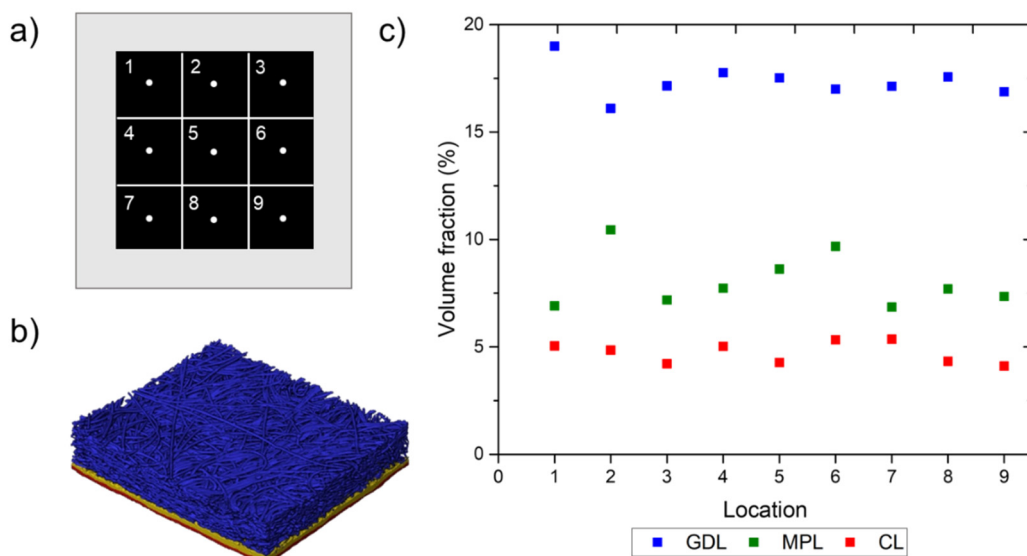


Fig. 1. a) Localización de las 9 regiones de interés estudiadas. b) Representación volumétrica de las 3 fases segmentadas, GDL (azul), MPL (amarillo) y capa catalítica (rojo), correspondiente al ejemplar número 5. c) Fracción volumétrica de cada fase en cada uno de los ejemplares.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como muestra la Fig. 1, la fracción volumétrica de las fases en los ejemplares es bastante semejante. La fracción volumétrica de la GDL varía entre 16.1%-19.0% del volumen total, la MPL muestra un rango ligeramente mayor con valores entre 6.9%-12.5%, y la capa catalítica entre 4.1%-5.2%. Sin embargo, la distribución de las fracciones volumétricas a lo largo del espesor presenta variaciones significativas entre las distintas muestras (véase la Fig. 2). Algunos ejemplares poseen un espesor mayor y más distribuido (ejemplares 2, 5 y 7), mientras que otros poseen una distribución más estrecha (ejemplares 3, 4 y 9). Consecuentemente, la interpenetración entre la GDL y la MPL en los ejemplares con espesores mayores se encuentra alrededor de $150 \mu\text{m}$, mientras que en ejemplares con espesores menores la intrusión es solamente de unos $50 \mu\text{m}$. La interpenetración entre la MPL y la capa catalítica también muestra variaciones notables entre los diferentes ejemplares. El factor de tortuosidad difusivo de la

GDL se muestra en la Fig. 3. Como puede observarse, el factor de tortuosidad varía entre 1.62 y 1.88. Esto representa aproximadamente un 10% de variabilidad respecto del valor promedio, que se sitúa en 1.72. Estas diferencias pueden acentuarse en condiciones bifásicas durante la operación de la pila, afectando las tasas de degradación local [3,4].

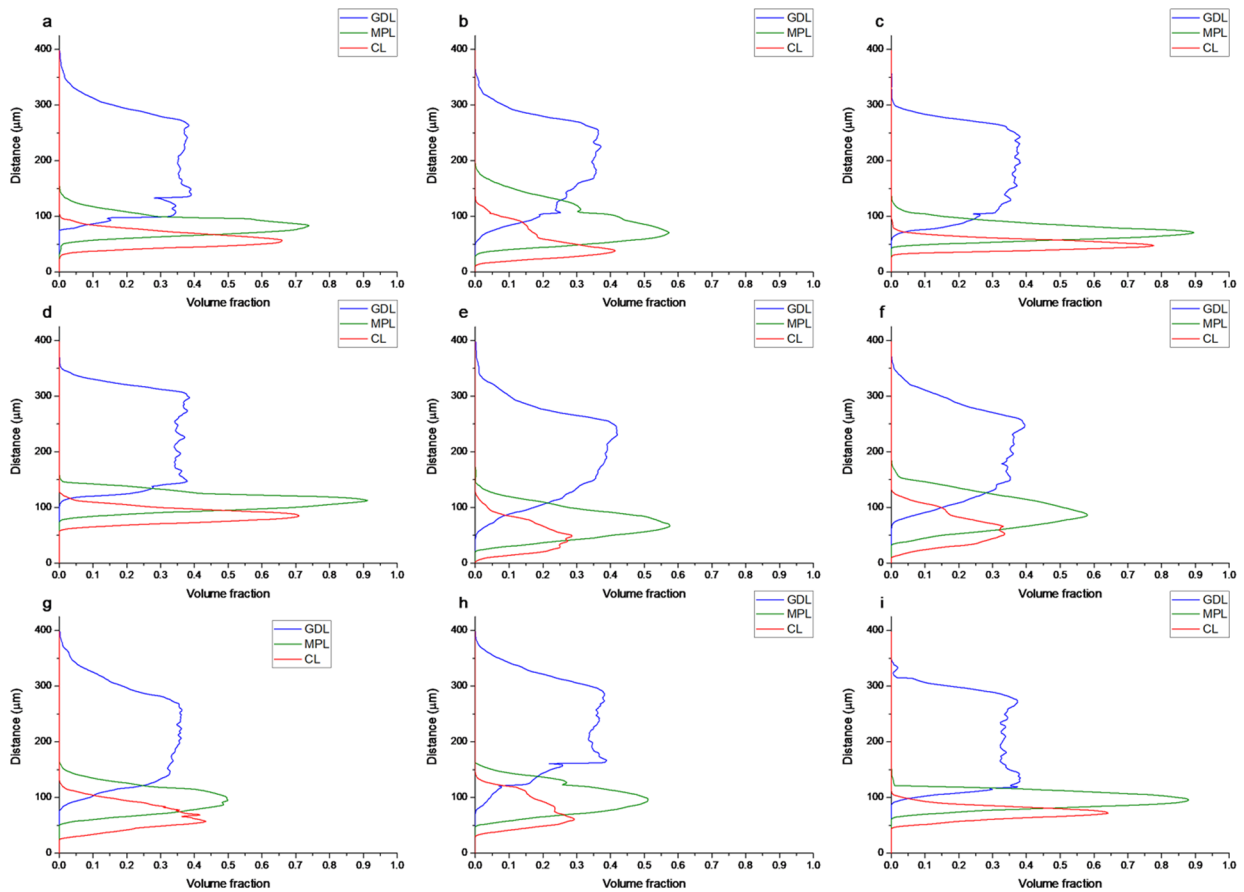


Fig. 2. Distribución de la fracción volumétrica de GDL, MPL y capa catalítica a lo largo del espesor. Las etiquetas a-i corresponden a los ejemplares 1-9, respectivamente.

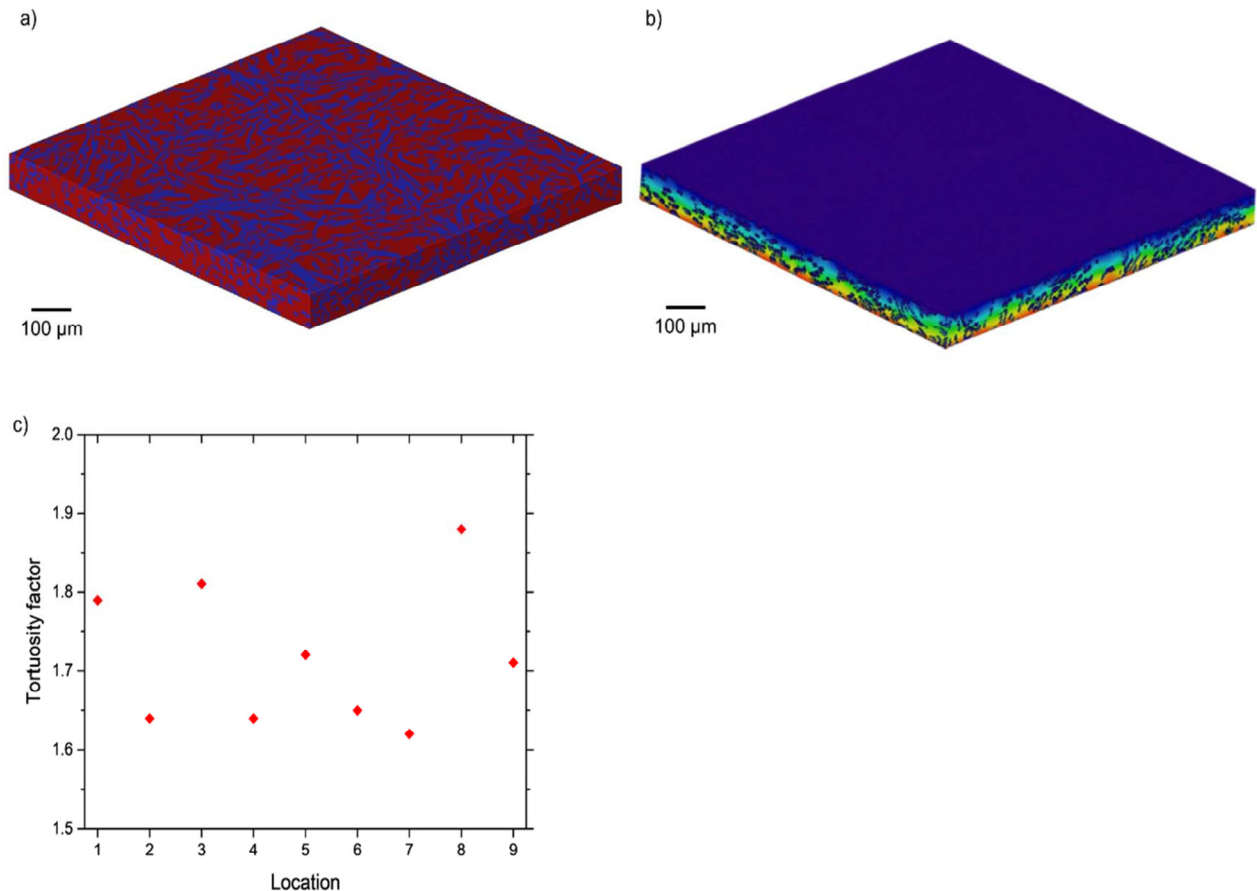


Fig. 3. a) Representación volumétrica de un ejemplar de GDL, mostrando las fibras en azul y el espacio gaseoso en rojo. b) Campo de concentraciones correspondiente a simulaciones de difusividad másica. c) Factor de tortuosidad de cada ejemplar.

4. CONCLUSIONES

Las heterogeneidades presentes en un conjunto membrana-electrodo comercial han sido analizadas usando microtomografía computarizada de rayos X. En concreto, el estudio ha considerado la estructura compuesta por la GDL, MPL y capa catalítica del cátodo presente en una celda de 25 cm². Los resultados muestran que las características morfológicas a lo largo del área activa son semejantes. Sin embargo, las heterogeneidades inherentes al proceso de fabricación y ensamblaje de la MEA conllevan variaciones del factor de tortuosidad difusivo en torno al 10%. Estas fluctuaciones, aunque no cabe esperar que tengan un efecto muy significativo en el *performance* de la pila, pueden afectar sensiblemente a las tasas de degradación local. Este aspecto será analizado extensivamente en trabajo futuro.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por las ayudas a la Investigación en Energía y Medio Ambiente de la Fundación Iberdrola España y la beca ST/R006873/1 concedida a P. A. García-Salaberri por la STFC Global Challenge Network in Batteries and Electrochemical Energy Devices.

Bibliografía

- [1] P. A. García-Salaberri et al., Int. J. Heat Mass Tran. 127 (2018) 687-703.
- [2] J. Hack et al., J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3045-F3052.
- [3] P. A. García-Salaberri et al., Int. J. Heat Mass Tran. 86 (2015) 319-333.
- [4] P. A. García-Salaberri et al., Electrochim. Acta 295 (2019) 861-874.

Simulación de una pila PEMFC "air-breathing" utilizando el código OpenFOAM

Norbert Weber¹, Paloma Ferreira-Aparicio², Antonio M. Chaparro²

¹Helmholtz-Zentrum Dresden – Rossendorf (Alemania)

²Dep. de Energía, CIEMAT (España)

RESUMEN: *Estamos utilizando el código abierto OpenFOAM para simular el funcionamiento de una pila de combustible de tipo PEMFC de interés para aplicaciones portátiles que funcionan con hidrógeno. En la misma, el cátodo "air-breathing" funciona con aire ambiental sin requerir elementos convectivos. El ánodo funciona con una presión estática de hidrógeno, en modo "dead-end", y permite la permeación del agua producida por medio de una membrana hidrofílica, lo que le lleva a un funcionamiento con estequiometría $\lambda=1.0$. Este tipo de pila ha sido desarrollada en el CIEMAT para pequeñas aplicaciones portátiles en las que el peso y volumen del sistema deben reducirse al mínimo necesario, mientras que el aprovechamiento de hidrógeno debe maximizarse. Originariamente desarrollada para pilas de combustible de óxido sólido, la aplicación del código openFuelCell en pilas de tipo PEMFC es una actividad novedosa. El programa que se está desarrollando nos permitirá conocer aspectos esenciales del funcionamiento de la pila, como la curva de polarización, transporte de agua líquida, distribución de temperaturas, y distribución del calor generado.*

ABSTRACT: *The open-source CFD code OpenFOAM is being used to simulate the operation conditions of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), with an 'air-breathing' cathode. The fuel cell operates with ambient air without additional convective elements. The anode works in dead-end mode using a static H_2 pressure of 0.5bar, and with a hydrophilic membrane to allow for the evacuation of liquid water. This mode allows for 100% hydrogen consumption in the electrochemical reaction, i.e. $\lambda=1.0$. This fuel cell type is being developed in CIEMAT and applied to small portable applications where extra weight and volume must be minimised, while maximizing hydrogen utilization. Being originally developed for solid oxide fuel cells, the openFuelCell model is extended to PEMFCs for the first time. It will provide basic knowledge of this special fuel cell configuration, essential characteristics of its performance reflected by the polarization curve, liquid water transport, temperature inhomogeneities, and heat transport.*

Palabras clave: Simulación, PEMFC, hidrógeno, OpenFOAM.

Keywords: Simulation, PEMFC, hydrogen, OpenFOAM.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de pilas de combustible poliméricas (PEMFC) en dispositivos portátiles puede contribuir a mejorar el rendimiento, la seguridad, el tiempo de recarga, y la autonomía de los mismos. A medida que aumentan los requerimientos de potencia y energía, el uso de pila PEMFC con hidrógeno almacenado aumenta las prestaciones con respecto del uso de baterías. Sin embargo, la mejora de la portabilidad de la pila PEMFC requiere de una serie de modificaciones en su arquitectura, con respecto de las configuraciones convencionales [1].

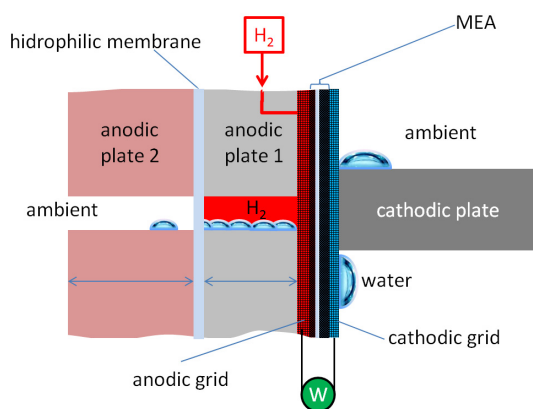
El Grupo de Pilas de Combustible de Baja temperatura del CIEMAT desarrolla dentro del proyecto E-LIG-E, una nueva configuración de pila PEMFC con objeto de mejorar sus prestaciones en aplicaciones portátiles con hidrógeno con potencias eléctricas de hasta unas pocas decenas de vatios. Las modificaciones más significativas en la nueva configuración las constituyen un ánodo cerrado ("dead-end") que además es permeable al agua, y un cátodo "air-breathing", capaz de un funcionamiento pasivo sin elementos convectivos para entrada de aire. El ánodo puede funcionar consumiendo el 100% del hidrógeno de entrada, sin purgas ($\lambda=1.0$), lo que aumenta el rendimiento y autonomía de la aplicación. Por su parte, el cátodo "air-breathing" requiere un mínimo subsistema, sin consumo parásito [2].

Las condiciones de funcionamiento de los electrodos desarrollados para esta pila son extraordinariamente exigentes en comparación con los electrodos convencionales. La principal dificultad proviene del transporte pasivo de reactivos y agua líquida, que tiene lugar por fuerzas naturales, como la difusión, evaporación, y la fuerza capilar, a través de medios porosos y sobre la superficie de la pila. Para la optimización de su rendimiento es necesario tener un conocimiento adecuado de estas fuerzas, y principalmente de la influencia de distintos parámetros de la pila, como dimensiones, geometría de los componentes (membrana, electrodos, contactos, placas), propiedades de los materiales (morfología, porosidad, permeabilidad...), y parámetros del ambiente externo (humedad, temperatura, gravedad). De esta forma se puede predecir la respuesta de la pila PEMFC portátil, plasmada en su curva de polarización, así como las posibles vías de optimización de la misma. Esta compleja actividad teórica, basada en principios básicos de procesos de transporte de materia y calor y de reactividad, solo puede llevarse a cabo mediante simulación numérica, en las ecuaciones diferenciales fundamentales se resuelven por métodos numéricos bajo condiciones de contorno idóneas.

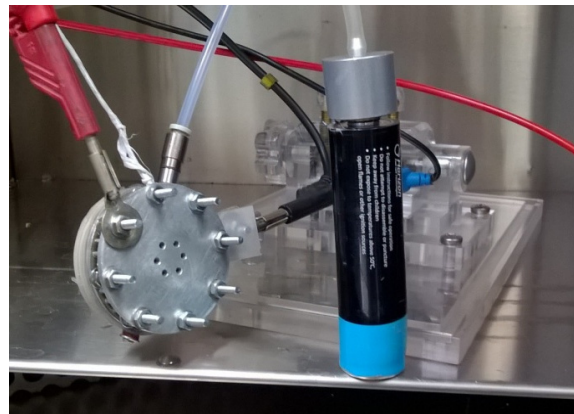
En esta comunicación se describe la aplicación de un código particular, conocido como "openFuelCell" a la resolución de las ecuaciones de transporte en una pila air-breathing como la desarrollada en CIEMAT.

2. DESCRIPCIÓN DE LA PILA PEMFC PORTÁTIL

Un esquema de la pila de combustible modelizada se muestra en Fig.1a, y una fotografía de la misma en Fig.1b, según [3]. La arquitectura del ánodo permite la entrada de una presión estática de hidrógeno, de unos 0.5bar, y la salida del agua a través de una membrana hidrofílica permeable que evita su encharcamiento y consiguientes pérdidas por polarización. Por su parte, el cátodo funciona en modo pasivo "air-breathing", permitiendo la entrada de aire y salida de agua a través de su estructura porosa (Fig.1a).



(a)



(b)

Fig. 1. a) Esquema del funcionamiento de la pila "air-breathing" PEMFC portátil, no a escala. b) Fotografía de una realización de la misma, incluyendo un cartucho de hidrógeno almacenado en hidruros metálicos.

Al conectar la carga tiene lugar el consumo estequiométrico del hidrógeno en el compartimento anódico (en rojo en Fig.1a), así como del oxígeno en el cátodo "air-breathing" (azul en Fig.1b). El agua producida en el cátodo puede difundir en los dos sentidos: bien hacia su superficie externa en contacto con el ambiente y una rejilla colectora de corriente, desde donde se elimina por evaporación; o bien hacia el ánodo a través de la membrana electrolítica, desde donde se elimina por permeación selectiva a través de la membrana hidrofílica. La producción de electricidad es continua mientras se esté suministrando H_2 y la carga esté conectada. La pila con área activa de unos 7cm^2 alcanza en condiciones estacionarias una potencia media de 1W.

3. PLANTEAMIENTO GENERAL Y ECUACIONES FUNDAMENTALES

En este resumen no es posible hacer una explicación rigurosa de las ecuaciones y condiciones de contorno que afectan al funcionamiento de la pila de Fig.1, sin embargo, se exponen a continuación las características generales del planteamiento que se está siguiendo. Para la simulación, las ecuaciones diferenciales a resolver describen el transporte de los gases en los medios porosos

de los electrodos y la placa distribuidora de gases, así como del agua líquida. En cada punto de la malla construida sobre la pila deben resolverse:

- Continuidad para mezcla de gases (1)
- Conservación de momento para mezcla de gases. Se utiliza la ecuación de Navier-Stokes tanto en los canales como en los electrodos porosos (ley de Darcy) (2)
- Conservación de especies (3)
- Transporte de momento y continuidad para agua líquida (4)
- Conservación de agua en la membrana
- Potencial eléctrico y corriente
- Energía (5)

$$\nabla \cdot (\varepsilon(1-s)\rho_g \mathbf{u}_g) = -S_{v-l} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\varepsilon(1-s)\rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g) = \\ -\varepsilon(1-s)\nabla p_d + \nabla \cdot (\varepsilon(1-s)\mu_g \nabla \mathbf{u}_g) \\ -\varepsilon^2(1-s)^2 \frac{\mu_g}{K_g} \mathbf{u}_g - \varepsilon(1-s)\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} \nabla \rho_g \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\varepsilon(1-s)\rho_g \mathbf{u}_g y_i) = \\ \nabla \cdot (\varepsilon(1-s)\rho D_i \nabla y_i) - S_{v-l} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon s) = \nabla \cdot (\rho D \nabla s) + S_{v-l} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\left(\rho_g c_{p,g} \varepsilon(1-s) \mathbf{u}_g + \rho_w c_{p,w} \frac{K_w}{\mu_w} \nabla p_c \right) T \right) \\ = \nabla \cdot (k \nabla T) - h_c S_{v-l} + S_T \end{aligned} \quad (5)$$

Cada ecuación se resuelve con sus correspondientes condiciones de contorno, que vienen dadas por la reacción electroquímica, y la transferencia de agua entre ánodo y cátodo. Para cada ecuación debe elegirse los parámetros adecuados de cada componente de la celda y especie. Además es necesario considerar las condiciones de funcionamiento de la pila de combustible de Fig.1:

Fig. 2. Ecuaciones del modelo.

- Ánodo alimentado con H₂ seco a 0.5 bar.
- Cátodo alimentado con aire ambiental, 20°C y 35%RH.
- Temperatura de la celda: 40°C.
- Área activa: 7.1cm²

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos hasta el momento nos han mostrado algunos aspectos de interés sobre el funcionamiento de la pila. En concreto hemos simulado la distribución de agua líquida y de temperaturas dentro de la pila y el flujo convectivo natural de aire en su entorno. Finalmente se han obtenido las primeras curvas de polarización.

La Fig. 3 muestra el modelo de la celda, con el aire ambiental en color azul, el electrólito en amarillo y la GDL del ánodo en color rojo. La placa catódica, a la izquierda, está formada por una estructura columnar de aluminio, mientras que la anódica, a la derecha, es de plástico. El calor se genera principalmente en la capa del electrólito (por calentamiento óhmico) y en el lado catódico, donde la reducción de oxígeno

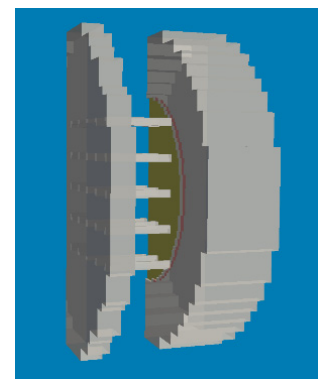


Fig. 3. Modelo en OpenFOAM.

produce las mayores pérdidas. Como vemos en la Fig. 4a, la placa catódica quita mucho calor de la zona de reacción mientras que la placa plástica del ánodo conserva bien la temperatura, dando lugar a un gradiente térmico que aumenta de cátodo a ánodo. El mismo efecto se observa en la Fig. 4b: las púas de aluminio bajan la temperatura local en la pila. Como consecuencia del intercambio de calor entre la pila y el ambiente se produce una convección natural de aire en el entorno de la pila que se muestra en Fig. 4c.

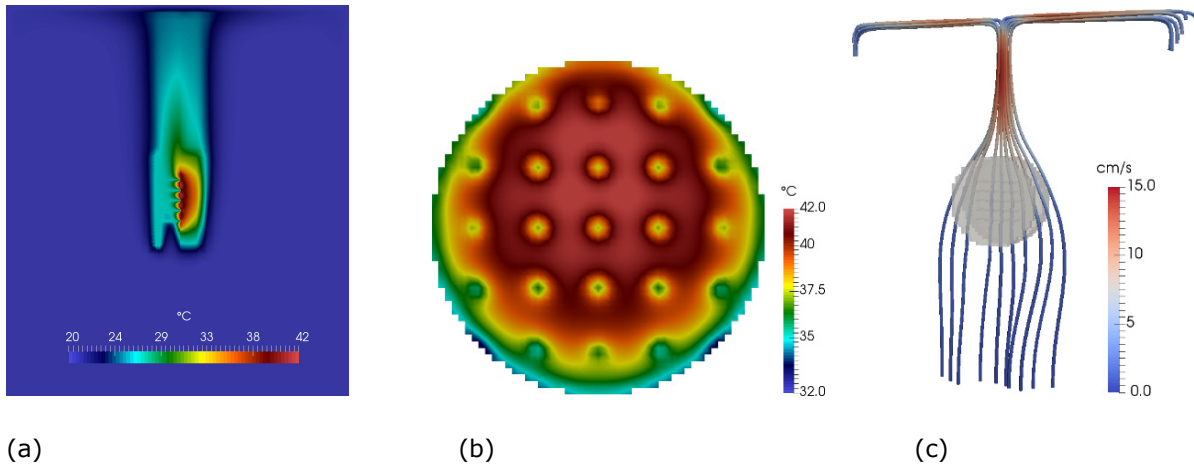


Fig. 4. a-b) Distribución de temperatura. c) Convección de aire en el entorno.

Finalmente, las curvas de polarización resultado de la simulación se muestran en Fig. 5, comparada con la curva experimental.

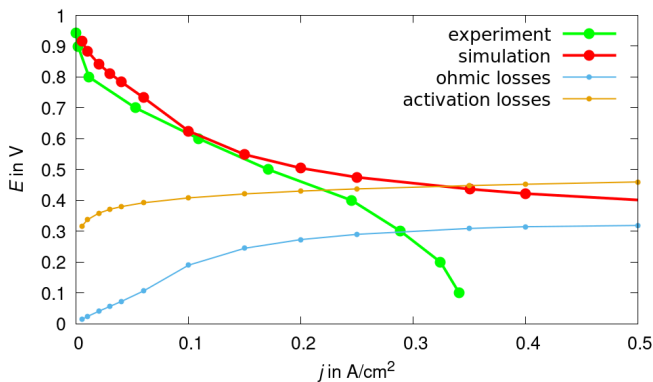


Fig. 5. Curvas de polarización experimental (verde) y simulada (rojo), así como pérdidas debidas a polarización óhmica (azul), y por activación (naranja).

Se observa que hay buena correspondencia a bajas densidades de corriente entre la simulación y el experimento. Para altas densidades de corriente la simulación no es capaz por el momento de tener en cuenta la limitación de corriente debida a la acumulación de agua líquida en ánodo y cátodo. Esta parte está siendo optimizada en el presente.

5. CONCLUSIONES

Se muestran resultados iniciales sobre la simulación de una pila "air-breathing" para aplicaciones portátiles, utilizando el código abierto openFuelCell.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado con fondos del Ministerio de Economía y Competitividad y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), Project E-LIG-E, ENE2015-70417-P (MINECO/FEDER). N. Weber agradezca el apoyo financiero del "Deutschen Akademischen Austauschdienst" (servicio de intercambio académico alemán) y las discusiones fructíferas con S. Beale, W. Lehnert, U. Reimer y S. Zhang.

Bibliografía

- [1] "Portable Hydrogen Energy Systems", P. Ferreira-Aparicio y A.M. Chaparro (Editores), Academic Press, Londres 2018.
- [2] Patente ES2466590 A1, "Pila de Combustible", CIEMAT.
- [3] Modelo de Invención, solicitud U201930869, "Pila de combustible que funciona con hidrógeno", CIEMAT.
- [4] openFuelCell: openfuelcell.sourceforge.net

Conductividad protónica en membranas compuestas de Polibencilimidazol para aplicación en PEMFC de moderada temperatura

Abel Garcia-Bernabé¹, Jorge Escorihuela^{1,2}, Andreu Andrio³, Enrique Gimenez⁴, Vicente Compañ¹

¹Departamento de Termodinámica Aplicada, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n 46002 Valencia-Spain.

²Departament de Química Orgànica Universitat de València, Av. Vicent Andrés Estellés s/n 46100 Burjassot, Valencia-Spain

³Departament de Física Aplicada. Universitat Jaume I, Av. Sos Bayray s/n 12071 Castellón de la Plana-Spain

⁴Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n 46002 Valencia-Spain

RESUMEN: Membranas compuestas formada por polibencilimidazol (PBI) y cuatro tipos de relleno han sido preparadas por casting. Los rellenos utilizados para la preparación de las membranas compuestas han sido Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF), líquidos iónicos (IL) con catión de tipo imidazol, sales de metalcarborano y tetrafenilborato, y nanofibras de sílice funcionalizadas. Estas membranas tienen una alta estabilidad química y térmica. El dopaje con ácido fosfórico a las membranas le proporciona una alta conductividad protónica a temperatura alta (150°C a 200°C) incluso en condiciones anhidras, manteniendo sus propiedades de estabilidad química y térmica. Esta característica hace que estas membranas compuestas ser susceptible de ser utilizadas como membranas de intercambio protónico en pilas de combustible a moderadas temperaturas.

ABSTRACT: Composite membranes formed by polybecilimidazole (PBI) and four types of filler have been prepared by casting. The fillers used for the preparation of composite membranes have been Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF), ion liquids (IL) with imidazole-type cation, metalcarborane and tetraphenylborate salts, and functionalized silica nanofibers. These membranes have high chemical and thermal stability. Phosphoric acid doping to membranes provides high protonic conductivity at high temperature (150°C to 200°C) under anhydrous conditions. The chemical and thermal stability are still high. These composite membranes are susceptible to use as proton exchange membranes in fuel cells at moderate temperatures.

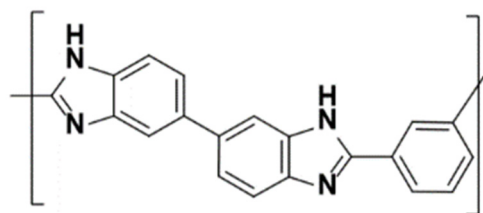
Palabras clave: membranas de intercambio protónico, polibencilimidazol, membranas compuestas, conductividad protónica, espectroscopia electroquímica de impedancia.

Keywords: proton exchange membrane, polybenzimidazole, composite, proton conductivity, electrochemical impedance spectroscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Las membranas electrolíticas de polímero (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) constituyen la parte fundamental de la tecnología de pilas de combustible, que permite la conducción de los protones entre el ánodo y el cátodo [1], [2]. Entre las membranas más utilizadas en la tecnología de pilas de combustible a bajas temperaturas, se encuentran los polímeros ácidos perfluorosulfónicos como es el Nafión®, debido a su alta conductividad protónica, estabilidad química y electroquímica, y propiedades mecánicas a temperaturas por debajo de 90°C y condiciones de alta humedad [3]. En su contra, las membranas de Nafión® tienen como inconvenientes su peligroso proceso de fabricación y alto costo, además que la conductividad protónica disminuye drásticamente a temperaturas superiores a 90°C debido a la disminución de la humedad de la membrana. Recientemente, se ha planteado el cambio de membranas con el rango operación de temperaturas bajas por otro tipo de membranas que operan en un rango de temperaturas entre las 120°C a 200°C, ofreciendo varias ventajas sobre las membranas a bajas temperatura, como la gestión del calor y del agua, así como una mayor tolerancia del monóxido de carbono en el combustible [4]. Unos de los mejores candidatos para sustituir a las membranas tipo Nafión®, son las membranas basadas en el polibencilimidazol (PBI) [5], [6].

PBI es un polímero sintético con anillos aromáticos y heteroaromáticos con alta temperatura de transición vítrea (425-436°C), y gran estabilidad química y térmica. La conductividad protónica de las membranas de PBI es baja en condiciones de baja humedad, pero se incrementa significativamente cuando son dopadas con ácido fosfórico [7], [8], [9]. Las membranas de PBI dopado con ácido fosfórico disponen de una gran estabilidad química y mecánica, además de una alta conductividad protónica a temperaturas entre 150°C y 200°C. La adición de rellenos a las membranas de PBI dopado con ácido fosfórico puede conferir una mayor conductividad protónica, así como mejoras en otras propiedades físico-químicas del material.



PBI

Fig 1. Estructura química del polibencilimidazol (PBI).

Entre los rellenos para las membranas de PBI dopado con ácido fosfórico seleccionado para este trabajo se encuentran *Metal Organic Frameworks* (MOF) [10], líquidos iónicos [11], compuestos de base cobaltocarborano [12] y nanofibras electrohiladas de sílice [13]. Los MOFs son una estructura de

materiales basados en la combinación de unidades con átomos de metal con grupos orgánicos enlazados fuertemente, creando estructuras cristalinas abiertas con porosidad regular [14]. Un subtipo de los MOF son la *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF) que son estructura de topología de zeolitas que combina un catión metálico divalente, como el cobalto o el zinc, coordinado con cuatro anillos de imidazol que forman estructuras neutras con alta estabilidad química y térmica [15], [16]. La alta microporosidad en las ZIFs favorece la conducción de protones en la matriz polimérica y esto hace que sea un candidato interesante en la tecnología de pilas de combustible.

Los líquidos iónicos (IL) son sales formadas por cationes orgánicos y aniones inorgánicas que tienen un bajo punto de fusión, y suelen ser líquidos a temperatura ambiente (por debajo de los 100°C) [17], [18]. Los ILs son compuestos con interesantes propiedades para la tecnología de las pilas de combustible, como son la alta conductividad iónica, gran estabilidad térmica y electroquímica, muy baja presión de vapor y baja lixiviación del IL en la matriz polimérica.

Las sales de cobaltocarborano (M[COSANE]) y tetrafenilborato ((M[TPB])) están formadas por aniones con una densidad de carga muy baja, siendo muy electroactivo en un proceso redox reversible, haciendo que el anión sea muy estable. Las sales de sodio de estos aniones tienen una conductividad iónica mayor o de mismo orden que su equivalente sales de litio o del ácido, lo que hacen podrían ser utilizadas como nuevas baterías de ion sodio [19].

Las nanofibras de sílice electrohiladas son rellenos que se pueden introducir fácilmente en la matriz poliméricas, proporcionando una mayor estabilidad mecánica a la membrana compuesta. Estas nanofibras se pueden funcionalizar con grupos ácidos o básicos configurando unas propiedades especiales a la membrana.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y preparación de las membranas.

La adquisición y preparación del polímero PBI utilizado, ZIF, líquidos iónicos, sales de metalcarborano y tetrafenilborato, nanofibras de sílice electrohiladas y funcionalizadas y otros reactivos se describen en las referencias [10], [11], [12] y [13]. Por línea general, las membranas se prepararon por método de casting añadiendo el correspondiente relleno (ZIF, líquidos iónicos, sales de metalcarborano y tetrafenilborato, nanofibras de sílice electrohiladas) a una disolución de PBI en *N,N*-dimetilacetamida con una concentración del 10% en peso de PBI.

2.2. Medidas de Espectroscopia Electroquímica de Impedancia.

Las medidas de conductividad protónica de las membranas se realizaron a temperatura constante en un intervalo de frecuencia de 0.1 Hz a 10 MHz, utilizando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha (Novocontrol Technologies, Hundsangen, Alemania) en el rango de temperaturas entre 0°C y 200°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Membranas compuestas PBI@ZIF

La preparación y caracterización de las membranas compuestas de PBI@ZIF-8, PBI@ZIF-67 y con una combinación de los dos ZIF al 50% cada uno, PBI@ZIF-mix se describirá en el trabajo. El dopaje de ácido fosfórico a las membranas compuestas permite incrementar la conductividad, incluso en condiciones anhidras. En la figura 2 se observa las estructuras químicas de los ZIF-8 y ZIF-67, así como la dependencia de la conductividad protónica de las membranas compuestas con la temperatura. La conductividad es superior en las membranas compuestas respecto a la membrana de PBI en todas las temperaturas, incrementándose notablemente a temperaturas superiores a 100°C, especialmente para las membranas PBI@ZIF-67 y PBI@ZIF-mix.

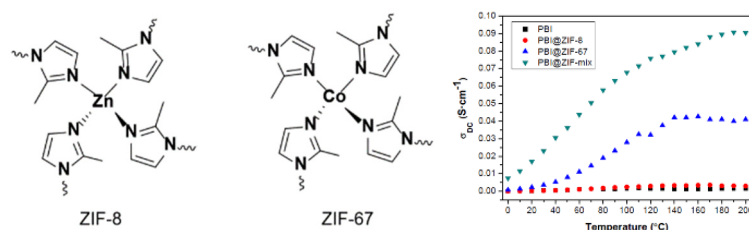


Fig 2. Estructuras químicas de los ZIF-8 y ZIF-67 (derecha) y dependencia de la conductividad protónica de las membranas compuestas de PBI con ZIFs (5% en peso) dopada con ácido fosfórico (izquierda) [10]

3.2. Membranas compuestas PBI@IL

Una serie de membranas de PBI con líquidos iónicos derivado de 1-butil-3-metilimidazol (BMIMI) han sido preparado con diferentes aniones y dopada con ácido fosfórico. En la figura 3, se muestra el diagrama de Arrhenius de la conductividad protónica con diferentes aniones del IL en una proporción del 5% en peso. La conductividad protónica de las membranas compuestas con los aniones BF_4^- , NCS^- , Br^- , NTf_2^- y PF_6^- es superior en todo el rango de temperaturas respecto a la membrana de PBI dopada con ácido fosfórico.

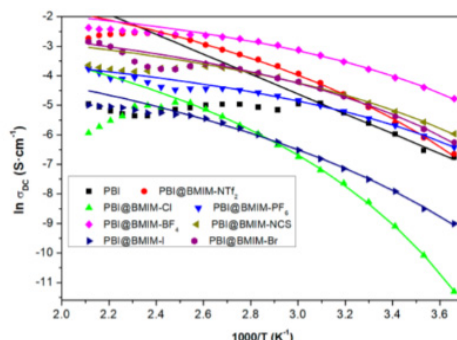


Fig 3. Dependencia del logaritmo neperiano de la conductividad protónica en función de la inversa de la temperatura de las membranas compuestas de PBI con líquidos iónicos (5% en peso) dopada con ácido fosfórico.

3.3. Membranas compuestas PBI@COSANE y PBI@TPB

Las membranas compuestas de PBI con X[COSANE] (X=H, Li y Na) y Y[TPB] (Y=Li, Na) fueron preparados al 5% en peso. La tendencia de la conductividad de estas membranas compuestas es la siguiente: $\sigma(\text{PBI@H}[\text{COSANE}]) > \sigma(\text{PBI@Na}[\text{COSANE}]) > \sigma(\text{PBI@Li}[\text{COSANE}]) > \sigma(\text{PBI@Na}[\text{TPB}]) > \sigma(\text{PBI@Li}[\text{TPB}])$ para temperatura por encima de 100°C.

3.4. Membranas compuestas PBI@SiNF

Las membranas compuestas formada con PBI y nanofibras de sílice electrohiladas PBI@SiNF, y las membranas compuestas con nanofibras funcionalizadas con grupos básicos (amino) PBI@SiNF-NH₂ y con grupos ácidos (sulfónico) PBI@SiNF-SO₃H fueron preparados, y presentan una alta conductividad en condiciones húmedas y secas, llegando a una conductividad de 4 mS/cm para la membrana PBI@SiNF-NH₂ a 200°C.

4. CONCLUSIONES

Membranas compuestas de PBI con diferentes rellenos han sido preparado por método de casting. El dopado con ácido fosfórico a las membranas compuestas de PBI permite obtener membranas con alta estabilidad térmica y química. La conductividad protónica de estas membranas compuestas, después de haber sido dopadas es alta a altas temperaturas (150°C a 200°C), incluso en condiciones anhidras. Todo esto indica que estos materiales son susceptibles de ser utilizados como membranas de intercambio de protones para pilas de combustible a moderadas temperaturas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) a través del proyecto ENE/2015-69203-R

Bibliografía

- [1] S. M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle, *Nature* 410 (2001) 910–913.
- [2] Y Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, *Appl Energy*, 88 (2011) 981-1007.
- [3] K.A Mauritz, R.B. Moore, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535–4585.
- [4] N. Uregen, K. Pehlivanoglu, Y. Ozdemir, Y. Devrim, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 2636-2647.
- [5] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z-S Liu, S Holdcroft. *J. Power Sources.* 160 (2006) 872–891.
- [6] S.-W. Choi, J.O. Park, C. Pak, K.H. Choi, J.-C. Lee, H. Chang, *Polymers* 5 (2013) 77–111.
- [7] O. E. Kongstein, T. Berning, B. Borresen, F. Seland, R. Tunold, *Energy* 32 (2007) 418–422.
- [8] K. A. Perry, K. L. More, E. A. Payzant, R. A. Meisner, B. G. Sumpter, B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci. B* 52 (2014) 26–35.
- [9] F. Mack, K. Aniol, C. Ellwein, J. Kerres, R. Zeis, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 10864–10874.
- [10] J. Escorihuela, Ó. Sahuquillo, A. García-Bernabé, E. Giménez, V. Compañ, *Nanomaterials*, 8 (2018) 775
- [11] J. Escorihuela, A. García-Bernabé, Á. Montero, Ó. Sahuquillo, E. Giménez, V. Compañ, *Polymers*, 11 (2019) 732.
- [12] I. Fuentes, A. Andrio, A. García-Bernabé, J. Escorihuela, Clara Viñas, F. Teixidor, V. Compañ, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 10173-10184.
- [13] J. Escorihuela, A. García-Bernabé, Á. Montero, A. Andrio, Ó. Sahuquillo, E. Giménez, V. Compañ, *Polymers*, 11 (2019) 1182.
- [14] S. Kaskel, *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016; Volumes 1, 2.
- [15] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103 (2006) 10186–10191.
- [16] M. Erkartal, U. Erkilic, B. Tam, H. Usta, O. Yazaydin, J. T. Hupp, O. K. Farha, U. Sen, *Chem. Commun.* 53 (2017), 2028–2031.
- [17] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 37, (2008) 123–150.
- [18] Y. -S. Ye, J. Ricka, B. -J. Hwang, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 2719–2743.
- [19] I. Fuentes, A. Andrio, F. Teixidor, C. Viñas, V. Compañ, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 15177-15186.

Curva de polarización rápida a contenido de agua constante para pilas de combustible tipo PEM de baja temperatura

Gabriel García Soriano, Sergio Margenat, José Luis Castillo, Pedro L. García Ybarra

Departamento de Física Matemática y de Fluidos, Fac. Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9,
28040 Madrid, España

RESUMEN: *La caracterización eléctrica de componentes eléctricos como las pilas de combustible se basa con frecuencia en la curva característica voltaje-intensidad o curva de polarización. Pero en pilas de combustible de baja temperatura la acumulación de agua afecta mucho a las características eléctricas. Así la caracterización eléctrica típica (a temperatura constante) puede llegar a ser un proceso muy largo (horas) y puede que no represente las condiciones de funcionamiento más realistas. El presente trabajo muestra un protocolo alternativo, basado en oscilaciones grandes de corriente que elimina gran parte de los efectos de esta acumulación de agua.*

ABSTRACT: *The characterization of electric components like fuel cells is usually based in Intensity-Voltage characteristic (polarization) curves. But in low temperature fuel cells the water accumulation has a drastic effect in the electrical characteristics. So, the typical polarization curve (at constant temperature) can be a slow process (hours) that may not well represent the actual working conditions. The present analysis proposes a protocol based in large current oscillations that strongly reduces the effects of water accumulation.*

Palabras clave: *PEMFC, control de agua, curva de polarización, I-V, caracterización rápida.*

Keywords: *PEMFC, water management, polarization curve, I-V, fast characterization.*

1. INTRODUCCIÓN: CURVA I-V TÍPICA DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE PEM Y PROTOCOLOS HABITUALES

La curva característica intensidad – voltaje, o curva de polarización, es uno de los modos más efectivos para caracterizar el funcionamiento en condiciones de trabajo de dispositivos eléctricos. El protocolo más típico para la obtención de la curva de polarización (I-V) en pilas de combustible PEM consiste en partir del voltaje a circuito abierto e ir subiendo la intensidad de corriente (aumentando la carga) y los caudales de los gases de alimentación de la pila hasta llegar a cortocircuito. A continuación, se repite el proceso de vuelta, desde cortocircuito a circuito abierto (aunque con frecuencia no se alcanza el cortocircuito). Durante este proceso se espera hasta alcanzar la estabilización del voltaje en cada valor

de corriente y se toman los pares de valores de intensidad - voltaje. Este es *grosso modo* el procedimiento recomendado por organizaciones europeas y americanas [1-4].

Para que la curva sea representativa de lo que ocurre en funcionamiento en corriente continua, los distintos valores de intensidad se deben dejar constantes el tiempo suficiente como para que los fenómenos transitorios se hagan despreciables. Con las tecnologías comerciales y experimentales actuales para celdas de combustibles, es fácil que los tiempos característicos relacionados con la capacitancia eléctrica de la pila sean del orden de decenas de segundos o más, y los tiempos de estabilización térmica y de manejo de agua pueden llegar a ser de varias horas. Si no se respetan estos tiempos, la curva característica presentaría la típica "histéresis" como la mencionada en la guía europea [4] o en [5]. Esta histéresis puede ser aceptable en un contexto más industrial de control de calidad de pilas, pero introduce una incertidumbre excesiva en un contexto más científico. Además, tiempos tan largos de cambio de corriente pueden no representar adecuadamente las condiciones de trabajo a las que se enfrentará la pila.

Una alternativa sencilla a este problema es simplemente invertir el efecto de la acumulación de calor y de agua usando oscilaciones de intensidad: dado que la cantidad de agua por unidad de tiempo y el calor producidos crecen con la intensidad generada por la pila, se puede inducir una oscilación en la intensidad, entorno a un valor (por ej., la intensidad nominal a la que operará la pila), asegurando que el tiempo de funcionamiento por encima y por debajo de ese valor nominal sean iguales (Fig. 1). Así, al final de cada ciclo se conserva la cantidad de agua y se reducen las variaciones de temperatura.

El presente trabajo muestra un ejemplo de cómo implementar estas oscilaciones en un protocolo de caracterización de pilas de combustible PEM de baja temperatura. También se realizarán comparaciones con el protocolo tradicional y la espectroscopia de impedancia.

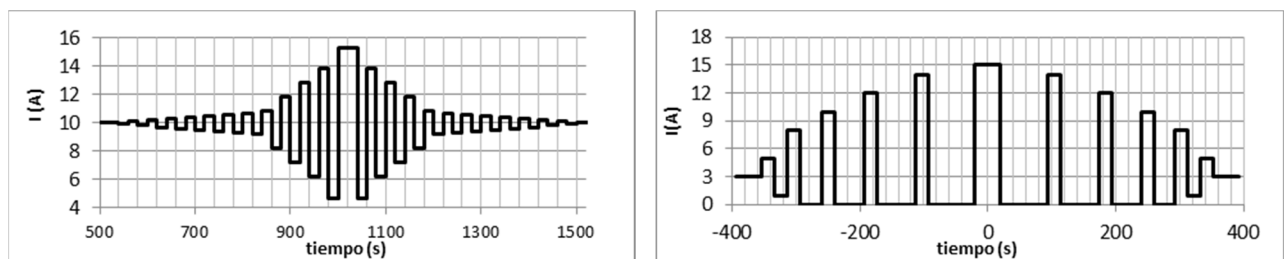


Fig. 1. Ejemplos de la forma de variación de intensidad en la celda con el tiempo, obsérvese que, en cada intervalo, el área por encima y por debajo de la corriente inicial es la misma.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Pila de combustible tomada como referencia.

La necesidad de este protocolo surge en las pilas PEM utilizadas en trabajos anteriores [6-7] donde el MEA, de 7 X 7 cm² de superficie activa, está formado

por membrana de Nafion® XL, GDLs de tela de carbón no tejida (Freudenberg H24C3), catalizador Pt/C al 60% de platino en peso (Johnson Matthey HiSPEC® 9100) depositado por electro spray, con cargas de platino de $0.13 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Con estos MEAs se producen pilas en las que el tiempo característico de los fenómenos capacitivos es el orden de decenas de segundos. Se realizaron varios montajes con hardware comercial de Electrochem y Baltic FC, y con componentes de diseño propio. En todos los casos las pilas se operaron en régimen auto-humidificado, utilizando cargas electrónicas H&H (series ZS y PL) y controladores de flujo de masa Brokhorst para el hidrógeno (99,99% pureza) y para el aire, que procedía de un compresor Bogue sin aceite.

Las pruebas realizadas en el montaje Baltic y en las pilas de diseño propio se realizaron tanto en modo "dead-end" del ánodo, como en modo "flow-through". Mientras que las pruebas en la pila de Electrochem, fueron sólo a ánodo en modo "flow-through". El caudal de aire en las pruebas en "flow-through" se ajustó para mantener el voltaje de salida estable en $\pm 1 \text{ mV}$ durante 3 h.

El protocolo aquí presentado lo hemos llamado a contenido de agua constante porque se perseguía que tanto el contenido de agua como los caudales de la pila se mantuvieran constantes en torno a los valores correspondientes a un valor nominal de la corriente (10 A generalmente). Pero se puede definir también un protocolo, similar y más complejo, a estequiometrías constantes, y que probablemente llevaría a una menor variación del contenido de agua de la pila.

Los resultados corresponden a la configuración con el Baltic sin control térmico y a la de Electrochem con control térmico (por calefactores eléctricos, controladores Toho TTM-005 y termopares tipo T). La temperatura a la salida de los gases se midió con termistores (Murata NXRT15WF104FA1B) conectados a un Arduino con resistencias de $100 \text{ k}\Omega$ y alimentados con el voltaje de 3.3V de la salida del Arduino.

Se espera que la utilización de este protocolo sea útil también en configuraciones muy distintas a las presentadas siempre que el tiempo característico de los procesos capacitivos de la pila sea suficientemente largo como para que otros efectos acumulativos se hagan importantes a lo largo del protocolo tradicional de la curva de polarización cuestionando su validez.

2.2. Protocolo propuesto y modificaciones posibles.

El protocolo utilizado queda bien representado en la Fig. 1:

1º Se parte de unas condiciones nominales en las que se han estabilizado todos los parámetros dinámicos de la pila (caudales, temperatura y humedad de los gases de entrada, intensidad y voltaje...) (por ej., hasta que varíen menos de un 1% en una hora).

2º Se varía la intensidad de corriente manteniendo el resto de los parámetros constantes. En cada valor de corriente, ésta se mantiene constante un tiempo suficiente como para que los efectos capacitivos de la pila sean despreciables (por ej., 10 veces la constante de tiempo medida con el método "current interruption").

3º Se toman valores de corriente e intensidad en ese momento.

4º Se varía la intensidad en sentido contrario y se repiten los pasos 2 y 3. La variación debe producirse en ciclos de subida y bajada. Por ej. (Fig. 1): partiendo de 10 A, se pasa sucesivamente a 9.9, 10.1, 9.8, 10.2, 9.7, 10.3... El tiempo de permanencia en cada oscilación se calcula de tal manera que el área por encima y por debajo de la línea de intensidad nominal sea la misma. Generalmente el

tiempo por encima y por debajo de la corriente de referencia conviene que sea el mismo, salvo al aproximarse a las condiciones de circuito abierto y cortocircuito donde conviene explorar otros valores.

5º Cuando se alcanza la variación de intensidad máxima a evaluar (por ej., 15.3 A) se repite la secuencia del punto 2 al 4, con valores de intensidad en orden inverso. Por ej., si la subida acaba en la secuencia: 5.2, 13.8, 4.7, 15.3, la bajada debe empezar con: 15.3, 4.7, 13.8, 5.2...

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curva de polarización obtenida con el protocolo propuesto "mezcla" peculiaridades de la curva característica habitual y de la espectroscopia de impedancia. En particular, da una resistencia interna (pendiente) en la zona óhmica de la gráfica I-V que resulta mayor a la medida usando un protocolo en que se mantengan constantes las estequiometrias de los gases. La Fig. 2 muestra la comparación de una curva característica obtenida usando este método con otra utilizando el protocolo habitual y llegando a la estabilización (variaciones de pocos milivoltios en horas). Nótese que no se incluyó en el circuito una fuente de alimentación parar compensar la caída de tensión en los cables, por lo que no se pudo alcanzar el cortocircuito. Las diferencias entre las pendientes provienen en primer término de la accesibilidad de los gases a la zona catalítica y en segundo lugar a las variaciones del contenido de agua del MEA.

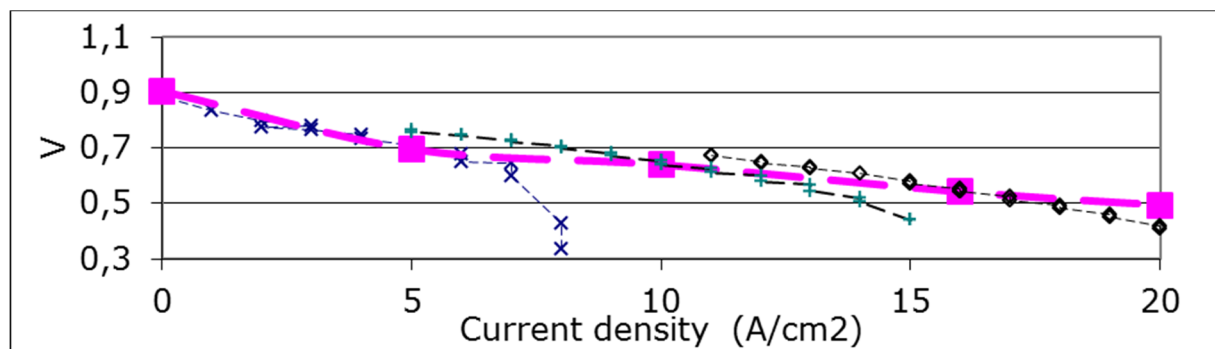


Fig. 2. Comparación de líneas características isotermas a 60 °C (línea gruesa) y curvas características de contenido constante de agua para 5 A, 10 A y 15 A (líneas finas).

Las resistencias calculadas con una curva de polarización a contenido constante de agua son semejantes, aunque se obtienen valores menores a los obtenidos por espectroscopia de impedancia (donde también se hace oscilar la corriente manteniendo constantes los flujos de gas).

La temperatura tiene un efecto muy grande, no sólo sobre las reacciones químicas, sino también sobre los fenómenos de difusión y la tasa de eliminación de agua, por lo que el protocolo de caracterización debe realizarse manteniendo la isothermicidad de forma tan precisa como sea posible.

Por otro lado, el efecto de la intensidad de corriente sobre la temperatura es principalmente acumulativo: el calor generado hace aumentar la intensidad de corriente y la temperatura es una integral de este calor. Esto significa que el protocolo aquí presentado puede tener menor impacto térmico sobre la pila que el tradicional. De hecho, las variaciones de temperatura de salida de aire con el protocolo propuesto en las pilas estudiadas en ausencia de control externo de temperatura eran inferiores a 0.5 °C.

4. CONCLUSIONES

Se ha presentado un protocolo para la obtención de la curva característica de pilas de combustible donde los fenómenos acumulativos sean importantes para tiempos mayores que los capacitivos propios de la pila. En estos casos, este protocolo permite una caracterización más rápida que el protocolo tradicional manteniendo una alta fiabilidad. Dado su carácter oscilatorio y al mantener constantes los caudales de gases, la resistencia interna obtenida con este protocolo da valores entre los obtenidos por el protocolo tradicional y los obtenidos por espectroscopia de impedancia.

Agradecimientos

El trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Ciencia, Innovación y Universidades y la Agencia Estatal de Investigación (AEI), mediante el proyecto HYCOGEN, referencia RTC-2017-6730-3, cofinanciado por la Unión Europea a través del FEDER (Fondo Europeo de Desarrollo Regional).

Bibliografía

- [1] Fabrice Micoud, Sébastien Rosini, Ceastacktest, *WP5: International standard status report*. The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU),
https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/project_results_and_deliverables/D5.1_Internationalstandards_final_130320%20%28ID%202849664%29.pdf
- [2] *Project Endurance: Handbook Of Test Procedures And Protocols*,
<http://www.durablepower.eu/index.php/handbook/54-handbook-of-test-procedures-and-protocols>
- [3] US fuel cell Council, *USFCC Single Cell Test Protocol*, 05-014B.2
<http://www.members.fchea.org/core/import/PDFs/Technical%20Resources/MatComp%20Single%20Cell%20Test%20Protocol%2005-014RevB.2%20071306.pdf>

- [4] G. Tsozridis, A. Pilenga, G. De Marco, T. Malkow, *EU Harmonised Test Protocols for PEMFC-MEA Testing in Single Cell Configuration for Automotive Application*, The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) The European Commission's science and knowledge service, 2015
<https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/eu-harmonised-test-protocols-pemfc-mea-testing-single-cell-configuration-automotive>.
- [5] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides, *Journal of Power Sources* **183** (2008) 260–274.
- [6] S. Martin, P.L. Garcia-Ybarra, J.L. Castillo, *Applied Energy* **205** (2017) 1012-1020.
- [7] S. Martin, P.L. Garcia-Ybarra, J.L. Castillo, *Journal of Power Sources* **195**, 9 (2010) 2443-2449.

Estudio del comportamiento de nuevas GDLs en función de su contenido en celulosa de algodón.

A. J. Navarro, M. A. Gómez y J.J. López Cascales*

Dep. Ingeniería Química y Ambiental,
Universidad Politécnica de Cartagena
Campus Alfonso XIII, Aulario C
30203 Cartagena, Murcia, España

RESUMEN: *En este trabajo presentamos resultados preliminares de nuevas GDL desarrolladas enteramente en nuestros laboratorios, las cuales han sido fabricadas mediante una técnica similar a la empleada en el sector del papel. En este sentido, indicar que este trabajo se centra en el estudio del efecto del contenido en celulosa de algodón sobre diferentes propiedades que están directamente relacionadas con el comportamiento de las GDLs en una celda de tipo PEM, como son la conductividad eléctrica, la porosidad y la permeabilidad a los gases. Por último, el comportamiento de una de las GDL fabricadas fue estudiado en una celda combustible de tipo PEM de cátodo abierto.*

ABSTRACT: *In this work, we present some preliminary results of GDLs entirely developed in our lab based on the technique widely used in the paper industry. In this sense, we studied the effect of the content in cotton cellulose on the electric conductivity, porosity and permeability to gases of the developed GDLs. Finally, one of the GDLs was tested on a open cathode PEMFC.*

Palabras clave: *GDL, PEMFC de cátodo abierto, conductividad eléctrica, porosidad, permeabilidad.*

Keywords: *GDL, open cathode PEMFC, electric conductivity, porosity, permeability.*

1. INTRODUCCIÓN

Los electrodos porosos empleados en pilas de combustible tipo PEM juegan un papel fundamental regulando la distribución de los gases hasta la superficie del catalizador, conduciendo los electrones hasta los platos colectores de corriente eléctrica y gestionando el agua generada en las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el interior de la pila [1]. Sin embargo, y a pesar de la importante labor que realizan dichos electrodos, el estudio y desarrollo de estos electrodos ha suscitado un escaso interés dentro del ámbito de las pilas de combustible, en comparación con los otros elementos fundamentales de dichas pilas como son las membranas protónicas y los catalizadores.

A pesar de esto, durante los últimos años ha aumentado el interés por el desarrollo de nuevos electrodos porosos que presenten una elevada conductividad

eléctrica, una buena permeabilidad a los gases y una óptima hidrofobicidad [2]. Un esquema básico de la estructura de dichos electrodos porosos puede observarse en la Figura 1. Así, dichos electrodos están formados por un soporte poroso conductor, que juega un papel fundamental permitiendo el paso de los gases hasta alcanzar la capa microporosa, y transportando la corriente eléctrica hasta los colectores de corriente en el interior de la pila [3]. Esta parte del electrodo suele denominarse como CPL (Carbon Paper Layer). Junto a la CPL se adhiere una micro capa porosa que optimiza la difusión de los gases hasta la superficie del catalizador, denominada MPL (Micro Porous Layer) [3]. Por tanto, la morfología y estructura porosa de dichos electrodos tanto en lo que respecta a su CPL como a su MPL, juega un papel fundamental en el rendimiento de la pila al regular el flujo de gases y la evacuación del agua generada en la pila [2-5]. Al conjunto formado por la CPL y la MPL, se denomina GDL (Gas Diffusion Layer).

Por otra parte, y a pesar de que el coste de las GDLs representa tan solo un 30 % del precio total de una MEA, el desarrollo de nuevas GDLs mas económicas, es un aspecto que está atrayendo el interés de diferentes grupos de investigación durante estos últimos años, con el fin de facilitar la implantación de esta tecnología en nuestra sociedad [6,7].

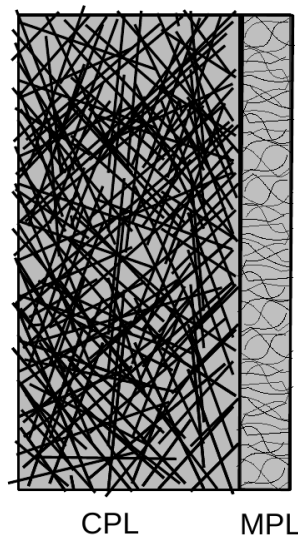


Fig.1: Estructura de una GDL empleada en pilas de combustible tipo PEM: CPL (Carbon Paper Layer) y la MPL (Micro Porous Layer)

Así, en este trabajo presentamos los resultados preliminares relacionados con la caracterización de diferentes GDLs en función de su contenido en fibra de celulosa, a partir del estudio de las propiedades mas relevantes que están relacionadas con su comportamiento en una pila de combustible, como son su conductividad eléctrica, permeabilidad a los gases y porosidad. Por último, una de las GDLs generadas fue empleada en la formación de una MEA para estudiar su comportamiento en una celda de tipo PEM de cátodo abierto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Método de preparación de las GDLs

El método de preparación de las CPL sigue el procedimiento estándar empleado en la industria del papel [6-8]. Así, a partir de la generación de una pasta de papel compuesta por fibra de carbón (FC) de 1 mm de longitud, celulosa de algodón (CL) y grafito (GF) de 50 micrómetros, se procedió al filtrado y prensado de dicha pasta para generar una hoja de papel carbón de unos 0.45 mm de espesor. El contenido en fibra de carbón y de grafito se mantuvo constante a lo largo del presente estudio, variando únicamente el contenido de celulosa. Así, las composiciones de las CPLs sintetizadas vienen recogidas en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de los diferentes CPLs sintetizadas en este trabajo.

Número de muestra	Fibra de carbón (FC)	Celulosa (CL)	Grafito (GF)
CPL-1	1,84g (53 %)	0.5g (14.5 %)	1.1g (32.5 %)
CPL-2	1.84g (46.7 %)	1.0g (25.3 %)	1.1g (28 %)
CPL-3	1.84g (41.4 %)	1.5g (33.8 %)	1.1g (24.8 %)
CPL-4	1.84g (37 %)	2.0g (40 %)	1.1g (23 %).

Un componente epóxi-bicomponente fue empleado como ligante durante el proceso de fabricación de la CPL, el cual fue añadido durante la formación de la pasta de papel.

Con el fin de mejorar la conductividad eléctrica de las GDLd generadas, las CPLs fueron sometidas a un primer tratamiento térmico a 200 °C durante 8 horas, seguido de uno a 300 °C durante 2 horas y por último, a un tratamiento a 1000 °C durante 15 minutos, obteniéndose al final del proceso una reducción del espesor de la película hasta alcanzar los 0.37 mm de espesor, lo que supone una reducción de un 17 % respecto al espesor de la hoja de carbón producida inicialmente.

Una vez fabricada la CPL, la MPL fue generada por deposición mediante aerografía, de una fina capa de carbón de 100 micras de espesor, empleando para ello una suspensión de carbon black en 2-propanol. En este caso, el ligante empleado con el carbon black fue una solución de Politetrafluoroetileno al 60 % de Aldrich, que fué añadido en una proporción de un 20 % respecto al contenido de carbón. De esta forma, el politetrafluoroetileno (Teflón) además de actuar como ligante del carbón de la MPL, también actúa como hidrofugante de la GDL generada.

2.2 Propiedades analizadas

2.2.1 Permeabilidad a los gases.

La permeabilidad a los gases fue determinada mediante un porosímetro Patex 288 tipo Gurley como el mostrado en la Figura 2.A. En este caso, la superficie de paso de aire fue de 6.45 cm² y el método de ensayo se ajusta a la norma UNE 57066-2:2003. Por tanto, la permeabilidad expresada como caudal de aire por unidad de superficie, tendrá las unidades de cm/s.

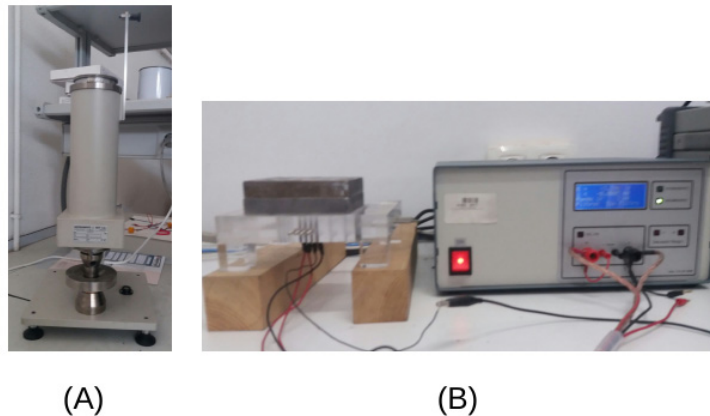


Fig.2: Porosímetro Gurley (A) y sistema de cuatro puntas (B).

2.2.2. Conductividad específica.

La conductividad eléctrica específica [9] fue determinada mediante el empleo de un sistema lineal de cuatro puntas fabricado en nuestra universidad, como el que mostramos en la Fig. 2.B, con una separación entre puntas de 0.5 cm y diámetro de punta de 0.5 mm. Así, a partir de la imposición de una determinada intensidad de corriente entre dos de las puntas, se determina la diferencia de potencial entre las otras dos. Por tanto, a partir de una simple regresión lineal de I vs V, podemos determinarse la resistividad específica de las GDLs generadas a partir de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\Delta V.t.\pi}{I.ln(2)} \quad \text{Ec. 1}$$

donde ΔV corresponde a la diferencia de potencial medido, I, la intensidad impuesta y t el espesor de la GDL. Así, la conductividad eléctrica específica corresponde a la inversa de la Ec. 1, $1/\rho$, y sus unidades vienen expresadas en S.m⁻¹.

2.2.3. Porosidad de las muestras.

La porosidad de las GDLs fué determinada a partir del método del picnómetro [10], empleando queroseno como disolvente. La porosidad, ε , viene definida como:

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_s} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2}$$

siendo V_v el volumen vacío en el interior de la muestra y V_s el volumen macroscópico de la muestra. Por último indicar que la porosidad fue determinada a la temperatura constante de 25 °C.

2.3. Celda de combustible

La celda utilizada para evaluar las GDLs fue una celda de combustible de cátodo abierto en acero inoxidable, con un área efectiva de 38.5 cm². El caudal de flujo de hidrógeno fue de 50 ml/min correspondiente a un valor de $\lambda=1.5$. Todos los ensayos se realizaron a una presión de hidrógeno de 0.5 bars y a una temperatura controlada de 30 °C en el ánodo y en el cátodo. Tanto el humidificador como la línea del hidrógeno fueron termostatadas a la temperatura de 30 °C, y la humedad relativa del hidrógeno fue del 80 % durante todos los ensayos. Los canales de distribución de hidrógeno en el ánodo fueron mecanizados con una disposición paralela de 1 mm de profundidad y 2 mm de anchura, y una separación entre canales de 0.95 mm. En el caso del cátodo, la profundidad de los canales mecanizados fue de 3 mm, la anchura de de los canales fue de 2 mm y la separación entre canales de 0.95 mm. La celda fue conectada a un sistema de gestión electrónica para controlar tanto la temperatura de funcionamiento de la celda como el tiempo de purga en el ánodo.

El catalizador empleado fue platino al 20 %, el cual fue depositado sobre la MPL con una densidad superficial de 0.4 mg/cm² tanto en el cátodo como en el ánodo. La membrana protónica empleada en la formación de la MEA fue Nafion 211. En este sentido, indicar que la MEA fue generada mediante el procedimiento de prensado en caliente durante un tiempo de 2 minutos, a la temperatura de 80 °C, y una presión de 9 kg/cm².

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Conductividad eléctrica

Una de las misiones fundamentales de las GDLs es la de transferir los electrones hacia el circuito externo de la pila, por lo que la resistencia óhmica de las GDLs es uno de los aspectos clave a ser estudiado. En esta sección nos centramos en el efecto del contenido en celulosa sobre la conductividad eléctrica de las GDLs fabricadas, al presentar la celulosa un elevado carácter de aislante. La Fig. 3 muestra la variación de la conductividad eléctrica con el contenido en celulosa.

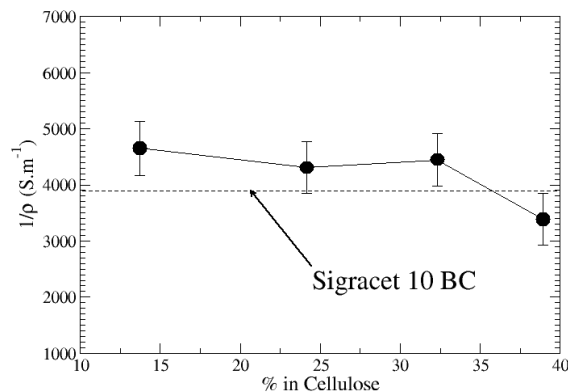


Fig. 3: Variación de la conductividad eléctrica específica, $1/\rho$, de las diferentes GDLs fabricadas en función de su contenido en celulosa. En dicha figura, se incluye la conductividad eléctrica de la GDL de Sigracet 10BC como referencia.

La Fig.3 muestra como la conductividad eléctrica de las GDLs fabricadas no se ve afectada por el contenido en celulosa hasta alcanzar un valor del 32 %. Por otra parte, las GDLs fabricadas muestran una mejora entorno al 25 % en su conductividad eléctrica respecto a la comercial de Sigracet 10BC, que hemos tomado como referencia en nuestro estudio.

El comportamiento seguido por las nuevas GDLs fabricadas puede explicarse a partir del hecho de que un incremento en el contenido de celulosa viene compensado por un incremento en el contenido en grafito atrapado en su estructura durante el proceso de filtrado al fabricar el papel carbón. Sin embargo, para contenidos en celulosa superiores al 32 %, el contenido en grafito atrapado no puede compensar la disminución en conductividad asociado con la celulosa, obteniéndose por tanto una clara disminución en la conductividad eléctrica de las GDLs.

3.2 Permeabilidad al aire.

La Fig. 4 muestra la permeabilidad al aire para las diferentes GDLs fabricadas en función de su contenido en celulosa. Así, la Fig. 4 muestra una disminución de la permeabilidad a los gases con el aumento del contenido de celulosa, hecho que era de esperar debido a que un aumento en celulosa produce un incremento en la capacidad de recubrimiento de las fibras de celulosa, obstruyendo por tanto el flujo de aire. En este sentido, indicar que un aumento de hasta un 300 % en celulosa tan solo produce una disminución del 22% en su permeabilidad. Cuando comparamos dichos resultados con los obtenidos para la GDL de Sigracet 10BC, obtenemos una disminución en la permeabilidad del 14 % para la mejor de nuestras GDLs respecto al valor obtenido para la de Sigracet 10BC.

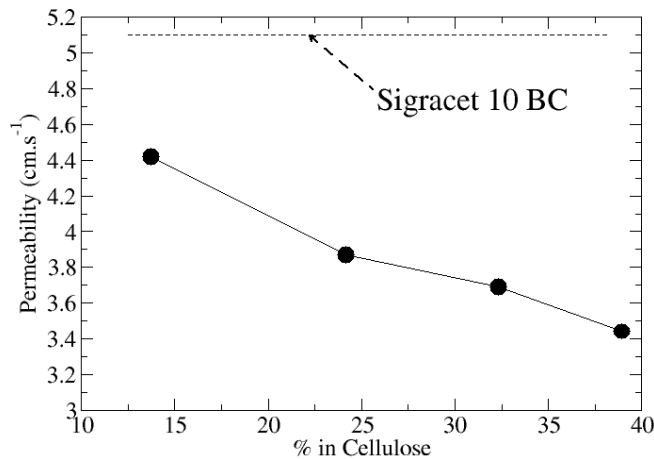


Fig. 4: Permeabilidad a los gases determinada mediante el método Gurley para las GDLs fabricadas en función de su contenido en. La línea superior corresponde a la permeabilidad determinada para la GDLs de Sigracet 10BC.

3.3 Porosidad

La determinación de la porosidad nos da idea del volumen vacío existente en el interior de las GDL, que en principio, podría estar relacionada con la permeabilidad a los gases y su capacidad para evacuar el agua generada en el proceso electroquímico. La Fig. 5 muestra los valores de porosidad para las diferentes GDLs sintetizadas en función del contenido en celulosa.

En la Fig. 5 se observa como un incremento en el contenido de celulosa produce una pequeña variación en su porosidad. Así, para un incremento en el contenido de celulosa del 13 al 24 %, su porosidad aumenta tan solo 4 %. A partir de ese punto, se aprecia una ligera disminución de su porosidad con el contenido en celulosa. Este resultado contrasta con el obtenido para la permeabilidad al paso del aire, donde la permeabilidad muestra una disminución monótona con el contenido de celulosa. Este resultado nos hace suponer que a pesar de que el contenido en celulosa no varía de forma dramática la porosidad de la GDL, sin embargo, un aumento en el contenido en celulosa produce un bloqueo en los canales existentes en su estructura que se ve reflejado en una disminución de su permeabilidad.

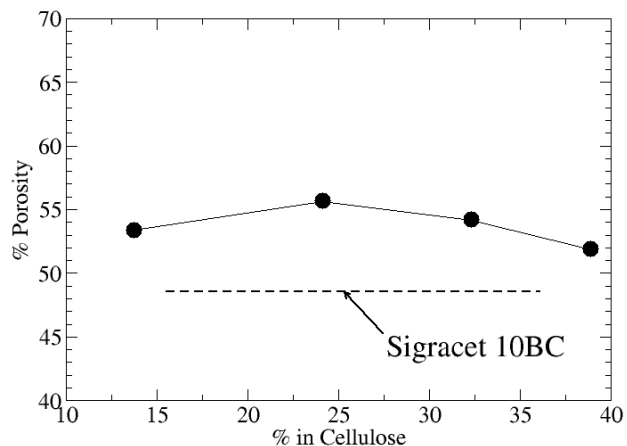


Fig. 5: Variación de la porosidad con el contenido en celulosa de las diferentes GDLs fabricadas y la de Sigracet 10BC.

3.4. Comportamiento en pila.

Considerando las diferentes propiedades determinadas en el presente trabajo, en esta sección estudiamos el comportamiento de una de las GDLs fabricadas en una celda de cátodo abierto. En este caso, la GDL seleccionada fue la que presentaba un menor contenido en celulosa, CPL-1 según Tabla 1, al mostrar la mejor conductividad eléctrica y permeabilidad, y una elevada porosidad. La Figura 6 muestra como la curva de polarización y de potencia para nuestra GDL muestra el mismo comportamiento que empleando Sigracet 10BC.

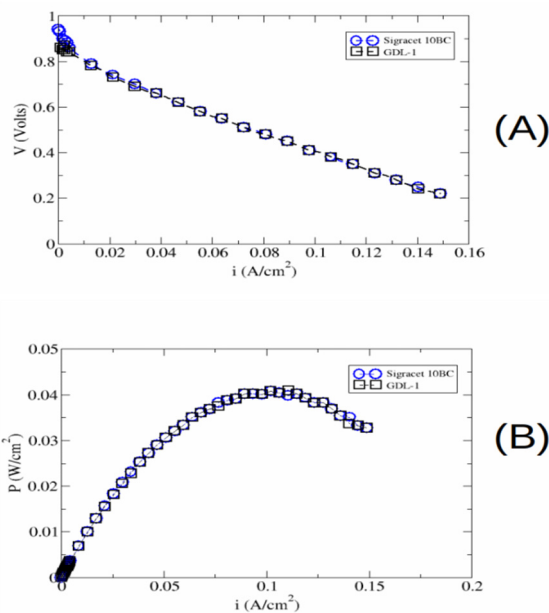


Fig. 6: Curva de polarización y de potencia de una celda de cátodo abierto, cuyas MEAs fueron fabricadas usando la GDL-1 con un 14 % de celulosa y Sigracet 10BC.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo mostramos los resultados preliminares obtenidos de una serie de GDLs con diferente composición en celulosa de algodón. Del estudio de su conductividad eléctrica se aprecia como un aumento en su contenido en celulosa produce ligeras variaciones en su conductividad eléctrica, para un amplio rango en el contenido de celulosa. Este comportamiento fue asociado a que el carácter aislante de la celulosa se ve compensado por el aumento en el contenido de grafito que queda atrapado en su interior durante el proceso de filtrado de la pasta de papel empleada en la fabricación de las CPLs. Este razonamiento viene abalado por la disminución de la permeabilidad a los gases de las GDLs con el contenido en celulosa. Por otra parte, dado que el contenido en grafito se mantuvo constante en el proceso de fabricación de las GDLs, tan solo un ligero aumento de su porosidad ha sido determinado con el aumento en el contenido de celulosa del 14 al 25 %, produciéndose una clara disminución de la porosidad para mayores contenidos en celulosa. Por último, al comparar el comportamiento de

una MEA en una pila de cátodo abierto formada a partir de una de las GDLs fabricadas en nuestros laboratorios, con el comportamiento mostrado por una MEA con Sigracet 10BC, observamos como ambas celdas muestran un comportamiento idéntico, lo que nos anima a proseguir en el proceso de optimización de nuestras GDLs, en especial en lo que respecta a la mejora en su permeabilidad y microporosidad.

Agradecimientos

A la Universidad Politécnica de Cartagena por haber financiado el laboratorio de Pilas de Combustible.

Bibliografía

- [1] F. Lapicque, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet and Y. Thomas, *J. Power Sources* 336 (2016), 40-53.
- [2] C.S. Kung, D.Y. Kim, H.K. Lee, Y.G. Shul, T.H. T.H. Lee *J. Power Sources* 108 (2002) 185-191.
- [3] Z. Xiong, S. Liao, D. Dang, X. Tian, S. Hou, F. Liu, H. Peng and Z. Fu. *J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 3961-3967.
- [4] X. Liu, F. Peng, G. Lou and Z. Wen *J. Power Sources* 299 (2015) 85-96
- [5] H. Tang, S. Wang, M. Pan and R. Yuan *J. Power Sources* 166 (2007) 41-46
- [6] Y. Shi and B. Wang, *Progress in Nat. Science: Materials International* 24 (2014) 56-60.
- [7] B.Y. Kaplan, L.I. Sanli, S.A. Gürsel *J. Mater Sci.* 51 (2017) 4968-4976.
- [8] L. Jabbour, D. Chaussy, B. Eyraud and D. Beneventi *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 616-623
- [9] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnur and C. Tegenkamp *J. Of Physics: Condensed Matter* 27 (2015) 22320 (29pp)
- [10] L. Ruggieri, T. Gea, A. Artola, A. Sanchez, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2655-2666.

Membranas compuestas de base SPEEK para pilas de combustible de temperatura intermedia

Arturo Barjola¹, José Luis Reyes², Omar Solorza², Enrique Giménez³, Abel García-Bernabé¹, Vicente Compañ¹

¹Dpto. de Termodinámica Aplicada, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII), Universitat Politècnica de València, Campus de Vera s/n, 46020, Valencia, Spain. e-mail: arbarrui@doctor.upv.es

²Dpto. Química, Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional. (CINVESTAV-IPN). 07360 México D.F., México

³Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Campus de Vera s/n, 46020, Valencia, Spain.

RESUMEN: El rendimiento de una celda de combustible de membrana de polimérica (PEMFC) está determinado principalmente por la actividad catalítica de los electrodos, que depende de varios factores como la naturaleza del catalizador y el transporte de protones a través de la membrana empleada como electrolito. Al trabajar a temperaturas superiores a 100 ° C, el rendimiento de una PEMFC mejora considerablemente debido a la cinética electroquímica de ambos electrodos y a la mejora en el transporte de protones a través de la membrana [1]. En este sentido, se prepararon membranas compuestas de poli (éter-éter-cetona) sulfonada (SPEEK) dopadas con Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-67 y ZIF-8) y se estudiaron en monocelda mostrando resultados prometedores a temperaturas moderadas.

ABSTRACT: The performance of a polyelectrolyte membrane fuel cell (PEMFC) is mainly determined by the catalytic activity of the electrodes, which depends on the several factors like the nature of the catalyst and proton transport through the membrane employed as electrolyte. Working at temperatures above 100°C the performance of a PEMFC improve considerably due to the electrochemical kinetics for both electrodes and the proton transport through the membrane are enhanced [1]. In this regard Sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK) doped with Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-67 and ZIF-8) composite membranes were prepared and testing in a single fuel cell system showing promising results at mild temperatures.

Palabras clave: Catalizador, conductividad, SPEEK, ZIFs, PEMFC.

Keywords: Catalyst, conductivity, SPEEK, ZIFs, PEMFC.

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de un sistema energético global sostenible, el hidrógeno y sus aplicaciones a las celdas de combustible aparecen como una alternativa prometedora.

Las células de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) ofrecen la posibilidad de convertir eficientemente la energía química del hidrógeno en energía eléctrica, obteniendo rendimientos más altos que los de los motores térmicos, al no estar sujetas al ciclo de Carnot [2].

Las membranas Nafion® son las más utilizadas para esta aplicación, pero a pesar de sus excelentes características, no pueden funcionar a más de 100 °C debido principalmente a la deshidratación de la membrana observándose una fuerte disminución de su conductividad, lo que conduce a un rendimiento deficiente, debido a la baja cinética de la reacción [3] y al envenenamiento del catalizador con CO [4].

Una alternativa a las membranas Nafion® para trabajar a temperaturas moderadas son las membranas basadas en SPEEK. Al ser este polímero un buen conductor de protones y tener una temperatura de transición vítrea alrededor de 180 °C [5], si bien es conocido que estas características dependen del grado de sulfonación del mismo lo que conlleva cuando este es elevado un excesivo hinchado de las membranas y su posible disolución.

En este sentido es importante la estabilización de estas membranas para lo cual se han preparado membranas compuestas de base SPEEK dopadas con ZIFs y se han utilizado como electrolito polimérico en celdas de combustible, mejorando las membranas SPEEK puras en todo el rango de temperatura y superando el rendimiento de las membranas Nafion® a la temperatura de 120°C.

2. PARTE EXPERIMENTAL

SPEEK con capacidad de intercambio iónico de 1,75 meq g⁻¹ y ZIF-8 y ZIF-67 se mezclaron en la cantidad apropiada, luego se añadió DMAc hasta alcanzar una concentración de solución del 10%. La solución se agitó hasta su homogeneización y se vertió en una placa Petri de teflón, evaporando el disolvente a 80 °C, seguido de un tratamiento a 140 °C durante 2 h. También se prepararon membranas SPEEK y NAFION® 117 de la misma forma.

En la fig. 1 se observan las nanopartículas poliédricas de NiPt/C que se sintetizaron como material catalítico catódico. La síntesis se llevó a cabo con la incorporación directa como soporte para los precursores metálicos de la matriz de carbono (Carbon Vulcan XC-72R) previamente tratada térmicamente en un sistema de oleilamina que actuó como reductor. Obteniendo un material con un contenido del 20% en peso de Pt.

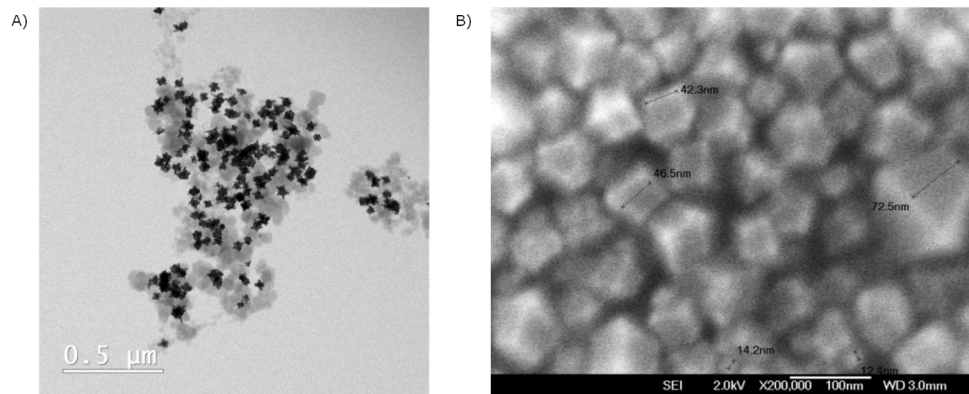


Fig. 1. Imagen TEM (A) y SEM (B) de las nanopartículas poliédricas de NiPt/C utilizadas como catalizador catódico.

Las membranas con las que se conformaron las MEAs (Membrane Electrode Assembly) se activaron con ácido sulfúrico 2M durante 60 horas a temperatura ambiente. Para el ánodo se utilizó catalizador comercial Pt/C ETEK con una carga de 0,02 mg de Pt cm⁻² y para el cátodo se usó el catalizador de NiPt/C sintetizado previamente con una carga de 0,10 mg de Pt cm⁻². Finalmente, los ensambles membrana-electrodo se completaron aplicando una presión de 40 kg cm⁻² a 120 °C.

La evaluación del desempeño de los ensambles en monocelda se llevó a cabo con un equipo de la serie Fuel Cell Test System 890e de la empresa Scribner associates a 80, 100 y 120 °C alimentado con H₂/O₂ con un flujo de 0,08 l min⁻¹ a 30 PSI de presión para ánodo y cátodo.

La conductividad de las membranas compuestas fue evaluada previamente a los ensayos en monocelda mediante espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando el espectrómetro dieléctrico de banda ancha Novocontrol Concept 80 en un rango de frecuencia de 10⁻² a 10⁷ Hz y con una señal de 0.1 V de amplitud.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Conductividad de las membranas.

En la fig. 2, aparecen diferentes comportamientos para diferentes rangos de frecuencias. En la región de alta frecuencia, la dependencia del logaritmo de la permitividad imaginaria con el de la frecuencia es prácticamente lineal con una pendiente cercana a la unidad. Esta es la contribución típica a la pérdida dieléctrica de la conducción eléctrica. [6] En nuestro caso, debido a los cationes de los grupos de ácido sulfónico. Dado que en la región de alta frecuencia los dipolos difícilmente pueden orientarse con el campo externo aplicado y la polarización macroscópica ya no es importante. Entonces podemos considerar un comportamiento óhmico para las membranas en este rango de frecuencias. [7].

En la región de bajas frecuencias donde se pueden observar los efectos de polarización del electrodo debido a la acumulación de cargas libres en la interfaz

electrodo/electrolito. [8]. La dependencia es nuevamente lineal pero con una pendiente menor que la unidad.

Para la región de frecuencias intermedias se observa un hombro motivado por la polarización macroscópica de las cargas iónicas en el campo alterno. Que se ha ajustado en base al modelo propuesto por Cole-Cole donde se tiene en cuenta una distribución de los tiempos de relajación del polímero siendo (τ) el valor central de esta distribución a diferencia del modelo original de Debye donde se considera un único tiempo de relajación.

De esta forma modelamos los datos de la pérdida dieléctrica en función de la frecuencia con la siguiente función por partes:

$$\varepsilon^*(\omega) = \begin{cases} \text{Im}(\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(j\omega\tau)^\alpha} + \frac{\sigma'}{\varepsilon_0\omega^n}) \rightarrow \omega \leq \omega_{cut} & (1) \\ \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \rightarrow \omega > \omega_{cut} \end{cases}$$

Obteniendo el valor de la conductividad de nuestras membranas del parámetro σ resultante del ajuste.

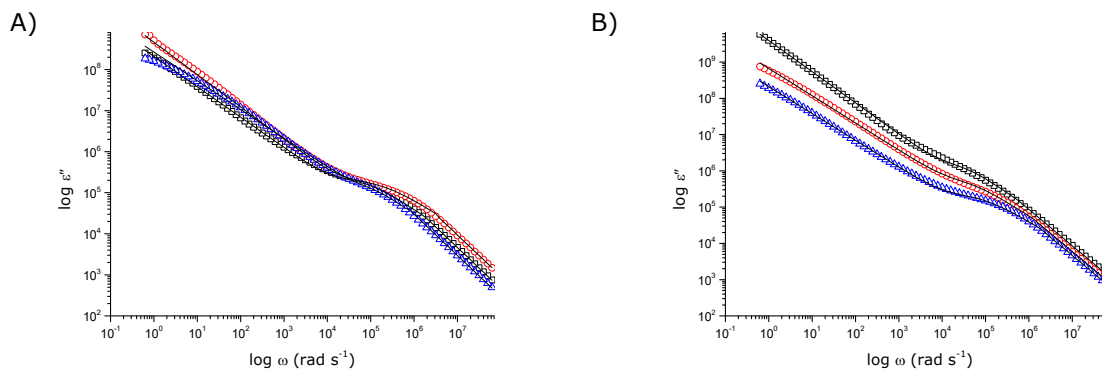


Fig. 2. Representación logarítmica de la permitividad imaginaria frente a la frecuencia angular para la membrana de SPEEK/Z8 5% a 80 °C (cuadrados negros), 100 °C (círculos rojos) y 120 °C (triángulos azules) (A). SPEEK/Z8 a 80 °C 1% (cuadrados negros), 3% (círculos rojos) y 5% (triángulos azules) (B). Las líneas continuas corresponden al ajuste de los datos a la ecuación 1.

Los valores obtenidos aumentaron con la temperatura, siendo en todos los casos superiores a los de la membrana de SPEEK puro, hasta alcanzar su mejor valor de 0.015 S cm⁻¹ para la membrana compuesta con SPEEK/ZIF-8 1%. Si bien entre los diferentes ZIFs no se observan diferencias significativas resultando un valor de 0.014 S cm⁻¹ para la de SPEEK/ZIF-67 1%. Al aumentar el porcentaje de ZIF en la membrana se aprecia en todos los casos un descenso de la conductividad dando valores de 0.010 y 0.008 S cm⁻¹ para las membranas de SPEEK/ZIF-8 al 3 y 5% respectivamente y de 0.013 y 0.006 S cm⁻¹ para las mismas preparadas con ZIF-67.

3.2. Desempeños en Monocelda.

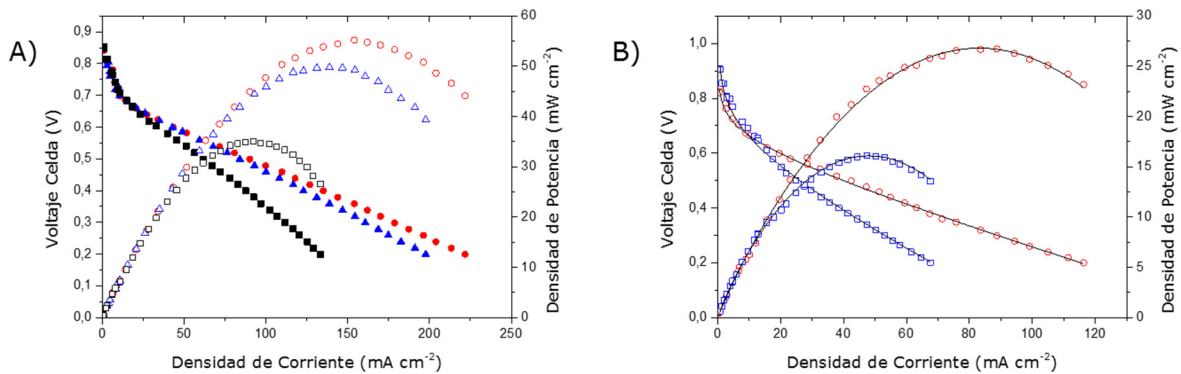


Fig 3. Curvas de Polarización obtenidas para las MEAS formadas con las membranas SPEEK (cuadrados negros), SPEEK-Z8 1% (círculos rojos) and SPEEK-Z67 3% (triángulos azules) a 100 °C (A). Nafion®117 (cuadrados azules) y SPEEK/Z67 1% (círculos rojos) a 120 °C (B). Las líneas continuas corresponden al ajuste de los datos a la ecuación 2.

El análisis de las curvas de polarización obtenidas de los ensayos en monocelda se llevó a cabo ajustando

los datos experimentales a la ecuación (2), donde el término correspondiente al transporte de masa no se tuvo en cuenta por simplificación.

$$V = V_{OC} - A \cdot \ln \frac{i}{i_0} - R_{MEA} \cdot i \cdot S \quad (2)$$

En la que V es el voltaje de la celda, V_{oc} representa el potencial a circuito abierto, A es la pendiente de Tafel, i la densidad de corriente, i_0 la corriente de intercambio, R_{MEA} la resistencia óhmica de la MEA asociada a la resistencia protónica de la membrana y S el área geométrica de la membrana.

Cada valor de densidad de corriente (i) fue asociado con un valor de voltaje de celda (V_{exp}) medido experimentalmente y otro calculado a partir de los valores del ajuste a la ecuación 2 (V_{teo}). Con lo que se elaboraron dos curvas de densidad de potencia representadas en la fig. 3, $P_{exp}=V_{exp} \cdot i$ (símbolos huecos) y $P_{teo}=V_{teo} \cdot i$ (líneas continuas).

De los resultados mostrados en tabla 1, se observa que las membranas dopadas con ZIFs alcanzaron mejores desempeños en monocelda que la membrana formada por SPEEK puro en todos los casos y temperaturas (fig 3A). Por otro lado la membrana formada con Nafion® 117 ofreció valores más altos de densidad de potencia a bajas temperaturas que las membranas compuestas de SPEEK/ZIFs. Si bien a la temperatura de 120 °C las membranas de SPEEK/ZIFs superaron a la membrana de Nafion® 117 como ejemplo (Fig. 3B), la membrana de SPEEK/Z67 1% alcanzó un valor de densidad de Potencia de 22,77 mW cm⁻² frente a los 16,38 mW cm⁻² de la membrana de Nafion® 117.

Tabla 1. Parámetros resultantes del ajuste de los datos experimentales obtenidos a 100 °C a la ecuación (2) y densidad de potencia para algunas de las MEAs preparadas.

Membrana	V_{oc} (V)	I_0 (mA/cm ²)	A (mV)	α (mV/dec)	R (Ohm)	P (mW/cm ²)
SPEEK	0,83	1,13	33,88	0,47	0,68	35,05
SPEEK/Z8 (1%)	0,80	2,14	39,20	0,41	0,37	55,21
SPEEK/Z67 (1%)	0,81	0,99	54,12	0,30	0,38	40,69
SPEEK/Z67 (3%)	0,82	1,15	34,35	0,47	0,44	49,67

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han preparado membranas de SPEEK dopadas con ZIF-8 Y ZIF-67 con el objetivo de aumentar la estabilidad de las membranas de SPEEK puro y que estas puedan ser utilizadas como electrolito en pilas de combustible de membrana polimérica de temperaturas intermedias. La adición de las cargas ha aumentado las prestaciones de las membranas de SPEEK en todo el rango de temperaturas y ha superado los valores de densidad de potencia obtenidos por las membranas de Nafion® 117 usado como referencia a la temperatura de 120 °C donde la membrana de SPEEK puro ya no era capaz de operar.

Agradecimientos

Proyecto ENE/2015-69203-R del Ministerio de Economía y Competitividad de España, (MINECO)

Bibliografía

- [1] Q.F. Li, R.H. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, Chem. Mater. 15 (2003) 4896–4915.
- [2] Hoogers, G. Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press. Florida. USA. 2003.
- [3] Savadogo, O. J. Power Sources. 127. 135-161.Elsevier Science B.V.Amsterdam.Netherlands.2004
- [4] Wainright, J.S. et al. High Temperatures Membranes in Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications. John Wiley and Sons, Ltd. New York. USA. 2003.
- [5] Carbone A, Pedicini R, Portale G, Longo A, D’Ilario L, Passalacqua E. J Power Sources 163 (2006) 18-26.
- [6] G. Raju, Dielectrics in Electric Fields, CRC Press, 2003.
- [7] A. Munar, A. Andrio and R. Iserte, J. Non-Cryst. Solids, 357 (2011) 3064–3069.
- [8] S. Selvasekarapandian, R. Baskaran, M. Hema, Phys. B 357 (2005) 412-419.

Efecto de la composición del agua de mar en la electrólisis alcalina para la producción de hidrógeno en aplicaciones *off-shore*

E. Amores, M. Sánchez, M. Sánchez-Molina, G. Sevilla, J. Ortega

Centro Nacional del Hidrógeno. Prolongación Fernando El Santo s/n, 13500 Puertollano (C. Real), España

RESUMEN: *Existe un interés creciente en poder utilizar la electrólisis del agua en aplicaciones off-shore para producir hidrógeno. Entre los diferentes procesos que existen, la electrólisis alcalina es la tecnología más desarrollada, aunque el agua de alimentación requiere de una serie de requisitos de calidad, por lo que, si se quiere utilizar agua de mar, esta debe ser previamente tratada, habitualmente mediante un proceso de ósmosis inversa (RO). Sin embargo, el agua de mar procedente de una segunda etapa de RO, presenta una calidad ligeramente mejor a la necesaria, por lo que sería de interés comprobar el funcionamiento de un electrolizador alcalino usando directamente agua procedente de la primera etapa de RO, con el objetivo de reducir costes y tiempo de tratamiento. Este es el objetivo que se plantea en este trabajo, donde se analiza el efecto de las principales sustancias del agua de mar en la electrólisis alcalina.*

ABSTRACT: *The interest in using water electrolysis in off-shore applications to produce hydrogen has increased in recent years. Among the different processes, alkaline electrolysis is the most developed technology, although it requires a feed water of certain quality. Consequently, seawater must be previously treated to be used in these electrolyzers, habitually by reverse osmosis (RO). However, seawater from a 2nd-stage of RO has a better quality than necessary, so it would be useful to check the operation of an alkaline electrolyzer using water from the 1st-stage, in order to reduce costs and treatment time. This is the objective of this work: to study the effect of the main components of seawater in alkaline electrolysis.*

Palabras clave: *hidrógeno, electrólisis alcalina, agua de mar, condiciones marinas, aplicaciones off-shore*

Keywords: *hydrogen, alkaline electrolysis, seawater, marine conditions, off-shore applications*

1. INTRODUCCIÓN

La electrólisis del agua es una tecnología madura que puede utilizarse para producir hidrógeno en combinación con diferentes fuentes renovables. El interés en poder utilizar estas tecnologías en aplicaciones *off-shore*, aprovechando la mayor disponibilidad de recursos renovables en mar abierto, como sucede con la energía eólica o la undimotriz, ha aumentado en los últimos años. Así, una plataforma marina o un barco dotado con sistemas de producción renovables

podría autoabastecer su consumo energético y utilizar los excedentes en un electrolizador. Por otro lado, dado que el agua del mar cubre casi un 75% de la superficie terrestre, resultaría de gran interés poder emplear tecnologías de electrólisis que permitieran producir hidrógeno directamente con agua de mar. En este contexto se enmarca la presente investigación, desarrollada en el proyecto SHIPS4BLUE [1], cuyo principal objetivo es diseñar un buque para la producción *in-situ* de hidrógeno y oxígeno mediante electrólisis.

De los diferentes tipos de electrólisis que pueden ser utilizados para este fin, la electrólisis directa del agua del mar se presenta como el sistema más obvio. Sin embargo, se trata de un proceso que aún se encuentra a escala de laboratorio y que presenta serias limitaciones [2]. Otra alternativa sería el uso de procesos cloro-álcali, ampliamente usados a nivel industrial, donde la disolución utilizada es una forma concentrada de agua de mar. No obstante, estos procesos requieren de un potencial de celda muy alto, siendo el H_2 un subproducto del mismo. La electrólisis convencional del agua se convierte entonces en la mejor opción para producir H_2/O_2 a gran escala, aunque para ello se hace necesario que el agua sea previamente tratada y purificada antes de su uso en un electrolizador comercial. Entre los diferentes tipos de electrólisis que existen, la tecnología alcalina y PEM son las más desarrolladas.

Recientemente, varias investigaciones han comparado ambas tecnologías de electrólisis en aplicaciones marinas [3, 4]. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de ciertas sustancias en el agua de mar, tras un tratamiento de dos etapas mediante ósmosis inversa (RO), afecta muy negativamente a la electrólisis PEM, incluso en concentraciones muy pequeñas. Sin embargo, estudios realizados con agua de mar tratada mediante ósmosis inversa (SWRO, *sea water reverse osmosis*) de la primera etapa, donde las impurezas aún son elevadas, no parecen afectar al comportamiento de un electrolizador alcalino [4].

No obstante, los resultados obtenidos hasta la fecha se deberían testear sobre una celda de electrólisis en funcionamiento para comprobar la influencia real de estas impurezas, incluyendo además el efecto que tiene la acumulación de estas sustancias en electrodos y diafragma, ya que estos aspectos no han sido completamente considerados en estudios anteriores. Este es precisamente el objetivo que aquí se plantea: analizar la influencia de las principales sustancias presentes en el agua de mar sobre la electrólisis alcalina.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Estimación de las impurezas acumuladas en una celda de electrólisis

El agua de mar presenta una concentración de sales más o menos constante (3,5% w/w). Hay más de 70 elementos presentes, pero sólo 6 de ellos representan casi el 99% de las sales disueltas, tal y como se muestra en la columna SWSR (*sea water synthetic reference*) de la Tabla 1. Como consecuencia,

cuando se utiliza directamente agua de mar en un electrolizador, se incorporan diferentes sustancias que pueden alterar su funcionamiento, por lo que es preciso realizar algún tipo de pre-tratamiento, siendo lo más habitual un proceso de ósmosis inversa de varias etapas. No obstante, el agua de mar procedente de una segunda etapa de RO presenta una mejor calidad a la requerida habitualmente en electrólisis alcalina. Por este motivo, podría resultar de interés comprobar el funcionamiento de una celda utilizando directamente agua procedente de la primera etapa, lo que permitiría reducir costes y tiempo en el tratamiento del agua de mar. Como se observa en la Tabla 1, tras un proceso de SWRO de una etapa, la salinidad se reduce notablemente con una concentración de sales en torno al 0.6% de la inicial.

Tabla 1. Composición de referencia para agua de mar y tras ósmosis inversa de una etapa. Cantidad de impurezas acumuladas en el sistema de electrólisis considerado en esta investigación tras 3, 6 y 12 meses de operación [4].

Elemento (ion presente)	SWSR		SWRO		Impurezas acumuladas (ppm)		
	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	3 meses	6 meses	12 meses
Na ⁺	30,66	10781,4	0,230	80,84	1500	3000	6000
Mg ²⁺	3,65	1283,7	0,008	2,84	50	100	200
Ca ²⁺	1,17	412,08	0,03	1,15	20	40	80
Cl ⁻	55,03	19352,7	0,339	119,25	2200	4400	8800
SO ₄ ²⁻	7,71	2712,35	0,012	4,27	80	160	320
B ³⁺	0,08	27,39	0,002	0,80	15	30	60
TOTAL	98,31	34569,7	0,595	209,14	3865	7730	15460

Sin embargo, durante el funcionamiento continuo de un electrolizador alcalino, todas estas impurezas (excepto Cl₂) se acumularán progresivamente en el electrolito, por lo que no es suficiente con evaluar el rendimiento de una celda de electrólisis con las concentraciones iniciales obtenidas en un proceso de SWRO. Debe tenerse en cuenta que, durante la electrólisis, el reactivo que se consume del electrolito es agua, permaneciendo la disolución de KOH y el resto de sales en su interior. Así, con el objetivo de determinar el efecto de estas sustancias con el tiempo, se han calculado las impurezas acumuladas después de 3, 6 y 12 meses de operación (Tabla 1), considerando los datos de un electrolizador alcalino NEL-A485, ya que se trata de uno de los equipos de mayor potencia del mercado (>2 MW). En las estimaciones realizadas en la presente investigación, se observa que tras 12 meses de funcionamiento con SWRO, el electrolito de este equipo contendrá una concentración de sales en torno al 50% del SWSR.

2.2. Instalación y metodología experimental

Para el estudio de las impurezas presentes en el agua de mar se empleó la instalación de la Fig. 1(a). Las celdas de electrólisis usadas disponen de un área activa de 10 cm², electrodos de Ni y diafragma de Zirfon® PERL UTP 500 con una distancia electrodo-diafragma (gap) de 2 mm (Fig. 1(b)).

Utilizando las estimaciones de la Tabla 1, se ha medido el potencial a una corriente constante (400 mA/cm²) durante 4 h (a 60°C y 1 L/min), incrementando la concentración de las diferentes impurezas, así como la curva V-I al inicio y al

final. En todos los casos, se ha realizado una caracterización mediante SEM (JEOL JSM 6010 PLUS/LA) de los materiales utilizados, así como un análisis del electrolito resultante mediante ICP-OES (Agilent 5100). En cuanto a los reactivos empleados para generar cada impureza, estos son: NaOH, MgO, Ca(OH)₂, KCl, K₂SO₄, B₂O₃ y SWSR (según normas ASTM D665 y ASTM D1141).

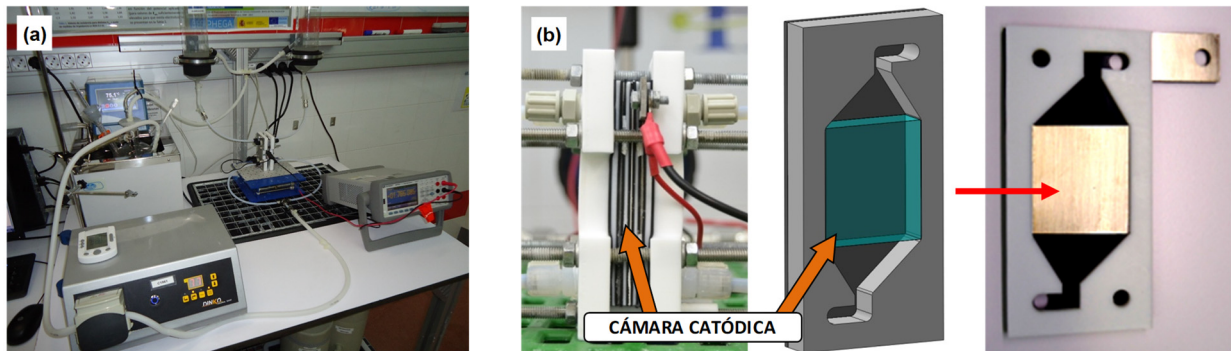


Fig. 1. Instalación para el estudio de las impurezas presentes en SWSR: (a) banco de ensayos; (b) celda de electrólisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia de las impurezas sobre el potencial de electrólisis

En la Fig. 2 se muestra el potencial a 400 mA/cm² para cada una de las impurezas analizadas, antes de introducir la siguiente concentración, equivalente a los valores acumulados tras 3, 6 y 12 meses de operación (Tabla 1). Los resultados mostrados indican que la presencia de Na⁺ (1500, 3000, 6000 ppm), Ca²⁺ (20, 40, 80 ppm) y B³⁺ (15, 30, 60 ppm) tienen poca influencia en la electrólisis alcalina. La adición de Cl⁻ (2200, 4400, 8800 ppm) tampoco muestra un gran efecto, aunque se observa una ligera reducción en el potencial cuando aumenta su concentración. En cuanto al SO₄²⁻ (80, 160, 320 ppm), los resultados sugieren que un incremento en su concentración reduce ligeramente el potencial (hasta 80 mV con 320 ppm de SO₄²⁻). Respecto al Mg²⁺ (50, 100, 200 ppm), un incremento en su concentración eleva progresivamente los sobrepotenciales (hasta 260 mV con 200 ppm Mg²⁺), como se observa en la Fig. 2(e). Por último, en la Fig. 2(f) se muestra el estudio combinado de las diferentes impurezas presentes en el agua de mar (12,5, 25, 50% SWSR). Se observa que la tensión decrece ligeramente tras aumentar el contenido de sales un 25%, pero cuando aumenta hasta el 50%, el potencial se eleva más de 300 mV.

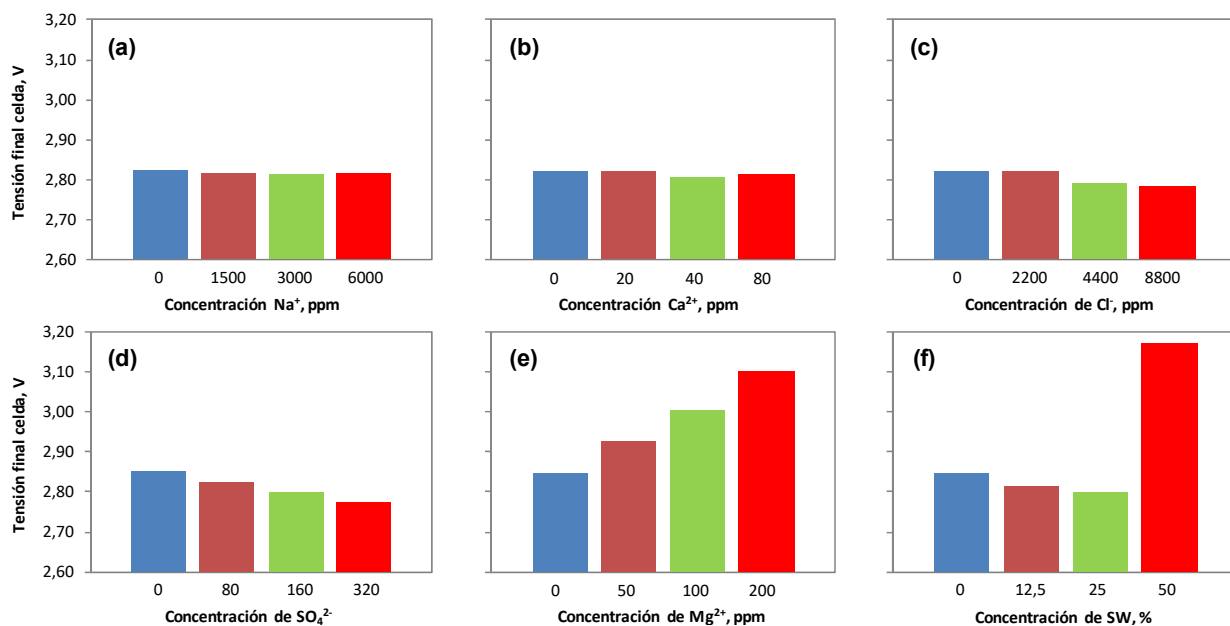


Fig. 2. Tensión de celda durante el último minuto antes de introducir la siguiente concentración de impurezas.

3.2. Influencia de las impurezas sobre los materiales que constituyen la celda de electrólisis

Se ha realizado un análisis mediante SEM-EDS de los principales componentes que conforman la celda. Así, en el caso del Zirfon[®], se detectaron en su superficie la mayoría de las impurezas introducidas. En el caso del electrodo los principales elementos que se han encontrado son Mg y Ca, en forma de precipitados.

Cabe destacar, además, la elevada presencia de oxígeno en el electrodo de Ni, cuando también se detecta cloro y/o sulfatos. Debe tenerse en cuenta, que en presencia de aire y humedad, el Ni se cubre rápidamente con una película pasiva de NiO y Ni(OH)₂ resistente a la corrosión, que necesita condiciones bien aireadas para poder mantenerse. Sin embargo, en agua de mar su comportamiento puede variar. Así, cuando el agua está continuamente fluyendo puede mantenerse esta pasividad, pero ante agua estancada (como en el interior de la celda), el Ni tiende a perder esta película [5] y se originan picaduras (Fig. 3). El inicio de una picadura está asociado con la ruptura de esta capa protectora por la penetración de ciertos aniones y la formación de productos de corrosión solubles (NiCl₂·4H₂O, NiSO₄·H₂O), que desaparecen si el electrodo se somete a un proceso de limpieza observándose pequeños agujeros donde se inició la picadura.

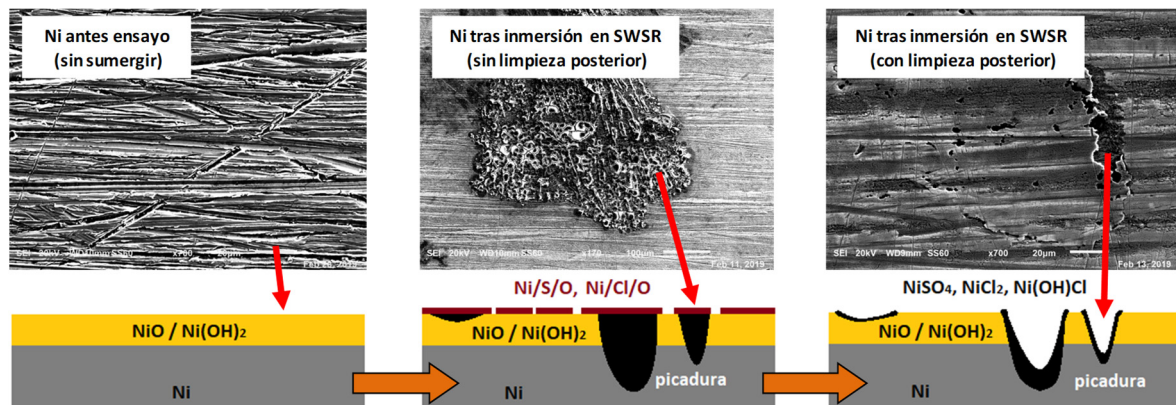


Fig. 3. Mecanismos de corrosión que se producen en los electrodos de Ni sumergidos en agua de mar.

3.3. Influencia de las impurezas sobre la composición del electrolito

Para poder determinar la variación que pueden sufrir las impurezas presentes en el agua de mar tras los ensayos de electrólisis, se ha analizado el electrolito con cada uno de esos elementos disueltos. Se ha podido observar, que debido al elevado pH de la solución usada como electrolito (32% w/w KOH), gran parte de los cationes precipitan en la propia celda y en otras partes de la instalación. De hecho, en el caso de Ca^{2+} y Mg^{2+} esta precipitación supera el 65%, por lo que podría usarse la alcalinización del medio para eliminar algunas de las sales presentes en el agua de mar [6], como un tratamiento previo a la electrólisis.

4. CONCLUSIONES

Aunque el efecto de cada impureza sobre el potencial puede analizarse de forma individual, resulta difícil determinar cómo es la influencia combinada de las numerosas especies presentes en el agua de mar. Sin embargo, el incremento de potencial, la formación de precipitados y la presencia de picaduras, muestran que un electrolizador alcalino no podría funcionar durante 12 meses con SWRO de la primera etapa, siendo 6 meses (25% SWSR) un posible límite operativo por la reducción que se produce en la tensión, momento en el que debería cambiarse todo el electrolito del sistema para eliminar las sales acumuladas, a falta de nuevos ensayos que permitan evaluar la influencia de estas impurezas sobre los materiales y el electrolito.

Agradecimientos

La presente investigación ha sido desarrollada en el proyecto SHIPS4BLUE (2017-2019), financiado por la *Sociedad para el Desarrollo Regional de Cantabria* y los *Fondos Europeos de Desarrollo Regional*.

Bibliografía

- [1] Proyecto SHIPS4BLUE (RM16-XX-017): <http://ships4blue.ihcantabria.es/> [acceso 28.06.19].
- [2] H. K. Abdel-Aal, K. M. Zhody, M. A. Kareem, *Open Fuel Cells* 3 (2010) 1-7.
- [3] A. Di Blasi, L. Andaloro, S. Siracusano, *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 7612-7615.
- [4] Proyecto H2OCEAN (SCP1-GA-2011-288145): FP7-OCEAN-2011 (2012-2014).
- [5] *Seawater corrosion handbook*, M. Schumacher (Ed.), Noyes Data Corp.: Park Ridge (NJ), 1979.
- [6] S. El-Manharawy, A. Hafez, *Desalination* 153 (2003) 109-120.

Evaluación del impacto del HCl sobre el ánodo Ni-CeO₂ dopado con W en una celda SOFC operada con H₂ y biogás

M.J. Escudero¹, J.L. Serrano¹

¹CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Se ha investigado el efecto del envenenamiento por HCl en la operación de una celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC) con W-Ni-CeO₂ como ánodo alimentado con H₂ o biogás a 750 °C. Los experimentos se llevaron a cabo en H₂ con diferentes concentraciones de HCl (100-1000 ppm) a una demanda de carga de 340 mA·cm⁻² y en biogás (CH₄/CO₂/H₂:70/25/5) con 250 ppm HCl a 89 mA·cm⁻². El comportamiento de la celda fue evaluado periódicamente a partir de métodos electroquímicos. En H₂, las concentraciones inferiores a 500 ppm HCl tuvieron una ligera influencia en las prestaciones de la celda. La pérdida de rendimiento se atribuyó a cambios microestructurales y a la adsorción de Cl sobre la superficie de Ni y Ce. En biogás, la presencia de 250 ppm HCl provocó importantes oscilaciones en el voltaje en carga y una pérdida de las prestaciones de la celda. Estos resultados podrían ser debidos a los procesos adsorción-desorción del Cl sobre la superficie de Ni o Ce que disminuyen los centros activos. Además, la presencia de CO₂ y H₂O podrían promover la oxidación de Ni y CeO_{2-x} reduciendo su activadas catalítica.*

ABSTRACT: *Investigation has conducted on the poisoning effect of HCl on the performance of solid oxide fuel cell (SOFC) with W-Ni-CeO₂ as anode fed by H₂ or biogas at 750 °C. Experiments were performed under different HCl concentrations (100-1000 ppm) in H₂ at 340 mA·cm² and 250 ppm HCl in biogas (CH₄/CO₂/H₂:70/25/5) at 89 mA·cm². The cell behavior was evaluated periodically using electrochemical methods. In H₂, the HCl concentrations up to 500 ppm had slightly influence on cell performance. Performance loss is attributed to microstructural changes and Cl adsorption onto Ni and Ce surfaces. In biogas, the presence of 250 ppm HCl provokes important oscillations in the potential under load demand and a performance loss. These results could be caused by the adsorption-desorption processes of Cl on Ni and Ce surfaces diminishing the number of active sites. Also, the presence of CO₂ and H₂O could promote the oxidation of Ni and CeO_{2-x} reducing their catalytic activity.*

Palabras clave: SOFC, ánodo, biogás, HCl, comportamiento electroquímico.

Keywords: SOFC, anode, biogas, HCl, electrochemical performance.

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) son sistemas de generación de potencia con alta eficiencia de conversión de energía y flexibilidad en el uso de combustible, ya que pueden operar con un amplio rango de combustibles desde H_2 , biogás a hidrocarburos puros. El biogás es un combustible renovable muy económico que puede ser obtenido de muchas fuentes de energía, tales como vertedero, biomasa, aguas residuales, desechos urbanos o residuos biológicos. La composición del biogás fluctúa significativamente dependiendo de las diferentes rutas de producción y de la fuente del residuo, y también varía con el tiempo. Básicamente, está compuesta principalmente por CH_4 y CO_2 conteniendo un pequeño porcentaje de N_2 , H_2 and O_2 , y trazas de contaminantes tales como H_2S , Cl_2 , NH_3 y siloxanos. Actualmente, NiO-YSZ (zirconia estabilizada con itria) es el material anódico más ampliamente utilizado para aplicaciones de SOFC, debido a su alta actividad catalítica, bajo coste y alta estabilidad química y térmica en atmósfera reductora. Sin embargo, Ni-YSZ es vulnerable a degradarse en presencia de los contaminantes que se espera que estén presentes en el biogás, principalmente H_2S , HCl, y siloxanos.

El cloro está entre las impurezas más comunes que se encuentran en el biogás de vertedero procedente de los residuos sólidos urbanos. Puede provenir de múltiples fuentes, tales como cloruro de vinilo que se utiliza en el cloruro de polivinilo polimérico (PVC) o del clorometano que es un solvente común. Es interesante resaltar que los vertederos son todavía los mayores productores de biogás a nivel mundial. El efecto del HCl en las prestaciones de una SOFC ha sido estudiado principalmente en H_2 y en *syngas* por varios autores con diferentes resultados. Los mecanismos de envenenamiento sugeridos incluyen la adsorción reversible del cloruros sobre la superficie del Ni y la formación irreversible de $NiCl_2$.

El grupo ha desarrollado una formulación de W y Ni combinada con CeO_2 (WNi-Ce) como material anódico de una SOFC alimenta con biogás. Trabajos previos revelaron que el compuesto WNi-Ce es un tolerancia al H_2S . En este trabajo, se investiga el efecto de la presencia de Cl en las prestaciones de una celda SOFC con WNi-Ce como ánodo al ser operada en H_2 y biogás a 750 °C.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El compuesto de W y Ni combinado con CeO_2 con una carga metálica total del 30 % at. (W/Ni 1:2) ha sido sintetizado a partir del método de coprecipitación de iones en microemulsión inversa. A continuación, se ha fabricado una celda con $La_{0,58}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF) como cátodo, WNi-Ce como ánodo y $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$ (SDC) como electrolito. Los detalles completos de síntesis del material anódico y fabricación de la celda se recogen en detalle en un trabajo previo.

La celda con un área activa de 0,25 cm² y un espesor de ~0,40 mm fue alimentada en el ánodo con un caudal de 50 ml/min de H₂ y una mezcla simulada de biogás (CH₄/CO₂/H₂:70/25/5) tras pasar por un humidificador a 750 °C. Se suministró el ácido clorhídrico de una botella de gas mezcla con H₂ (1% HCl en H₂) y se inyectó a través de controladores de flujo másico a la línea de combustible tras pasar por el humidificador. El cátodo fue expuesto al aire. La celda fue operada en modo galvanostático y la caracterización electroquímica se realizó con un equipo Autolab. Se registraron curvas IV utilizando la técnica de voltametría de barrido lineal ($v = 10 \text{ mV/s}$), y las medidas de espectroscopía de impedancia se realizaron a circuito abierto aplicando una señal de 5 mA en un rango de frecuencias de 1 MHz a 10 m Hz.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Operación de la celda en HCl en H₂

En la Fig. 1(a) se muestra la variación de la densidad de potencia con el tiempo de operación en H₂ humidificado con varios concentraciones de HCl (100-1000 ppm) a 750 °C en carga de 340 mA·cm⁻².

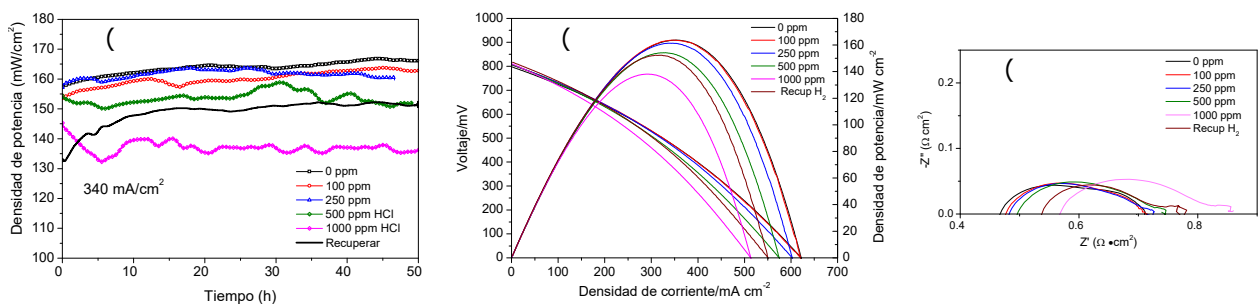


Fig. 1. Operación electroquímica de la celda en H₂ (3% H₂O) con diferentes concentraciones de HCl (0-1000 ppm) a 750 °C: (a) en carga de 340 mA·cm⁻², (b) curvas IV y (c) espectros de impedancia medidos tras cada ensayo en carga.

La celda fue inicialmente operada en H₂ puro durante 50 h observándose un ligero aumento en el rendimiento de la celda con el tiempo de operación, probablemente debido a la activación de los electrodos. En general, se aprecia un decrecimiento en las prestaciones al aumentar la concentración de HCl en el combustible, siendo más significativo en 500 y 1000 ppm que llegó a alcanzar ~10 y 20 %, respectivamente. También, se advierte que la operación de la celda es estable con el tiempo de operación en concentraciones < 500 ppm HCl. Al volver a operar en H₂ puro, se percibe una recuperación en las prestaciones de la celda aunque no alcanza el valor inicial, reduciéndose el rendimiento de la celda ~ 11%.

En la Fig. 1(b) y (c) se recogen las curvas IV y espectros impedancia medidos en cada de las concentraciones de HCl estudiadas tras la demanda de carga. El potencial a circuito abierto (OCV) permaneció prácticamente constante ~ 0.80 V durante la operación de la celda en HCl/H₂. Este bajo valor de OCV se debe a que

el electrolito de SDC presenta conductividad mixta en atmósfera reductora, siendo la conductividad electrónica la causante del menor valor. Además, se aprecia una disminución en la densidad de potencia máxima (P_{max}) a concentraciones de HCl > 100 ppm que aumenta al incrementar la cantidad de HCl en el combustible. Como era de esperar, los espectros de impedancia revelaron un aumento de la resistencia óhmica (R_{Ω}) y de la resistencia de polarización (R_p) al incrementar la presencia de HCl, siendo más significativa a altas concentraciones de HCl. A 1000 ppm de HCl, P_{max} decreció $\sim 15\%$ ($163 \rightarrow 138 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), mientras que R_{Ω} y R_p aumentaron $\sim 23\%$ ($0,47 \rightarrow 0,58 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$), y $\sim 17\%$ ($0,24 \rightarrow 0,28 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$), respectivamente. La eliminación de HCl en el combustible, provocó una mejoría significativa P_{max} ($152 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) debido a una reducción de R_{Ω} y R_p . Mencionar que el valor de R_p medido fue similar al inicial sin exposición de HCl. Las posibles reacciones de Ni con HCl en las condiciones de trabajo de una SOFC son principalmente la quimisorción del HCl sobre el Ni (1) y la cloración del Ni superficial(2).



Por otra parte, según cálculos termodinámicos reportados en bibliografía, la cloración del Ce es bastante improbable en presencia de H_2O , mientras que la cloración de W ocurre a temperaturas superiores a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Por tanto, el aumento en R_p podría ser causado por la adsorción del cloro sobre el níquel y/o cerio, lo cual disminuiría el número de centros activos reduciendo las prestaciones de la celda. Mientras que el aumento de R_{Ω} podría ser debido a cambios estructurales en el tamaño de grano del níquel originado por la operación con HCl. Esto podría explicar la recuperación parcial de las prestaciones de la celda al volver a ser operada en H_2 puro, ya que se produciría la desorción del cloro sobre el Ni y/o Ce, mientras que algunos de los cambios morfológicos sufridos son irreversibles.

3.2. Operación de la celda en HCl en biogás

Inicialmente, la celda fue operada en biogás en demanda de carga de $89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 40 h a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se incorporaron 250 ppm HCl a la alimentación de biogás y la celda fue sometida, otra vez, a una demanda de carga durante 29 h. Se ha seleccionado 250 ppm de HCl por ser una concentración habitual en el biogás procedente de los vertederos municipales. En la Fig. 2(a) se presenta la operación de la celda en demanda de carga en biogás con y sin HCl en función del tiempo.

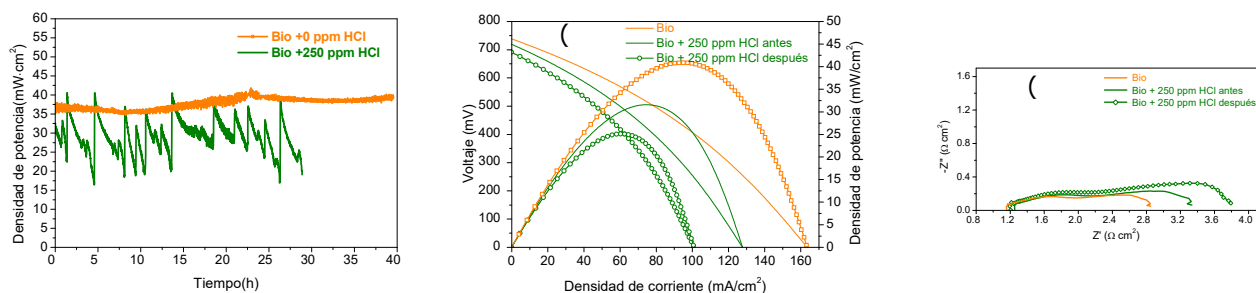
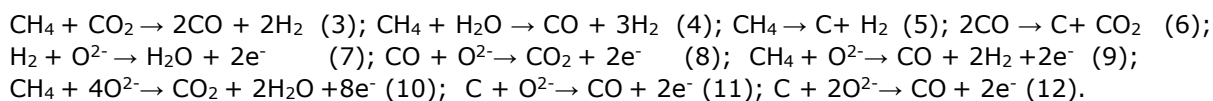


Fig. 2. Operación electroquímica de la celda en biogás (CH₄/CO₂/H₂:70/25/5) con y sin 250 ppm HCl a 750 °C: (a) en carga de 89 mA·cm⁻², (b) curvas IV y (c) espectros de impedancia tras cada ensayo en carga.

La alta temperatura de operación de las SOFC y la actividad catalítica de ánodos basados en Ni hacen posible el reformado interno directo del biogás. Las principales reacciones que tienen lugar en la SOFC alimentada directamente con biogás son el reformado de seco de metano (3) y el reformado con vapor de agua (4). Aunque, hay otras reacciones que pueden tener lugar como las reacciones de formación de carbón (5-6) y reacciones de oxidación electroquímica como la del H₂ (7), y la del CO (8), oxidación parcial de metano (9) o su oxidación total (10), así como la oxidación de carbón (11-12) entre otras.



Se puede ver que la celda alcanzó una densidad de potencia de 40 mW·cm⁻² tras 20 h de operación y se mantuvo prácticamente estable hasta el final del ensayo. Cuando la celda se opera en carga, hay un mayor transporte de iones oxígeno a través del electrolito desde el ánodo al cátodo, favoreciendo las reacciones de oxidación (7-12). Esto conlleva a mejorar las prestaciones de la celda. Al incorporar 250 ppm HCl en el biogás, se percibe una reducción importante del rendimiento de la celda. Además, los valores de densidad de potencia muestran importantes oscilaciones en carga durante el tiempo operado. El comportamiento oscilatorio en la oxidación de metano está generalmente asociado a ciclos repetitivos de oxidación y reducción sobre metales y/o óxidos superficiales indicando un cambio en la pO₂ en el ánodo. Por tanto, una posible explicación podría ser que el cloro adsorbido sobre Ni y CeO_{2-x} reduce el número de centros activos para la oxidación electroquímica de CH₄. Además, CO₂, que es un agente oxidante débil, oxidaría los centros activos libres, Ni a NiO y CeO_{2-x} a CeO₂, reduciendo el potencial de la celda, pero también eliminaría el carbón de la superficie del ánodo. Simultáneamente en carga, se produce un mayor flujo de O²⁻ que favorece las reacciones de oxidación electroquímicas anteriormente mencionadas. Sin embargo, incrementa la producción de H₂O promoviendo la oxidación del Ni y CeO_{2-x}. Por tanto, el comportamiento oscilatorio es, probablemente, una consecuencia de la oxidación-reducción del níquel y cerio

superficial, la variación de los procesos selectivos y las competiciones de los reactantes por los centros activos.

Las curvas IV y espectros de impedancia medidos en biogás puro, y con 250 ppm HCl antes y después de la demanda de carga se presentan en la Fig. 2 (b) y (c). Se puede observar un importante decrecimiento en el valor de OCV al incorporarse HCl en el biogás, variando de 0,78 V en biogás a 0.74V y 0.69 V tras su exposición en 250 ppm HCl durante 1 h y 29 h, respectivamente. Esto es probablemente causado por la variación de las múltiples reacciones que ocurren en el ánodo, previamente mencionadas. También, se aprecia una disminución en la densidad de potencia (42 a 25 mW·cm⁻²) siendo más acusada con el tiempo de exposición en HCl. Los espectros de impedancia revelaron que R_{Ω} ($\sim 1.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$) no presenta cambio significativos, mientras que R_p sufre un importante aumento (1,89 \rightarrow 2.33 \rightarrow 2.93 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) \sim 18% y 55 % tras su exposición en HCl durante 1h en OCV y en carga durante 29 h, respectivamente. Esto se podría deber al cloro adsorbido sobre la superficie de Ni y Ce que reduce los centros activos.

Posteriormente al ensayo de biogás con HCl, la celda fue alimentada en H₂ puro a 750 °C a circuito abierto y en demanda de carga. Se observó sólo un ligero aumento en las prestaciones de la celda siendo, por tanto, el envenenamiento producido por HCl irreversible. Mencionar que se detectaron importantes problemas de corrosión en válvulas y tuberías de acero inoxidable de la instalación de gases.

4. CONCLUSIONES

Se ha evaluado el efecto de la incorporación de HCl en el combustible en las prestaciones de una SOFC con ánodo Ni y W combinado con CeO₂ operada en H₂ y biogás a 750 °C.

En H₂, se detectó la degradación de la celda a concentraciones de HCl > 250 ppm, siendo más significativo a 500 y 1000 ppm. La degradación fue causada por un incremento en R_{Ω} y en R_p . El aumento en R_{Ω} se podría deber a cambios estructurales sufridos en la superficie anódica tras su exposición en HCl; mientras que el incremento en R_p podría ser originado por la disminución de centros activos ocasionada por la adsorción de Cl sobre la superficie de Ni y/o Ce. Una recuperación parcial en el rendimiento de la celda se observó al ser alimentada en H₂ puro, restableciéndose el valor inicial de R_p y mejorando parcialmente el valor de R_{Ω} .

En biogás, la presencia de 250 ppm HCl provocó importantes oscilaciones en el potencial en demanda de carga y una pérdida de las prestaciones de la celda ocasionada principalmente por el aumento en R_p . Estos resultados podrían ser causados por la disminución de centros activos debido a los procesos de adsorción/desorción del Cl sobre la superficie del Ni o Ce. Además, la presencia de CO₂ y H₂O, agentes oxidantes, podría promover la oxidación de Ni y CeO_{2-x} reduciendo su actividad catalítica. El envenenamiento sufrido por la celda fue irreversible, sólo aumento ligeramente su rendimiento al ser alimentada en H₂ puro.

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-45043)

Bibliografía

- [1] M.J. Escudero, J.L. Serrano, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 20616-20636.
- [2] Z.U. Din, Z.A. Zainal, *Renewable Sustainable Energy Rev.*72 (2017) 1050-1066.
- [3] D. Papurello, A. Lanzini, *Waste Manage.* 72 (2018) 306-312.
- [4] H. Madi, A. Lazini, D. Papurello, S. Diethelen, C. Ludwig, M. Santarelli, J. Van herle. *J. Power Sources* 326 (2016) 345-356.
- [5] M.J. Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 11303-11314.
- [6] M.J. Escudero, A. Fuerte, *Fuel Cells* 16 (2016) 340-348.
- [7] S. Rasi, J. Läntelä, *J. Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 3369-3375

Síntesis y caracterización de una doble perovskita $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCoO}_6$ como cátodo alternativo a IT-SOFC.

Sinuhe U. Costilla^{1,2}, María J. Escudero³, Rene F. Cienfuegos,^{1, 2} Josué A. Aguilar^{2,4}

¹ Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME); Av. Pedro A. s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 66451, México.

² Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME-CIIDIT, Km 10 de la nueva carretera al Aeropuerto Internacional de Monterrey, PIIT Monterrey, CP 66600 Apodaca, Nuevo León, México.

³CIEMAT, Av. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain.

⁴Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME-CIIIA, Aeropuerto Internacional del Norte Carretera a Nuevo Laredo km 1006, Apodaca, Nuevo León, México.

RESUMEN: Materiales con estructura doble perovskita han atraído mucho interés por sus excelentes propiedades de conductividad eléctrica, difusión de oxígeno y conductividad iónica para ser utilizados como cátodos de Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia (IT-SOFC, 600-800 °C). En este trabajo, se ha sinterizado una doble perovskita $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCoO}_6$ (L18S20) mediante el método sol-gel modificado utilizando una vía polimérica alternativa, y se ha caracterizado por TG-DTA, DSC, XRD, Raman, SEM y dilatometría. Además, se ha estudiado su conductividad eléctrica en función de la temperatura (300-900 °C) en aire, así como su compatibilidad química con $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (GDC), electrolito más comúnmente utilizado en IT-SOFC. Los resultados revelaron que el compuesto presenta una única fase cristalina tras ser calcinado a 1000 °C durante 6 h, y una excelente compatibilidad química con GDC. El compuesto de L18S20 exhibió un comportamiento semiconductor alcanzando valores de conductividad eléctrica de 29 y 43 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 600 y 800 °C respectivamente, y un valor de coeficiente de expansión térmico (TEC) de $19,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Estos resultados preliminares sugieren que L18S20 podría ser un prometedor material catódico para IT-SOFC.

ABSTRACT: Materials with double perovskite structure have been attracted a great interest due to their excellent electrical conductivity, oxygen diffusion and ionic conductivity properties in order to be used as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC, 600-800 °C). In this work, a double perovskite $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCoO}_6$ (L18S20) has been synthesized by a modified sol-gel method using an alternative polymer route; and it has been characterized by the following techniques: TG-DTA, DSC, XRD, Raman, SEM and dilatometry. In addition, the electrical conductivity has been studied as function of temperature (300-900 °C) in air, as well as its chemical compatibility with $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (GDC), the most common electrolyte used in IT-SOFC. The results revealed that the compound presents a single crystalline phase after its calcination at 1000 °C during 6 h, and an excellent chemical compatibility with GDC. L18S20 exhibited a semiconductor behavior and reached conductivity values of 29 y 43 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 600 y 800 °C, respectively; and a thermal expansion coefficient (TEC) value of 19.4

$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. These preliminary results suggest that L18S20 could be a promising cathode material for IT-SOFC.

Palabras clave: Sol-gel, Doble perovskita, conductividad eléctrica, Cátodo, IT-SOFC.

Keywords: Sol-gel, Double perovskite, electrical conductivity, Cathode, IT-SOFC.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales con conducción mixta iónica y electrónica (MIEC) han sido de gran interés para ser aplicados como cátodos para Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia (IT-SOFC). Estos compuestos han mostrado una mayor actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (oxygen reduction reaction -ORR-) ya que exhiben una mayor conductividad iónica al generar una mayor concentración de vacantes de oxígeno (Vö). Además, presentan un mayor número de centros activos conocidos como TPB (Triple Phase Boundary, puntos triples de contacto entre el gas, electrodo y electrolito). Recientemente, materiales óxidos sólidos con estructura doble perovskita (Double Perovskite oxides-DPOs-) con formula general $A'A''B'B''O_6$ (las posiciones A' y A'' son lantánidos o metales de tierras raras y las posiciones $B'B''$ son metales de transición) [1] están siendo investigados para su aplicación como cátodos alternativos en IT-SOFC. La estructura de DPOs consiste en octaedros $B'-O_6$ y $B''-O_6$ ordenados alternativamente que se enlazan mediante sus vértices, mientras que los cationes $A'A''$ se ubican en los espacios vacíos entre los octaedros. A los materiales DPOs, en especial a las dobles perovskitas basadas en Co, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln= La, Sr, Pr and Gd) [2], se les atribuye excelentes propiedades de conductividad iónica, difusión de oxígeno y alta conductividad eléctrica, aunque muestran un alto valor de coeficiente de expansión térmica (TEC). En los últimos años, se ha adoptado la estrategia de dopar las posiciones a A y B en DPOs con objeto de disminuir el valor de TEC manteniendo sus propiedades electroquímicas. En este trabajo, se ha sinterizado el compuesto $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoFeO}_6$ (L18S20) con estructura DPO por el método sol-gel mediante una ruta polimérica alternativa para su posible aplicación como material catódico para IT-SOFC. En esta comunicación, se recoge sus propiedades estructurales, microestructura, compatibilidad química y térmica, y propiedades eléctricas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El compuesto $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoFeO}_6$ (L18S20) ha sido preparado mediante el método sol-gel por una ruta polimérica alternativa. Se utilizaron como precursores cantidades estequiométricas de los nitratos hexahidratados de La, Sr, Co y Fe que fueron disueltos en agua desionizada con agitación constante para obtener una mezcla homogénea "Sol". Los agentes complejantes, hexamethylenetetramine

(HMTA, $C_6H_{12}N_4$) y acetylacetone (ACAC, $C_4H_8O_2$) fueron añadidos a ácido acético ($C_2H_4O_2$) y se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente para formar un "Gel" orgánico-polimérico. A continuación, la solución "Gel" se vierte en la solución Sol, la cual cambia rápidamente de transparente a color negro. La solución (sol-gel) fue mezclada utilizando una agitación continua y calentada a 80 °C durante 15 min originándose una resina polimérica. Posteriormente, la solución sol-gel se calcinó a 1000 °C durante 6 h. El material de electrolito $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (GDC) fue también sintetizado a partir del mismo procedimiento y se calcinó 800 °C durante 1 h.

La eliminación de los compuestos orgánicos de una muestra de resina de sol-gel calentada a 200 °C durante 2 h fue estudiada por el análisis de termogravimetría y termo diferencial (TG-DTA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un rango de temperatura 25 a 1000 °C con un flujo de calor de 5 °C·min⁻¹ en aire. La estructura del compuesto fue determinada por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman y la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM). La reactividad química del compuesto con el electrolito de GDC, fue investigada a 800 y 1000 °C en aire durante 50 h, mezclando polvos en una relación 1:1 (wt%) y después fueron examinados por XRD. La expansión térmica se estudió por la técnica de dilatometría utilizando una pastilla densa del compuesto L18S20 que se había obtenido al ser calcinada a 1000 °C en aire. Finalmente, la conductividad eléctrica también se estudió en una pastilla rectangular densa a partir del método de cuatro puntas en aire en función de la temperatura (300-900 °C).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar los cambios físicos y químicos, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de la resina sol-gel después de ser secada (200 °C durante 2h) en flujo de aire desde temperatura ambiente a 1000 °C.

Los resultados de TG-DTA, mostraron tres picos asociados a reacciones exotérmicas, el primero a 177 °C corresponde a la deshidratación del agua, el segundo a 276 °C se relaciona con la eliminación de acetatos y el tercero a 468 °C se atribuye a la eliminación de los nitratos y los residuos orgánicos. Por tanto, la descomposición total de los orgánicos ocurrirá ~470 °C. Sin embargo, el análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la resina reveló picos atribuidos a un cambio de oxidación del cobalto y hierro ~ 900 °C. Posteriormente, la resina del compuesto L18S20 fue calcinada a diferentes temperaturas (500-1000 °C) y se estudió su estructura por difracción de rayos X (XRD). Se detectó la formación de una única fase de la estructura doble perovskita que fue indexada en el grupo espacial romboédrico $R\bar{3}c$ tras su calcinación a 1000 °C durante 6 h. A temperaturas inferiores, se observó junto a la estructura doble perovskita la presencia de fases secundarias correspondientes a óxidos de Co, Fe, Sr y/o La.

También, se utilizó la espectroscopía Raman para estudiar la estructura del compuesto calcinado a 1000 °C durante 6 h. El espectro Raman del compuesto

presentó dos picos a 850 y 1060 cm^{-1} relacionados con los modos vibracionales activos (A_{1g} , F_{2g} y E_g) que podrían estar asignados a los octaedros de DPOs. Además, se observa un pico alrededor de 632 cm^{-1} que se atribuye al modo vibracional E_g característico del grupo espacial $R\bar{3}c$ corroborando los resultados de XRD. Finalmente, se aprecia un pico entre $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a los enlaces vibraciones O-B-O.

Se estudió la compatibilidad química del compuesto L18S20 con $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (GDC) que es el material más comúnmente utilizado como electrolito en IT-SOFC, a 800 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 h en aire (Fig. 1a) por XRD. No se apreció ninguna reacción entre ambos materiales, manteniéndose la fase doble perovskita del L18S20 junto con la fase fluorita correspondiente al GDC en ambas temperaturas.

La morfología del material se analizó por SEM observándose una distribución de grano homogénea con forma cilíndrica con un tamaño $\sim 225\text{ nm}$.

La compatibilidad de expansión térmica entre los diferentes componentes de la celda es esencial ya que en caso contrario podría causar una tensión térmica excesiva generando grietas y a veces delaminación de los electrodos reduciendo el rendimiento y la vida útil de las IT-SOFCs. La medida de expansión térmica del material catódico se llevó de cabo en un rango de temperaturas de $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. La curva de expansión térmica presenta una línea recta sin cambio de pendiente (Fig. 1b), indicando que no sufre una transformación estructural con un valor de coeficiente de expansión térmica (TEC) de $19,4 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Este valor alto de TEC se podría deber al cambio de transición de bajo a alto spin del ion Co^{3+} incrementando el radio del ión Co^{3+} (bajo spin: $0,689\text{ \AA}$, alto spin: $0,750\text{ \AA}$), lo cual conllevaría a aumento del volumen en de los octaedros CoO_6 en la estructura doble perovskita [3]. Sin embargo, este valor de TEC es inferior al obtenido en otros materiales dobles perovskitas (por ejemplo, $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$, $x=0$ y $0,1$ TEC = $23,6$ y $21,5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) [4]. Esto podría atribuirse a que la incorporación de catión Fe inhibe la transición de bajo a alto spin.

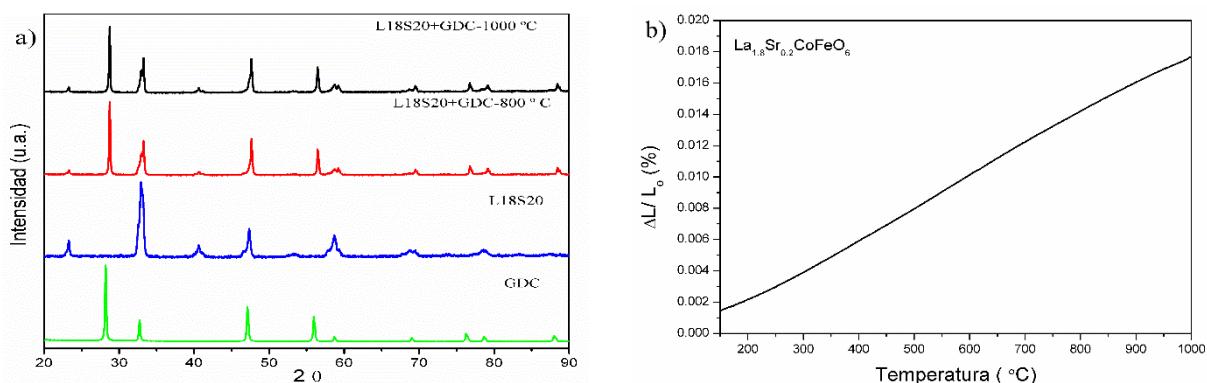


Fig. 1. (a) Compatibilidad química de L18S20 con GDC a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 horas en aire; (b) Curva de expansión térmica medida entre 150 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en atmosfera de aire.

La conductividad eléctrica del L1820 se midió por el método DC de 4 puntas en función de la temperatura ($300\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$). Como se puede apreciar en la Fig. 2a, la conductividad eléctrica aumenta con el incremento de la temperatura indicando

un comportamiento semiconductor. La ecuación de Arrhenius (Fig. 2b) mostró una tendencia estrictamente lineal de indicando un mecanismo de conducción activado térmicamente a través de los pequeños polarones del enlaces $\text{Co}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{3+}$ [5]. La energía de activación (E_a) calculada a partir de la pendiente $\ln(\sigma T)$ vs $1000/T$ fue de 0,26 eV en el rango de temperatura 300-900 °C. Generalmente, los compuestos DPOs basadas en Co presentan un comportamiento metálico a temperaturas superiores a 300 °C. Este comportamiento se debe a un incremento en las vacantes de oxígeno (V_O) causado por la reducción de Co^{4+} a Co^{3+} . Por tanto, la formación de vacantes ($\text{Co}^{4+}\text{-V}_\text{O}\text{-Co}^{3+}$) rompe el camino migratorio ($\text{Co}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{3+}$) y decrece la concentración de portadores de carga, lo cual conlleva a la disminución de la conductividad eléctrica. Además, se ha reportado que la sustitución de Fe por el sitio de Co suprime la reducción de Co^{4+} a Co^{3+} , provocando una disminución de la concentración de portadores de carga. Por otra parte, la conductividad eléctrica de L18S20 ($37 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 700 °C) es mayor comparada con la de otros materiales que incorporan Mn, Cu o Fe en el sitio de Co ($\text{PrBaMnCoO}_{5+\delta}$ $\sim 32 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [6], $\text{YBaCoCuOO}_{5+\delta}$ $30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $\text{YBaFeCoO}_{5+\delta}$, $7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 700 °C [7]). Por tanto, L18S20 puede ser considerado como un material catódico muy prometedor para IT-SOFC.

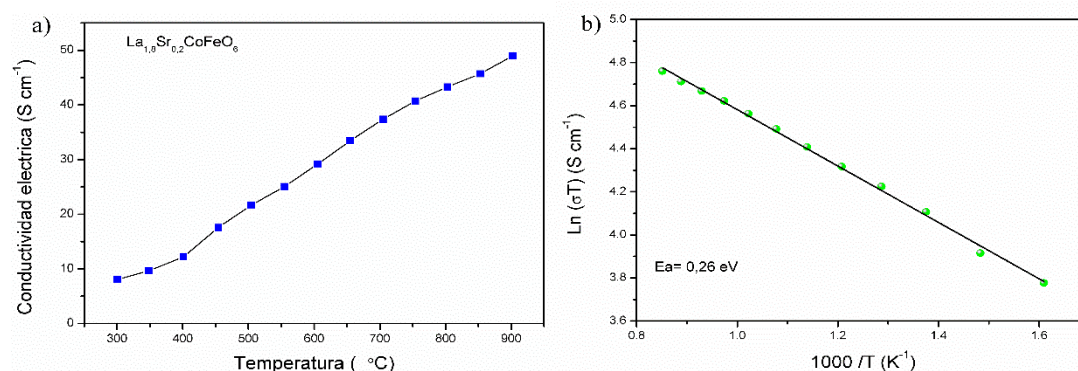


Fig. 2. a) Conductividad eléctrica y b) energía de activación de L18S20 en un rango de 300 a 900 °C.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha sinterizado el material $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCoO}_6$ (L18S20) mediante el método sol-gel modificado por la vía polimérica alternativa para ser estudiado como cátodo alternativo en IT-SOFC. Los análisis térmicos mostraron que el compuesto L18S20 está libre de compuestos orgánicos a partir de 470 °C. Los resultados de XRD revelaron que el compuesto presenta una única fase con una estructura romboédrica con un grupo espacial $R\bar{3}c$ tras su calcinación a 1000 °C durante 6h. No se identificó picos secundarios en los análisis de reactividad química entre L18S20 y el electrolito de GDC a 800 y 1000 °C durante 50 h en aire, indicando la ausencia de reactividad entre ambos materiales.

Sin embargo, el valor de coeficiente de expansión térmica (TEC) medido del material catódico fue elevado ($19,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) en comparación con el valor de TEC

del GDC, electrolito más comúnmente utilizado en IT-SOFC ($12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [8]. Por consiguiente, una opción para disminuir el valor de TEC podría ser utilizar composites del material catódico con GDC. El compuesto presenta un comportamiento semiconductor alcanzando valores de conductividad eléctrica de $9\text{-}50 \text{ Scm}^{-1}$ entre $300\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados preliminares indican que el material L18S20 podría ser un cátodo muy prometedor para IT-SOFC. No obstante, es necesario llevar a cabo estudios de su actividad electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno en celda.

Agradecimientos

Agradecer a CONACyT (305537), Ministro de Economía y Competitividad de España (MAT2013-45043-P) y PAICYT (IT505-15) por el soporte de este proyecto.

Bibliografía

- [1] K. Zhao, L. Li, A. Zheng, Z. Huang, F. He, Y. Shen, G. Wei, H. Li, Z. Zhao, *Appl. Energy*, 197 (2017) 393–404.
- [2] D. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang, Z. Shao, *J. Power Sources*, 188 (2009) 96–105.
- [3] F. Jin, J. Liu, B. Niu, L. Ta, R. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 21439–21449.
- [4] S. Park, S. Choi, J. Shin, G. Kim, *Electrochim. Acta*, 125 (2014) 683–690.
- [5] L. Zhao, J. Shen, B. He, F. Chen, C. Xia, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3658–3665.
- [6] X. Huang, J. Feng, H.R.S. Abdellatif, J. Zou, *Int. J. Hydrogen Energy*, 3 (2018) 8962–8971.
- [7] J. Liu, F. Jin, X. Yang, B. Niu, Y. Li, T. He, *Electrochim. Acta*, 297 (2019) 344–354.
- [8] L. Zhang, M. Liu, J. Huang, Z. Song, Y. Fu, Y. Chang, C. Li, T. He, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 7972–7979.

Desarrollo y optimización de interconectores generados por pulvimetalurgia para aplicaciones en sistemas de generación de energía a alta temperatura (SOC)

M.C.Monterde^{1,2,*}, L.Bernadet³, J.A.Calero¹, E.Jimenez-Pique², M.Torrell³

¹ AMES PM Technical Center, Camí Can Ubach, 8. Sant Vicenç dels Horts (España)

² Universitat Politècnica de Catalunya (EEBE), Jordi Girona 31. Barcelona (España)

³ IREC (Institut de recerca i energia de Catalunya), Jardí les Dones Negre 1. Sant Adrià del Besos (España) *mcmonterde@ames.group

RESUMEN: Un problema intrínseco asociado con el uso de fuentes de energía renovables es la demanda de los consumidores, por lo que el almacenamiento de energía se convierte en esencial para los nuevos escenarios de bajo consumo de carbono. Durante los períodos del día en los que la producción de energía es superior a la demanda el exceso de potencia puede utilizarse para producir hidrógeno por electrólisis del agua (SOEC) mientras que en la situación contraria el hidrógeno producido puede volver a convertirse en energía eléctrica utilizando una pila de combustible (SOFC). Las pilas de combustible o generadores electroquímicos son los sistemas más eficientes para aprovechar el alto contenido energético del hidrógeno. Para generar el stack o apilamiento del sistema SOFC o SOEC son necesarios celdas (cerámicas técnicas multicapas con función de ánodo, cátodo y electrolito) e interconectores. La temperatura de funcionamiento de estos sistemas (700 – 850°C) permite la fabricación de interconectores de acero inoxidable ferrítico (FSS) producidos mediante pulvimetalurgia convencional (PM). Se han optimizado tanto la composición del FSS como los parámetros de diseño y procesado en PM (presión de compactación, temperatura de sinterización y atmósfera). Con la finalidad de limitar y evitar el envenenamiento por cromo de la celda cerámica, se ha realizado un estudio de diferentes técnicas (roll-painting y direct inkjet printing (DIP)) para la aplicación de estos recubrimientos barrera de cromo (espinelas de óxido manganeso cobalto) que deben ser conductores eléctricos y presentar unos coeficientes de expansión térmica (CET) similares al electrolito y el interconector.

ABSTRACT: *An intrinsic problem associated with the use of renewable energy sources is consumer demand, so energy storage becomes essential for new low-carbon scenarios. During periods of the day when energy production exceeds demand, excess power can be used to produce hydrogen by electrolysis of water (SOEC) while in the opposite situation the hydrogen produced can be converted back into electricity using a fuel cell (SOFC). Fuel cells or electrochemical generators are the most efficient systems to take advantage of the high energy content of hydrogen. In order to generate the stack of the SOFC or SOEC system, cells (multi-layer ceramics with anode, cathode and electrolyte function) and interconnectors are needed. 700 - 850°C operating temperature of these systems allows the manufacture of ferritic stainless steel (FSS) interconnectors produced by conventional powder metallurgy (PM). Both the composition of the FSS and the design and processing parameters in PM (compaction pressure, sintering*

temperature and atmosphere) have been optimised. In order to limit and avoid chromium poisoning of the ceramic cell, a study has been carried out of different techniques (roll-painting and direct inkjet printing) for the application of these chromium barrier coatings (manganese cobalt oxide spinels) which must be electrically conductive and have thermal expansion coefficients (TEC) similar to the electrolyte and the interconnector.

Palabras clave: SOFC, SOC, interconector, capa bipolar

Keywords: SOFC, SOC, interconnector, bipolar layer

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de fuentes de energía verdes con baja huella de carbono ha promovido el desarrollo de nuevas tecnologías alternativas como los sistemas de pilas de combustible (SOFC). La temperatura de operación (700 – 850°C) hace que trabaje de manera más eficiente aunque el gran desafío es el desarrollo de los materiales que quedan limitados a cerámicos o aleaciones metálicas [1]. Los aceros inoxidable ferríticos son los más atractivos para la fabricación de interconectores (IC) debido a su estructura BCC (>13% Cr) que les permite tener coeficiente de expansión térmica (CET) semejante al resto de componentes del sistema, alta conductividad electrónica y térmica (> 5W/mK), estabilidad química, alta densidad, baja permeabilidad iónica, buena resistencia a la oxidación y un bajo coste de fabricación por pulvimetalurgia (PM).

El potencial de circuito abierto (OCV) de una sola celda de combustible a 800°C es de aproximadamente 1V. Para obtener una salida de mayor voltaje, las celdas SOFC son operadas en serie, los IC conectan eléctricamente cátodo y ánodo de la celda adyacente también separan las atmósferas de aire y combustible de las diferentes unidades de repetición (USR). Bajo condiciones de SOFC el acero es oxidado formando una escala de varios micrómetros de espesor Cr_2O_3 en la superficie, compuestos propensos a formar especies volátiles de Cr(VI) que se ha demostrado que envenenan el cátodo de la SOFC limitando su función. La manera de evitar este envenenamiento es mediante la aplicación de recubrimientos en el IC, sobretodo en la cara en contacto con el cátodo (oxidante) con espinelas $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ [2] que actúan como capa barrera física. Este trabajo presenta un desarrollo completo de un IC fabricado por PM y recubierto de una capa barrera y estudiado en condiciones reales en una pila de combustible.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Tras tres desarrollos de diseño IC, se han fabricados IC por PM a partir de un polvo granulado FSS de ATMIX. Las características del material base y condiciones de fabricación se detallan en tabla 1:

Tabla 1: Composición química del polvo base

Elementos	Fe	Cr	Mn	Mo
wt. %	75.58	22.64	0.65	1.13

Las condiciones de prensado y sinterizado del IC se detallan en tabla 2:

Tabla 2: Características de la materia primera del IC y condiciones fabricación IC

Prensa	Tm/cm ²	Horno	T ^a (°C)	atmósfera	Velocidad (s)	Peso sobre IC
600 Tm	3.3	Viga	1285	100 %H ₂	240	330 – 350 g

La capa barrera de espinela (Mn,Cr)₃O₄ del IC se ha obtenido mediante dos técnicas: la tecnología *roll painting* y la impresión directa por inyección de tinta DIP. Las peculiaridades se detallan en la tabla 3:

Tabla 3: Técnicas y características obtención capa barrera de crom

	Materia base	Factor tinta	Tratamientos térmicos
<i>Roll painting</i>	Óxido mixto manganeso cobalto	50% en terpineol	1120°C, 95/5 N ₂ /H ₂
DIP	Sol-gel mediante Pechini	Imprimibilidad (Z <10)	1120°C, 95/5 N ₂ /H ₂

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los IC fabricados respetan los requerimientos estructurales para sistemas SOFC y presentan las características que se detallan en la tabla 4:

Tabla 4: Características del IC final

Densidad	Dimensiones	Contracción	Profundidad canal	Paralelismo	Recubrimiento
7.4 g/cc	77*77 mm	29 %	0.50 – 0.53 mm	0.005 mm	3 – 15 μm

Se han realizado medidas electroquímicas para obtener el valor característico de resistencia específica superficial (ASR) o resistencia en corriente continua del IC recubierto en una estación de IREC, los resultados presentados en la tabla 5:

Tabla 5: Valores resistencia en corriente continua del IC recubierto en diversas atmósfera

770°C	Aire (10l/min)	Aire estático	N ₂ (2 l/min)	2.5 % H ₂ (2 l/min)	5 % H ₂ (2l/min)
ASR	0.84 Ωcm ²	0.73 Ωcm ²	0.63 Ωcm ²	0.15 Ωcm ²	0.12 Ωcm ²

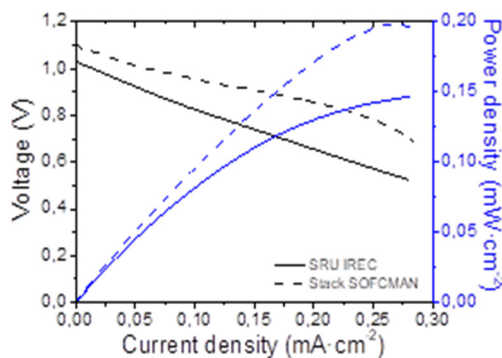


Fig.1: Curva I-V

Se ha obtenido curvas I-V de una SRU y comparado con un stack comercial en condiciones de operación de 750°C con 2l/min N₂/H₂ al 50% y 3 l/min aire. Se detectan fugas de H₂ debidas al uso de sellos compresivos ya que el OCV medido es inferior al del comercial. En ensayos futuros se utilizarán sellos vítreos para eliminar este efecto

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido IC funcionales mediante pulvimetalurgia tanto para el flujo de gases como para valores de ASR de 0.0035 Ωcm² (770°C,130h) . La curva I-V se la URU es peor que la del stack comercial debido a las fugas de H₂. El uso de sellos vítreos asegurará la estanqueidad del sistema.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de EU-RIS3 (FEDER 2014-2020) en el marco de los proyectos (CoSin)-COMRDI-15-1-0037 y (Refer)-COMRDI15-1-0036 y la Generalitat de Catalunya-AGAUR para el proyecto Doctorado Industrial ref. 2017 DI035

Bibliografía

- [1] S. C. Singhal, K. Kendall, "High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, Design and Applications", *Elsevier Advanced Technology*, Oxford, UK, 2003.
- [2] J. W. Fergus. "Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16):3664–3671, Nov. 2007.

Estudio de la durabilidad de una celda de óxidos sólidos con ánodo de Ni-Ce-YSZ alimentada directamente con metano seco

P. Yeste¹, M.A. Cauqui¹, M.A. Muñoz¹, M.J. Escudero²

¹ Universidad de Cádiz, Dpto. Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

²CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Se ha sintetizado un cermet de níquel-cerio-zirconia estabilizada con itria y se ha examinado como material anódico para la oxidación directa de CH₄ en una celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC) utilizando YSZ como electrolito y LSM como cátodo. La celda se operó bajo demanda de 180 mA·cm⁻² en CH₄ seco durante 785 h a 850 °C con objeto de evaluar su comportamiento electroquímico. Curvas IV y espectros de impedancia fueron medidos en diferentes tiempos de operación. Tras su operación, los componentes de la celda fueron analizados por SEM-EDS. Los resultados revelaron que después de 90 h de operación, la densidad de potencia sufre una pequeña y progresiva degradación, pero sin producirse un fallo total de las prestaciones de celda después de 785 h de operación. Se detectaron pequeños depósitos de carbón, principalmente, sobre la superficie del níquel.*

ABSTRACT: *Nickel-ceria-yttria stabilized zirconia (Ni-CYSZ) cermet material was synthesized and tested as anode for direct oxidation of methane in a solid oxide fuel cell (SOFC) using YSZ as electrolyte and LSM as cathode. Long term test was conducted under 180 mA·cm⁻² in dry CH₄ for 785 h at 850°C in order to assess the cell electrochemical behaviour. IV curves and impedance spectra were measured at different times. After testing, a post material analysis was performed by SEM-EDS. After 90 h of test, the power density of cell showed a small degradation, but without cell collapse when the operation is finished at 785 h. Small carbon deposits were detected, mostly, on anode nickel surface.*

Palabras clave: *Ánodo, Ni-Ce-YSZ, Oxidación de metano, SOFC, Durabilidad.*

Keywords: *Anode, Ni-Ce-YSZ, Methane oxidation, SOFC, Long-term test.*

1. INTRODUCCIÓN

Teóricamente, las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) pueden ser directamente alimentadas con hidrocarburos como metano (principal componente del gas natural). La directa utilización de metano como combustible eliminaría la necesidad de un pre-reformador reduciendo la complejidad, tamaño y coste del sistema de SOFC. Sin embargo, la incompatibilidad del cermet de Ni-YSZ (zirconia estabilizada con itria), el material anódico más ampliamente utilizado en SOFC, con los hidrocarburos dificulta explotar esta enorme ventaja. El níquel es un bien conocido catalizador para la pirólisis de los hidrocarburos originando la formación de fibras de carbono. La acumulación de carbono sobre Ni conlleva complicaciones

no deseadas, tales como el bloqueo de centros activos sobre el ánodo y la reducción de la actividad catalítica, así como la pérdida de la integridad estructural. Incluso con las desventajas mencionadas, no es fácil abandonar los materiales anódicos basados en Ni, no sólo porque presentan características fundamentales inigualables, como una excelente actividad catalítica, alta conductividad electrónica y buena estabilidad química con el electrolito, sino también presentan una relativa facilidad de manufacturación, una apropiada carga mecánica y un bajo coste. Varias estrategias se están adoptando con objeto de mejorar la durabilidad y la resistencia al carbón en SOFCs alimentadas directamente con hidrocarburos. Una de ellas, es dopar los ánodos basados en Ni con otros materiales que presenten una excelente actividad catalítica y resistencia al carbón como la ceria.

En concreto, los óxidos mixtos basados en CeO_2 están siendo considerados como un componente de los materiales anódicos para SOFCs. Estos compuestos presentan conductividad mixta, iónica y electrónica, en atmósfera reductora y una excelente actividad catalítica para la combustión de hidrocarburos, así como una óptima resistencia a la deposición de carbón. Estas propiedades sugieren su potencial aplicación como material anódico de SOFC para la oxidación directa de hidrocarburos. Sin embargo, la principal debilidad de la ceria es su baja estabilidad térmica en las condiciones de preparación y operación de las SOFCs. Por tanto, un intento efectivo para mejorar la estabilidad térmica y la tolerancia al carbón de este material se ha alcanzado sustituyendo la ceria pura por zirconia-ceria. La incorporación de Zr^{4+} en la red cristalina del CeO_2 incrementa la reducción y la capacidad de almacenamiento de oxígeno de este material, así como la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica de su estructura fluorita. No obstante, las propiedades estructurales y redox de los óxidos mixtos ceria-zirconia dependen de su composición y están fuertemente influenciados por el método de síntesis y los tratamientos térmicos y/o redox dados.

Trabajos previos mostraron que depositar ceria sobre la superficie de nanocristales de zirconia o zirconia dopadas con itria beneficia la estructura y las interacciones químicas que se pueden establecerse entre estos componentes, utilizando el tratamiento redox adecuado a alta temperatura. Se ha observado que estos materiales presentan las mismas propiedades redox que los catalizadores con metales nobles basados en estructuras de óxidos mixtos ceria-zirconia. En este trabajo se estudia la operación electroquímica de una celda SOFC soportada en el electrolito de YSZ, utilizando LSM como cátodo y con un ánodo basado en Ni con nanoestructuras de zirconia dopada con itria y cerio (Ni-CYSZ) para la oxidación directa de metano seco a $850\text{ }^\circ\text{C}$, así como su durabilidad durante 785 h. Además, se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) para analizar el material anódico tras su operación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El polvo anódico de Ni-CYSZ (% molar Ce/Zr =15/85) fue sintetizado a partir método de impregnación a humedad incipiente. El proceso de síntesis detallado se recoge en trabajos previos. A continuación, se fabricó una celda soportada sobre el electrolito con un área activa de $0,25 \text{ cm}^2$ utilizando el procedimiento descrito en trabajos previos. El electrolito se preparó a partir de polvos de ZrO_2 dopada con 8 % mol Y_2O_3 (YSZ, Pi-kem) con un diámetro de $\sim 11 \text{ mm}$ y un espesor de $\sim 0,4 \text{ mm}$. $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM, Praxair) fue utilizado como cátodo y Ni-CYSZ como ánodo. Se insertó una lámina porosa de YSZ por tape casting entre el ánodo y el electrolito con objeto de mejorar la adhesión de la tinta anódica sobre el electrolito. Las tintas anódica y catódica se depositaron por screen-printing sobre el electrolito de forma simétrica.

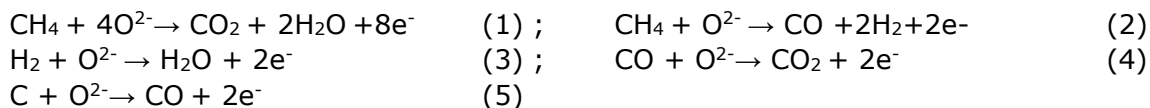
La celda fue alimentada en el ánodo con un caudal de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 seco, y el cátodo fue expuesto al aire a 850°C . La caracterización electroquímica se realizó con un equipo Autolab (PGSTAT 30 con módulo FRA2). Los ensayos de durabilidad se llevaron a cabo en modo galvanostático demandando una carga de $180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 785 h. Las curvas IV se midieron mediante la técnica de voltametría de barrido lineal ($v= 10 \text{ mV/s}$) y las medidas de espectroscopía impedancia se realizaron a circuito abierto aplicando una señal de 5 mA en un rango de frecuencias de 1 MHz a 10 m Hz. Después de la operación, la microestructura y composición de la celda fue examinada por microscopia electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) utilizando un microscopio FEI Nova NanoSem 450.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Operación de la celda en CH_4 seco.

La estabilidad de la celda de SOFC con Ni-CYSZ como material anódico para la oxidación directa de CH_4 fue estudiada bajo una demanda de carga de $180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 785 h a 850°C . La variación de la densidad de potencia de la celda con el tiempo de operación se presenta en la Fig. 1. Se puede apreciar importantes fluctuaciones en los valores de densidad de potencia de la celda indicando un cambio en la presión parcial de oxígeno en el compartimento anódico. En general, se observa un aumento de las prestaciones de la celda durante las primeras 90 h de operación alcanzando $\sim 75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$. Posteriormente, la densidad de potencia de la celda se reduce hasta $\sim 41 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$ después de 785 h de operación.

Para una celda SOFC alimentada directamente con CH₄, varias reacciones químicas y electroquímicas pueden tener lugar simultáneamente en el ánodo. Como resultado de estas reacciones, se pueden formar seis especies químicas o estar presentes al final del proceso: depósitos de carbón (C), CO, CO₂, H₂O, H₂ y CH₄ residual. Las posibles reacciones electroquímicas que pueden tener lugar son:



Además, las siguientes reacciones químicas pueden también producirse:

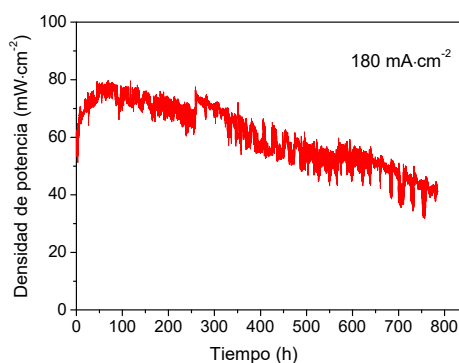
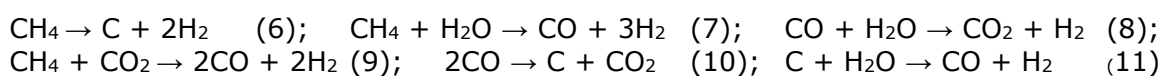


Fig. 1. Densidad de potencia de la celda (Ni-CYSC/YSZ/LSM) en función del tiempo de operación bajo demanda de carga de 180 mA·cm⁻² en CH₄ a 850 °C

El ligero aumento de las prestaciones de la celda detectado durante las primeras 90 h podría estar debido a la formación H₂O, lo cual conlleva a favorecer las reacciones de reformado de vapor de CH₄ (Eq. 7) y de desplazamiento de agua (Eq. 8). Posteriormente, la degradación de la celda estaría causada por la continua deposición de carbón sobre el ánodo. El carbón superficial podría producir una desactivación del ánodo al bloquear el acceso de los reactantes a los centros activos.

Las importantes oscilaciones de la densidad de potencias observadas continuamente podrían estar originadas por la adsorción/desorción de especies tales como C a CO (Eq. 11) en la superficie del ánodo, así como los posibles procesos cíclicos de oxidación del Ni a NiO y Ce³⁺ a Ce⁴⁺, favorecidos por la presencia de H₂O y CO₂ (agentes oxidantes).

Durante la operación, curvas IV y espectros de impedancia de la celda fueron medidos a lo largo del tiempo para obtener más información acerca de su degradación. En la Fig. 2a se presenta las curvas IV medidas inicialmente, 90 h y 785 h de operación de la celda en CH₄ seco a 850 °C. La densidad de potencia experimentó un aumento ~ 3% (69-71 mW·cm⁻²) durante las primeras 90 h de operación, pero posteriormente acabo reduciéndose ~ 16% (60 mW·cm⁻²) después de 785 h de operación.

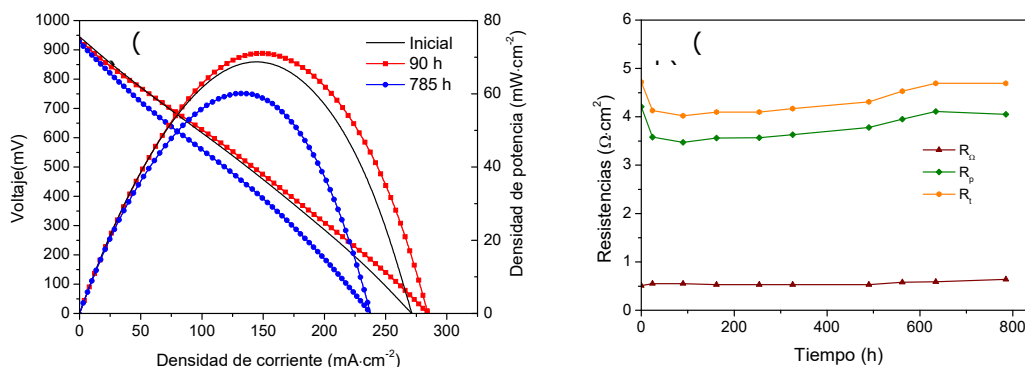


Fig. 2. (a) Curvas IV a diferentes tiempos de operación y (b) variación de la resistencia total (R_t), resistencia óhmica (R_{Ω}) y resistencia de polarización (R_p) en función del tiempo de operación de la celda en CH₄ seco a 850°C.

El análisis de los espectros de impedancia medidos a lo largo de la operación de la celda permitió obtener los valores de resistencia óhmica (R_{Ω}) asociada principalmente electrolito, y de la resistencia de polarización (R_p) relacionada con los procesos cinéticos que ocurren en las interfases de los electrodos (ánodo y cátodo) con el electrolito. Los correspondientes valores de R_{Ω} y R_p obtenidos de los espectros de impedancia, así como la resistencia total ($R_t = R_{\Omega} + R_p$) en función del tiempo de operación se muestran en la Fig. 2b. No cambios significativos se observan en los valores de R_{Ω} , sugiriendo que la resistencia óhmica de la celda permanece prácticamente constante con el tiempo de exposición en CH₄. Por otra parte, R_p representa ~ 86-89 % de la resistencia total, y sufre inicialmente un ligero descenso durante las primeras 90 h de operación, para seguidamente experimentar un aumento indicando que los procesos del electrodo de Ni-CYSZ sufren un deterioro lento con el tiempo. Estos resultados son consistentes con la variación de la densidad de potencia con el tiempo de operación mostrada en la Fig. 1.

3.3. Análisis morfológico tras la operación.

La micrografía de SEM de la interfase ánodo/electrolito mostró que la celda mantenía su integridad estructural, y no presentó ni delaminación ni microgrietas. Sin embargo, se apreció la presencia de depósitos de carbono, principalmente, localizados próximos a las partículas de Ni, mientras que el resto de la superficie del ánodo (Ce, Y y Zr) permanece libre de carbón. Por tanto, el parcial recubrimiento de la superficie del Ni por C conduce a un decrecimiento de los puntos triples de la frontera (TPB, zona de contacto entre el gas, electrodo y electrolito). Además, el carbón depositado bloquea los poros del ánodo y obstruye el transporte, lo cual originaría un incremento del sobrepotencial por difusión en el ánodo. Todo esto conlleva un progresivo decrecimiento en las prestaciones de

la celda. No obstante, aunque el carbón está presente sobre el ánodo de Ni-CYSZ, la celda no sufrió un fallo drástico durante la operación, probablemente debido a que no tienen lugar la difusión del átomo de C a través del seno del metal como ha sido observado en los ánodos de Ni-YSZ directamente alimentados con CH₄. La presencia de Ce, con baja solubilidad en de carbón, podría actuar inhibiendo la difusión del carbón a través del ánodo.

4. CONCLUSIONES

Se ha operado una celda SOFC con Ni-Ce-YSZ como material anódico directamente alimentada con CH₄ seco a 850 °C bajo demanda de carga (180 mA·cm⁻²) durante 785 h. Las prestaciones de la celda mejoraron durante las primeras 90 h de operación, sufriendo posteriormente una continuación degradación con una velocidad de 0,05 mW·h⁻¹ o 0,27 mV·h⁻¹, aunque no se produjo un fallo total después de 785 h de operación. No se observaron variaciones significativas en la resistencia de óhmica (R_{Ω}), mientras que la resistencia de polarización (R_p) incremento de 3,5 a 4,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. La celda mostró importantes oscilaciones en el potencial que podrían estar causadas por ciclos de adsorción/desorción de carbón sobre la superficie, así como por la oxidación/reducción de Ni a NiO y Ce³⁺ a Ce⁴⁺ favorecido por la presencia de H₂O y CO₂ (agentes oxidantes). Las micrografías de SEM revelaron que los depósitos de carbón se encuentran localizados sólo en la superficie asociado a las partículas de Ni, dejando la interfase ánodo/electrolito sin carbón. Esto permite una operación continua sin una importante caída en las prestaciones.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida por proyectos FEDER/MINECO (MAT2013-45043 y MAT2017-87579-R) para la realización de este trabajo.

Bibliografía

- [1] W. Wang, S.P. Jiang, A.I.Y. Tok, L. Luo, J. Power Sources 159 (2006) 68-72.
- [2] A. Torabi, T.H. Etsell, J. Electrochem. Soc. 159(6) (2012) B714-B722.
- [3] M.J. Escudero MJ, I. Gómez de Parada, A. Fuerte, J.L. Serrano, J. Power Sources 253 (2014) 64-73.
- [4] M.J. Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 11303-11314.
- [5] M.C. Zimic, P. Nuñez, J.C. Ruiz-Morales, D.G. Lamas, S.A. Larrondo, J. Power Sources 238 (2013) 87-94.

- [6] M.P. Yeste, J.C. Hernández-Garrido, D.C. Arias, G. Blanco, J.M. Rodríguez-Izquierdo, J.M. Pintado, S. Bernal, J.A. Pérez-Omil, J.J. Calvino, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 4836-4844.
- [7] M.A. Muñoz, J.J. Calvino, J.M. Rodríguez-Izquierdo, G. Blanco, D.C. Arias, J.A. Pérez-Omil, J.C. Hernández-Garrido, J.M. González-Leal, M.A. Cauqui, M.P. Yeste, Appl. Surf. Sci. 426 (2017) 864-873.
- [8] J. Xiao, Y. Xie, J. Liu, M. Liu, J. Power Sources 268 (2014) 508-516.

Control de operación de una planta de electrolisis

José Luis Serrano, Tomás González Ayuso

Ciemat, Avda. Complutense 40, Ed 36, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Con el objetivo final de su integración en un sistema híbrido con energías renovables y tecnologías de hidrógeno, se ha adquirido un electrolizador de membrana alcalina, se ha diseñado y se ha construido la planta necesaria para su operación, se ha desarrollado el programa que permite su operación y el control de las variables de operación empleando la plataforma Labview, y se ha operado fijando diferentes variables. El hidrógeno generado se ha liberado a la atmósfera o se ha almacenado en pequeñas botellas en forma de hidruros metálicos. En este trabajo se exponen algunos de los resultados obtenidos durante el funcionamiento del electrolizador.*

ABSTRACT: *With the ultimate goal of its integration into a hybrid system with renewable energies and hydrogen technologies, an alkaline membrane electrolyser has been acquired, the necessary plant has been designed and built for its operation, the program which allows its operation and control of the operation variables has been developed using the Labview platform, and the plant has been operated by setting different variables. The hydrogen generated has been released into the atmosphere or stored in small bottles in the form of metal hydrides. This work sets out some of the results obtained during the operation of the electrolyser.*

Palabras clave: *Electrolizador, integración, hidrógeno, energías renovables.*

Keywords: *Electrolyser, integration, hydrogen, renewable energy.*

1. INTRODUCCIÓN

En la Unidad de Pilas de Combustible e Integración de Sistemas del Ciemat (UPCIS) se dispone de una llamada Estación de Generación Autónoma (EGA) que integra energías renovables, como eólica y fotovoltaica con las tecnologías del hidrógeno, generación del gas mediante electrolisis y generación de electricidad partiendo de él, y con sistemas de almacenamiento químico, hidrógeno, y electroquímico, baterías. En cuanto a electrolizadores se refiere se trabajó inicialmente con un electrolizador de membrana proporcionado por el Fraunhofer Institut en el ámbito del proyecto FIRST [1], después se sustituyó este electrolizador por otro de la misma tecnología, pero de mayor capacidad suministrado por Hogen, dentro del proyecto Aragón [2]. El siguiente paso fue cambiar de tecnología realizando la integración de un electrolizador alcalino suministrado por la casa Claind dentro del programa DIVERCEL [3].

Desde hace unos años se trabaja en el desarrollo, construcción y operación de una planta basada en un electrolizador de membrana, esta vez alcalina, suministrado por la casa Acta, para su futura integración en la estación EGA [4].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Una descripción de la planta y los principales equipos con los que se ha construido se han expuesto en una comunicación anterior [5] vigente en el estado actual de desarrollo salvo pequeños cambios no significativos. Lo que se ha desarrollado completamente desde entonces ha sido el sistema de control de operación del electrolizador. El programa de control y adquisición de datos está desarrollado en lenguaje Labview. Permite en todo momento la visualización de las variables de proceso del sistema, así como una representación gráfica y almacenamiento automático de dichas variables para su posterior estudio. La pantalla principal de este control con un esquema con los diferentes equipos e instrumentos de la planta se muestra en la Figura 1.

En la parte central se encuentra la sección de electrolisis, que está compuesta por cuatro bloques de electrolisis; cada conjunto de dos bloques en serie (reactores de electrolisis RE-01 y RE-02) es alimentado por una fuente de alimentación AC/DC, estando los dos conjuntos unidos en paralelo. La variable principal que controla la operación es la presión del hidrógeno en la salida del electrolizador. Un control tipo PID regula la intensidad de las cargas para mantener una presión determinada y como consecuencia controla la generación de hidrógeno, consiguiendo con ello la regulación de la presión en el valor de proceso definido.

En la esquina inferior izquierda se ha representado la sección de control y gestión del electrolito. Controla la temperatura y el caudal de alimentación de electrolito a los *stacks*. Para esta sección se ha diseñado un depósito con diferentes funciones para el control de electrolito: dispone de un sistema de calefacción para calentar el electrolito en caso necesario y un sistema de refrigeración para disminuir su temperatura en operación. El caudal se regula con una bomba impulsora y dos válvulas que regulan el caudal en cada grupo de electrolisis. Los requisitos de operación del equipo principal fijan en 45 °C la temperatura óptima de operación y es una de las variables cuya influencia en la operación es necesario estudiar. La refrigeración se realiza mediante un circuito secundario conectado al depósito de electrolito. En un futuro se integrará el circuito de refrigeración en la planta de electrolisis.

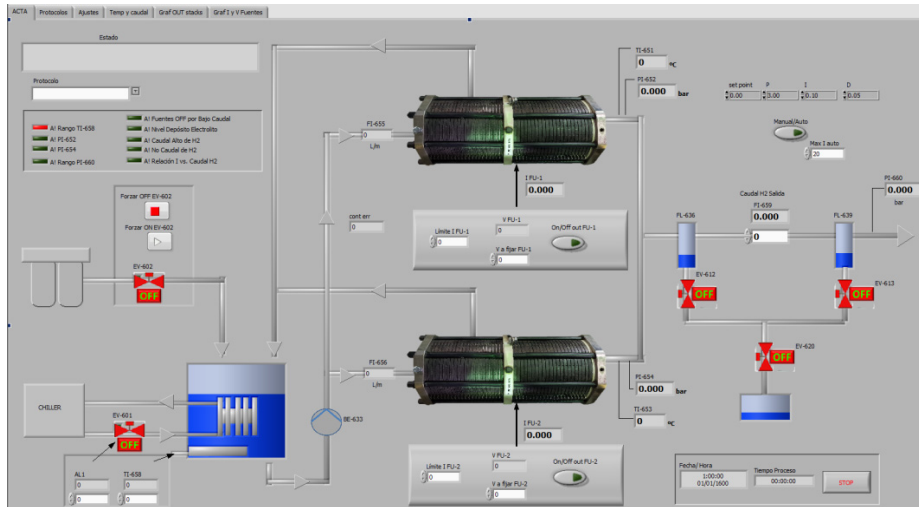


Fig. 1. Pantalla para el control de las variables de operación durante las diferentes secuencias de funcionamiento de la planta del Electroizador Acta.

La sección de aporte de agua de proceso se basa en un sistema de purificación de agua junto a una bomba que proporciona la presión necesaria para su introducción en la planta. Es una unidad externa separada del electroizador, que puede ser sustituida por un depósito que aporta el agua de proceso por diferencia de altura.

En la zona de la derecha se representa el sistema de control del hidrógeno generado. Se incluyen equipos de eliminación del agua arrastrada (mínima en este tipo de generadores), se mide el caudal de hidrógeno y la presión de salida o aporte al exterior.

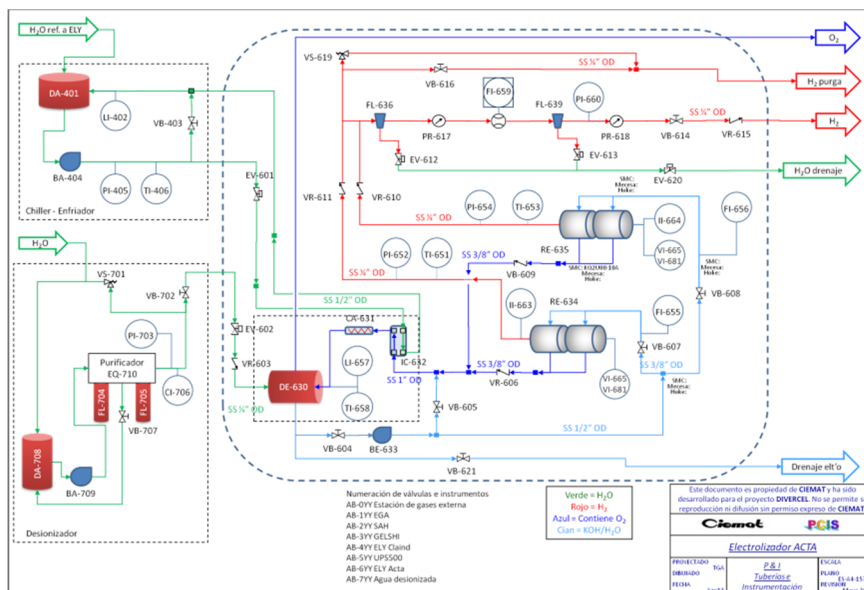


Fig. 2. Esquema la planta del Electroizador Acta.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha operado la planta en diferentes condiciones y se exponen los resultados obtenidos durante alguno de los ensayos. En la Figura 3 se recogen los datos que se extraen durante un ensayo.

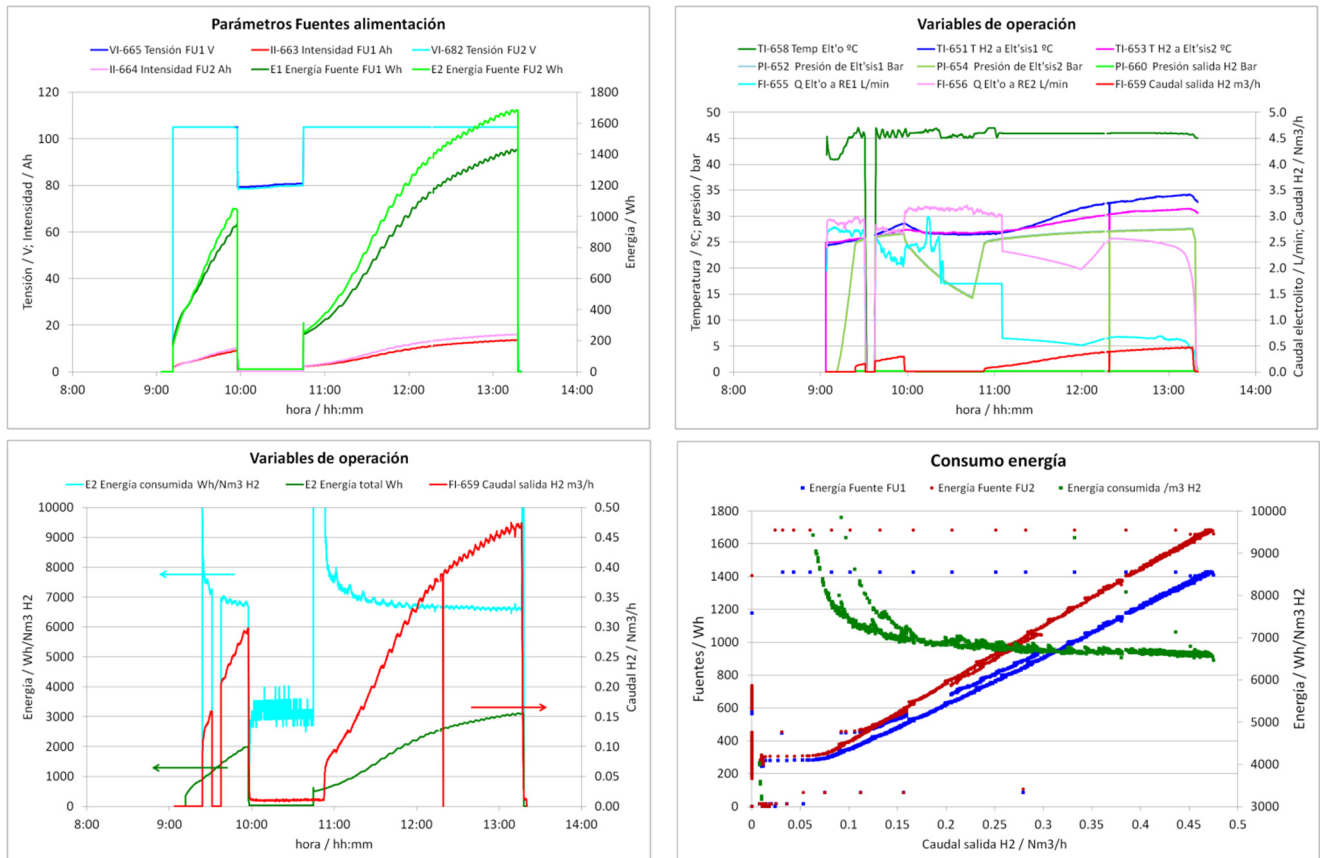


Fig. 3. Variables registradas durante la operación del electrolizador.

En la primera gráfica (arriba izquierda) se recogen los datos de tensión y corriente aplicados a cada uno de los conjuntos y la energía consumida durante el proceso. Se aprecia que la tensión aplicada es la misma en ambos reactores, pero la intensidad de corriente que circula y por ende la energía consumida, es mayor en el RE-02. La diferencia se achaca a pequeñas diferencias de construcción en alguna de las celdas del *stack*.

En la segunda gráfica (arriba derecha) se representan las variables de operación registradas por el sistema. La temperatura del electrolito se mantiene con pequeñas oscilaciones debido a la refrigeración en torno a los 45 °C del punto de consigna. Las temperaturas del hidrógeno generado están en torno a los 30 °C, y deberían seguir elevándose progresivamente con la generación de hidrógeno. Las presiones en las salidas de ambos reactores son iguales, pero el caudal parece indicar que hay un aporte insuficiente de electrolito al RE-01. Por

último, el caudal de hidrógeno se ha ido elevando a lo largo del ensayo para estudiar la evolución de la energía consumida.

Abajo a la izquierda se ha representado el caudal de hidrógeno generado, y la energía consumida para ello representada en dos formas, la primera en datos absolutos, llegando a los 3.000 Wh, y su relación con la generación de hidrógeno, valor que va disminuyendo hasta estabilizarse en un valor de unos 6.600 Wh por cada m³ de hidrógeno generado. Esta evolución era esperada y está relacionada como en la mayoría de los procesos con la activación inicial, una vez superado un valor el consumo se mantiene bastante constante.

Por último, abajo a la derecha se representan los consumos en cada uno de los reactores y el consumo por cada m³ de hidrógeno generado entre los dos. Se aprecia un consumo mayor en el RE-02 lo que indica una mayor resistencia al paso de corriente en este reactor. El valor de consumo por hidrógeno generado, una vez sobrepasado un valor aproximado del 20% de la capacidad de generación, se va estabilizando variando entre 7.000 y 6.600 Wh por cada m³ de hidrógeno generado.

4. CONCLUSIONES

Se ha diseñado, construido y puesto en operación una planta basada en un electrolizador Acta de 1 Nm³/h de capacidad de generación de hidrógeno.

El electrolizador tiene 4 módulos similares dispuestos en dos reactores en paralelo, con dos módulos cada uno de ellos.

Todos funcionan dentro de las especificaciones del fabricante con algunas pequeñas diferencias.

El consumo que se ha necesitado para la operación ha sido superior al de las especificaciones si bien se ha trabajado a menor presión que la aconsejada por el fabricante.

Es necesario realizar un estudio sistemático de la influencia de las diferentes variables de operación para obtener datos más representativos. Entre estas variables destacamos temperatura, caudal y concentración del electrolito, presión de operación y balance entre los dos módulos.

Agradecimientos

Para la realización de este trabajo se ha contado con financiación interna del Ciemat. Otras fuentes de financiación de la Unidad que han permitido la realización de este trabajo han sido los programas ENERCAM y DIVERCEL de la Comunidad de Madrid S009/ENE-1475 y S-0505/ENE-304, y la financiación estatal mediante los proyectos MAT2010-20846, MAT2011-27151, MAT2013-45043-P y RTC-2017-5926-3.

Bibliografía

- [1] Fuel cell Innovative Remote System for Telecom. ERK5-CT-1999-00018. 2000-2004.
- [2] Generación de Hidrógeno a partir de Fuentes de Energía Renovables. CIT-120000-2005-37. 2005-2006.
- [3] Diversificación energética mediante sistemas de generación basados en pilas de combustible. S2009/ENE-1475. 2009-2013.
- [4] Operación de un sistema integrado. T. González Ayuso, J.L. Serrano, J.L. Ortiz, N. Santos, D. Corral y J.M. Santiago. *Libro de comunicaciones del Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2016*. 180-183.
- [5] BOP y montaje de un Electrolizador de membrana. T. González Ayuso, J.L. Serrano, D. Corral y J.M. Santiago. *Libro de comunicaciones Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2016*, 185-188.

Recubrimientos avanzados sobre acero inoxidable 316L para placas bipolares en electrólisis PEM

N. Rojas¹, J. Oviedo¹, G. Sevilla¹, M. Sánchez-Molina¹, E. Amores¹, J. Esparza², E. Almandoz², M. Cruz³

¹Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), Prolongación Fernando el Santo s/n, 13500 Puertollano, España

²Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies (AIN) Ctra. Pamplona 1 Edif. AIN 31191 Cordovilla, España

³ FLUBETECH, S.L. C\Montsià, 23 Pol. Ind. Can Carner 08211 Castellar del Vallès, España

RESUMEN: *Dos recubrimientos basados en TiN y uno combinando TiN y TaN han sido depositados mediante la técnica High Power Pulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) de deposición de capas delgadas usando como sustrato acero inoxidable 316L (SS 316L). Las muestras han sido ensayadas en cuanto a resistencia a la corrosión y propiedades de conductividad eléctrica superficial para ser usadas como placa bipolar en una celda de electrólisis PEM. Para determinar su idoneidad, han sido evaluadas bajo condiciones anódicas de una celda de electrólisis PEM mediante una celda de tres electrodos. Los resultados obtenidos muestran que la combinación de TaN y TiN presenta los mejores resultados en cuanto a resistencia a la corrosión e ICR (interfacial contact resistance, en sus siglas en inglés), por lo que, materiales compuestos por acero inoxidable 316L y un recubrimiento de TaN y TiN podrían ser adecuados como placa bipolar en electrólisis PEM.*

ABSTRACT: *Two coatings based on TiN and another one in a TiN and TaN combination has been deposited using the High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) deposition technique. Stainless steel 316L had been used as substrate for all cases. The samples have been tested to determinate the corrosion resistance and surface electrical conductivity properties to be used as bipolar plate in a PEM electrolysis cell. In order to determinate their suitability, they have been evaluated under PEM electrolysis cell anodic environments using a three-electrode cell. The results obtained showed that the combination of TaN and TiN presents the best results in terms of corrosion resistance and ICR (interfacial contact resistance), so that materials based on 316L stainless steel coated with thin layers of TaN and TiN could be suitable as bipolar plate in PEM electrolysis.*

Palabras clave: *hidrógeno, placa bipolar, electrólisis PEM, recubrimientos, HIPIMS*

Keywords: *hydrogen, bipolar plates, PEM water electrolysis, coatings, HIPIMS*

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, estamos ante un escenario mundial clave para el desarrollo de la tecnología de producción de hidrógeno, no solo por las necesidades ambientales de descarbonización, sino también por el grado de desarrollo conseguido por las tecnologías de generación eléctrica solar y eólica y la inclusión en el mercado de los primeros modelos de vehículos de pila de combustible [1]. Todos estos factores hacen que sea necesario un rápido abaratamiento de costes en el precio de producción del hidrógeno verde, o aquel que es producido a partir de fuentes energéticas renovables. En 2018, Europa a la cabeza mundial, ha conseguido una penetración de generación eléctrica renovable cercana al 19 % con un crecimiento exponencial en los últimos 10 años [2]. La producción de hidrógeno a través de electrólisis en los momentos en los que haya un exceso de generación renovable o en sistemas aislados, es una alternativa muy prometedora en términos económicos [3].

La electrólisis del agua basada en tecnología PEM (Fig. 1(a)) ofrece una serie de ventajas para la producción electrolítica de H_2 y O_2 frente a la tecnología alcalina, que es la más extendida a nivel comercial actualmente, entre las que destacan: posibilidad de trabajar a altas densidades de corriente, alta pureza del H_2 obtenido (> 99,99 %), posibilidad de producir gases a alta presión en la propia instalación sin necesidad de aporte energético adicional, respuesta más rápida frente a alimentación variable (como el caso de las renovables) y uso de un electrolito sólido (PEM) que implica no tener que gestionar un electrolito líquido y corrosivo como en el caso de la tecnología alcalina [4].

El mayor inconveniente de estos sistemas es su coste. Las placas bipolares constituyen aproximadamente un 30% del tamaño y un 50% del coste total de una celda, debido fundamentalmente a las altas prestaciones en cuanto a resistencia a la corrosión, maquinabilidad y conductividad térmica y eléctrica que estos materiales tienen que cumplir [5]. Son esenciales en la configuración del stack, ya que conectan en serie las celdas que lo componen, Fig. 1(b). Dado que se necesitan materiales con estas propiedades, habitualmente se emplean metales nobles con recubrimientos específicos para su fabricación, como el Ti platinizado. Sin embargo, es necesaria la búsqueda de nuevas alternativas que mantengan las características de resistencia a la corrosión del Ti y una alta conductividad, a precios más reducidos que este. En los últimos años, diversos autores [6-8] han evaluado varias alternativas, desde metales como Mo, Ta y W hasta aceros inoxidable recubiertos con técnicas PVD con multicapas de nitruros y carburos metálicos.

El presente trabajo se ha fabricado mediante la técnica HIPIMS, tres recubrimientos diferentes, utilizando como sustrato acero inoxidable 316L. Los ensayos llevados a cabo en este trabajo tienen como objetivo evaluar estos recubrimientos en cuanto a degradación sufrida y conductividad eléctrica, en el medio de trabajo que se produce en electrólisis PEM.

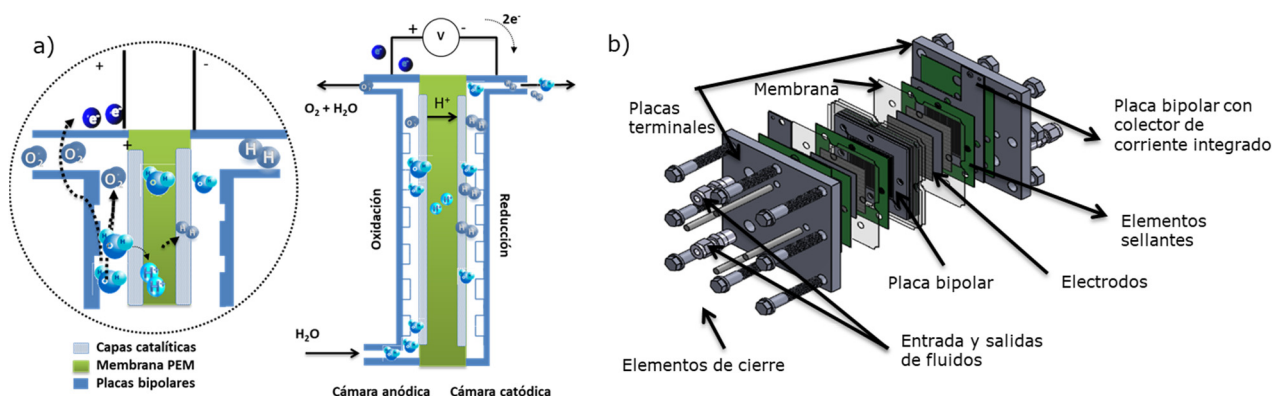


Fig. 1. Tecnología de electrólisis PEM: (a) esquema general de funcionamiento, (b) plano de despiece de un stack.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se han evaluado tres recubrimientos diferentes depositados mediante la técnica HIPIMS sobre el mismo sustrato (SS 316L): dos de ellos basados en monocapas de TiN de 2,5 y 1,3 micras de espesor y un tercero basado en una combinación de capas de TiN y TaN. Las muestras han sido fabricadas por FLUBETECH y caracterizadas por AIN y CNH2 en el seno del proyecto ENHIGMA.

Todas las muestras han sido evaluadas en cuanto a resistencia a la corrosión, resistencia interfacial de contacto, caracterización superficial y pérdida de peso. En la Fig. 2 puede verse la superficie de los tres recubrimientos evaluados y las secciones transversales de las capas depositadas antes de ser ensayados. Además de los tres recubrimientos mencionados, una muestra de acero inoxidable 316L fue ensayada bajo las mismas condiciones. Las muestras fueron sometidas a barridos de potencial hasta 2 V_{SHE} y ensayos de potencial constante de 2 V_{SHE} gracias a un potenciostato-galvanostato (Autolab).

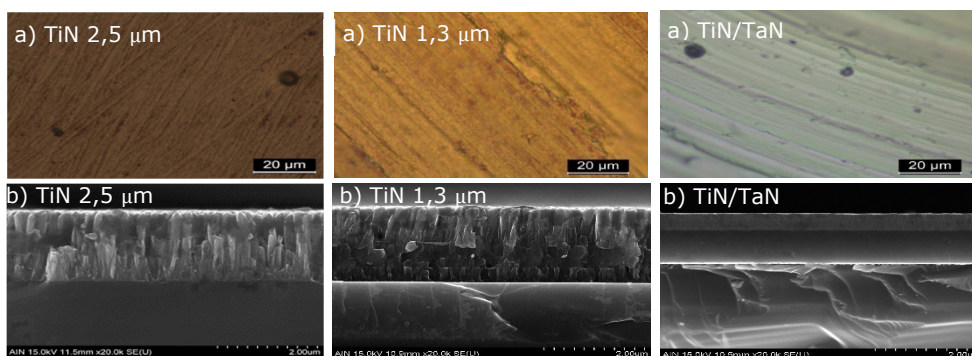


Fig. 2. Imágenes de microscopía óptica: superficie (a) y sección transversal (b) de los recubrimientos depositados sobre SS 316L mediante técnica HIPIMS.

El procedimiento de ensayo seguido y los métodos utilizados para la determinación de los mejores materiales están recogidos en la Fig. 3 a modo de resumen. Para la evaluación de la corrosión se simuló el ambiente anódico de una celda de electrólisis PEM en una celda de corrosión de tres electrodos de 400 ml

de capacidad (Metrohm, Autolab). Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl (3M KCl), el contraelectrodo fue una varilla de acero inoxidable, todos de Metrohm. Como electrodo de trabajo se utilizaron las diferentes muestras en formato de cilindros de 14 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Y como electrolito se utilizó una disolución de NaHSO_4 0,1 M con 5 pmm HF a 75 °C y ajustado a pH 5,5 con NaOH.

Las medidas de ICR se llevaron a cabo en un dispositivo diseñado a tal efecto que consistió en la modificación de una celda Quick Connect de Baltic Fuel cell asociada a una fuente de potencia (Keisight 34470A) de alta sensibilidad para la determinación del valor de resistencia y otra fuente de corriente continua de tres canales (Kethley 22306) para la aplicación de una corriente de 1 A al sistema. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante microscopia SEM con un microscopio (Jeol 6010 LV) y pesadas gracias a una balanza de precisión (Sartorius).



Fig. 3. Protocolo de ensayos seguido para la determinación de los mejores materiales para placa bipolar en PEMWE.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados recogidos en las Fig. 4 (a) y (b) muestran que el recubrimiento basado en TiN y TaN presenta mejores resultados en cuanto corrosión, ya que se observan valores de E_{corr} más positivos, lo que indica un comportamiento termodinámicamente menos favorecido a la corrosión en dicho medio. Los resultados del ensayo potencioestático realizados durante 120 min. (Fig. 4 (a)) también mostraron que todos los recubrimientos mejoraron considerablemente el comportamiento del material usado como sustrato, es decir del acero inoxidable 316L, ya que los valores de corriente obtenidos para las muestras recubiertas presentan comportamientos mucho más estables que las correspondientes al SS316L desnudo. Por otro lado, la densidad de corriente obtenida para las muestras recubiertas disminuye en el siguiente orden: TiN 1,3 micras > TiN 2,5 micras > TiN/TaN, siendo este último el que generó valores de corriente más bajos y por lo tanto presenta un comportamiento más estable.

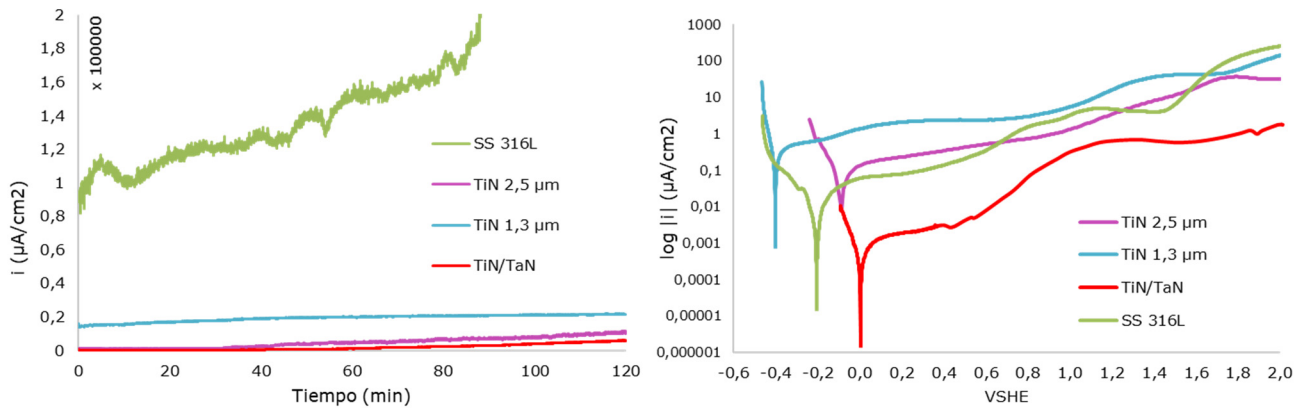


Fig. 4. Resultados de los ensayos de corrosión: (a) corrientes obtenidas durante 120 min al someter las muestras de SS 316L recubiertas con TiN de 2,5 y 1,3 micras de espesor, con TiN/TaN y SS316L sin recubrir a 2 V_{SHE} ; (b) curvas potencial-corriente obtenidas en los ensayos potenciodinámicos para el SS 316L recubierto con TiN de 2,5 y 1,3 micras de espesor, SS 316L recubierto con TiN/TaN y SS316L sin recubrir.

En cuanto a los resultados de ICR, medidos a $140 \text{ N}/\text{cm}^2$ de presión de apriete, son mostrados en la Fig. 5. En todos los casos, los materiales ensayados mostraron un aumento de ICR tras ser sometidos a ensayos potencioestáticos durante 120 min, como consecuencia de los cambios que se producen en la superficie, debidos a los procesos de corrosión sufridos o a la formación de capas de óxidos metálicos con una conductividad eléctrica inferior a las capas originales. Las capas de óxidos superficiales formadas en los recubrimientos basados solamente en TiN, presentan valores de ICR mayores que la capa que en su composición incorpora TaN. Por lo tanto, podría decirse que la incorporación de TaN en la composición de los recubrimientos sobre acero inoxidable 316L mejora la conductividad superficial de contacto con respecto a capas que solo incorporan TiN.

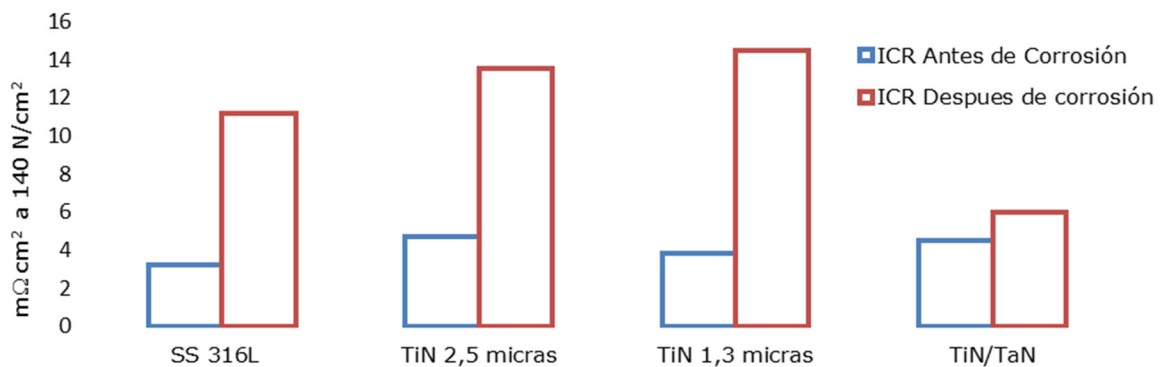


Fig. 5. Resistencia interfacial de contacto medida antes y después de los ensayos de corrosión a $140 \text{ N}/\text{cm}^2$

4. CONCLUSIONES

La incorporación de TaN en la composición de las capas depositadas sobre acero inoxidable 316L mejora el comportamiento frente a la corrosión con respecto a los que solo incorporan TiN. Además, los valores de ICR tomados después de estos ensayos, mostraron que los recubrimientos que incorporan TaN en su composición presentan un menor aumento de la resistencia interfacial de contacto, respecto de que aquellas que solo contenían TiN.

Por todo esto, las multicapas basadas en nitruros de Ta y Ti sobre SS 316L mediante técnicas HIPIMS presentan muy buen comportamiento frente a la corrosión en condiciones de trabajo PEMWE, por lo que podrían ser materiales adecuados para ser utilizados como placas bipolares en celdas de electrólisis PEM, con un coste muy inferior al Ti platinizado, material normalmente usado para esta aplicación.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido desarrollado en el marco del proyecto **ENHIGMA** (Optimización y Mejora de Celdas de Electrólisis PEM para Producción de Hidrógeno mediante Simulación y Experimentación), con número de referencia RTC-2016-5189-3, financiado por el MINECO y los FEDER, dentro de la convocatoria *Retos-Colaboración 2016*. En el proyecto participan Adix Ingeniería, Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), FLUBETECH, Asociación de la Industria Navarra (AIN), Centro Tecnológico del Metal de Castilla-La Mancha (ITECAM) e Hidrógena Desarrollos Energéticos.

Bibliografía

- [1] IEA (International Energy Agency), The Future of Hydrogen Report prepared by the IEA for the G20, IEA, Japan, 2019, www.iea.org/wei2019/
- [2] BP Statistical Review of World Energy 201, 68th edición.
- [3] C. F. Guerra, M. J. Caparrós, B. N. Calderón, V. S. Carbonero, E. N. Gallego, L. Reyes-Bozo y E. Vyhmeister, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43(26) (2018) 11793-11802.
- [4] L. Bertuccioli, A. Chan, D. Hart, F. Lehner, B. Madden, E. Standen. Development of water electrolysis in the European Union. FCH JU Funded Studies. Element Energy, E4tech Sarl. 2014.
- [5] M. Carmo, David L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten. *Int. J. Hydrogen Energy*. 38(12) (2013) 4901-4934.
- [6] S. Lædre, O.E. Kongstein, A. Oedegaard, H. Karoliussen, y F. Seland, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42(5) (2018) 2713-2723.
- [7] K. Feng, Z. Li, F. Lu, J. Huang, X. Cai, y Y. Wu, *J. Power Sources* 249 (2014) 299-305.
- [8] L. Mendizabal, A. Oedegaard, O.E. Kongstein, S. Lædre, J. Walmsley, J. Barriga, y J.J. Gonzalez, *Int. J. Hydrogen Energy* 42(5) (2017) 3259-3270.

Almacenamiento de Hidrógeno en nuevos materiales grafénicos

M. B. Gómez-Mancebo¹, R. Fernández-Martínez¹, A. Molinero¹, R. Fernández-Saavedra¹, J. Cárabe¹, J. Martínez^{2,3}, A. Boscá^{2,4}, J. Pedrós^{2,4}, F. Calle^{2,4}, F. Leardini⁵, J.F. Fernández⁵, G. Conte⁶, A. Policicchio⁶, S. Fernández¹, N. González¹, J. M. Barcala¹, A. J. Quejido¹, I. Rucandio¹.

¹Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Madrid, España

²ISOM, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

³Dpto. de Ciencia de Materiales, E.T.S.I de Caminos, Canales y Puertos, UPM, Madrid, España

⁴Dpto. de Ingeniería Electrónica, E.T.S.I de Telecomunicación, UPM, Madrid, 28040, España

⁵Dpto. de Física de Materiales, Facultad de Ciencias, UAM, Cantoblanco, Madrid, España

⁶Dpto. de Física, Università della Calabria, Italia

RESUMEN: *En el marco de dos proyectos RETOS Investigación (GRAFAGEN y DIGRAFEN) se ha desarrollado un dispositivo para evaluar el almacenamiento de hidrógeno en nuevos materiales grafénicos sintetizados en la Unidad de Espectroscopía del CIEMAT mediante tratamientos químicos, térmicos a partir de grafito y en el ISOM mediante reducción del óxido de grafeno con láser. Se trata de un sistema Sieverts que correlaciona los valores de presión, temperatura y volumen en la cámara con la concentración de hidrógeno en el material.*

ABSTRACT: *Within the framework of two RETOS Research projects (GRAFAGEN and DIGRAFEN), a device to evaluate the storage of hydrogen in new graphene-based materials synthesized in the CIEMAT Spectroscopy Unit has been developed by means of chemical treatments, thermal treatments starting from graphite and in ISOM by means of graphite oxide reduction by laser. It is a Sieverts system that correlates the pressure, temperature and volume values in the chamber with the concentration of hydrogen in the material.*

Palabras clave: *hidrógeno, almacenamiento, Sieverts, grafeno, materiales 2D*

Keywords: *hydrogen, storage, Sieverts, graphene, 2D materials*

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno fue aislado por los científicos A. Geim y K. Novoselov [1], consiguiendo el premio Nobel por ello en 2010. Este material prometía mucha aplicabilidad gracias a sus fantásticas características entre las que se pueden destacar: alta dureza, alta conductividad eléctrica y térmica y elevada superficie específica etc. Sin embargo, y pese a los esfuerzos por parte de la comunidad científica, en la actualidad son todavía limitadas sus aplicaciones debido en gran parte a la dificultad en conseguir este material en grandes superficies y a su difícil

manejo. Por eso, parte de los esfuerzos realizados en el estudio del grafeno se han dirigido a conseguir materiales grafénicos, que si bien no presentan todas las bondades del grafeno, pueden exhibir alguna de ellas. Estos materiales pueden sintetizarse de manera que se puedan emplear en aplicaciones concretas que necesiten una de las características sobresalientes del grafeno.

Teniendo en cuenta lo anterior, la Unidad de Espectroscopía de la División de Química perteneciente al Departamento de Tecnología del CIEMAT, lleva alrededor de cinco años estudiando y desarrollando materiales grafénicos para varias aplicaciones entre las que se puede distinguir la del Almacenamiento de Hidrógeno. Esta aplicación está siendo desarrollada en el ámbito de dos proyectos RETOS Investigación. El primero de ellos fue el proyecto GRAFAGEN (Grafeno para dispositivos de generación y almacenamiento de energía). Este proyecto tenía como finalidad estudiar la viabilidad y el uso del grafeno dentro de dispositivos ya existentes de producción y almacenamiento de energía con el objetivo de la mejora de sus prestaciones. Específicamente, se proponía el estudio y la posterior implementación del grafeno dentro de dos dispositivos diferentes: (a) Células solares de heterounión de silicio y (b) Sistemas de almacenamiento de hidrógeno aplicables a pilas de combustible. En el caso de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno se pretendían sintetizar, por vía química o térmica, óxidos de grafeno reducido (rGO) a partir del óxido de grafeno [2], con una superficie específica igual o superior a la del grafeno ($\approx 2600 \text{ m}^2/\text{g}$). Está claramente demostrado que hay una relación directa entre la superficie específica del material y su capacidad de almacenamiento de hidrógeno [3].

Actualmente la Unidad de Espectroscopía está inmersa en el desarrollo del proyecto DIGRAFEN (Dispositivos de Grafeno para la mejora de las energías renovables). En esta propuesta se pretende aplicar estos materiales a sistemas de producción y almacenamiento de energía de origen renovable con el objetivo de mejorarlos. Concretamente, se propone el estudio y la posterior implementación del grafeno dentro de dos dispositivos diferentes: (a) Células solares avanzadas que además de generar energía, tengan la capacidad de almacenarla mediante el uso de supercondensadores y (b) Sistemas de almacenamiento de hidrógeno aplicables a pilas de combustible. En cierto modo se pretende dar continuidad a las investigaciones desarrolladas dentro del proyecto GRAFAGEN.

Uno de los mayores retos para el uso eficiente de pilas de combustible para el transporte de vehículos es el almacenamiento del hidrógeno [4]. Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que funcionan gracias al aporte externo de los reactivos combustible (hidrógeno) y comburente (aire u oxígeno) [5,6]. A diferencia de las baterías, su autonomía viene dada por la capacidad de almacenamiento de combustible en un depósito externo, lo que impone distintos límites al almacenamiento y exige mayor seguridad.

El hidrógeno es un combustible de baja densidad volumétrica comparado con el metanol o el etanol, lo que, en principio, lo hace menos idóneo para aplicaciones

portátiles. Sin embargo, los avances recientes en materiales para almacenamiento de hidrógeno han permitido densidades gravimétricas de almacenamiento entre 1 y 5% (incluyendo el depósito) para hidruros metálicos, y entre 12 y 14% para borohidruros, que son comparables a las de las baterías más avanzadas [7]. Ello, unido a otros factores, como su reacción electroquímica más sencilla y eficiente, que reduce los requerimientos de catalizador, y su combustión limpia sin producción de CO₂, hacen del hidrógeno una opción viable como combustible para aplicaciones portátiles.

A nivel mundial, diferentes grupos de investigación han preparado varias hojas de ruta para introducir el uso de pilas de combustible en aplicaciones estacionarias o móviles para vehículos. La utilización de contenedores de alta presión (450 bar) es insegura e incluso está prohibida en algunos países. El hidrógeno está formando parte de numerosos compuestos químicos, sin embargo, las reacciones de hidrogenación / deshidrogenación reversible como fuente de hidrógeno tan sólo son útiles y rentables en pocos casos. El almacenamiento de hidrógeno más frecuentemente usado con estos fines es mediante la formación de hidruros, pero requiere condiciones físicas que limitan su uso. Por ello, el almacenamiento de hidrógeno reteniéndolo en sólidos surge como una vía en estudio para solucionar las desventajas asociadas a la formación de hidruros. Varios sólidos se han propuesto para la adsorción de hidrógeno, dependiendo de la presión y la temperatura aplicadas. Algunos parámetros, como la densidad volumétrica, VD, (expresado como kg de hidrógeno por litro del sistema, incluyendo el contenedor) y la densidad gravimétrica, GD, (porcentaje en peso de hidrógeno al peso total del sistema) son críticos para evaluar el dispositivo de almacenamiento de hidrógeno más adecuado para su aplicación en diferentes células de combustible. Según el Departamento de Energía de los EE.UU. [4], el grafeno, los nanotubos, y los fullerenos han demostrado ser materiales de almacenamiento de hidrógeno relativamente duraderos y térmicamente conductores [8]. El coste y la capacidad para alcanzar los tamaños de poro adecuados siguen siendo problemas importantes que aún no se han resuelto.

La División de Química está implementando un dispositivo básico tipo Sieverts para la medida de la adsorción y desorción del hidrógeno en diferentes materiales grafénicos obtenidos principalmente por vía química y térmica, aunque también se someterán a procesos de adsorción y desorción otro tipo de materiales grafénicos como óxidos de grafeno reducido obtenidos por láser (L-rGO).

2. EL DISPOSITIVO DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

En el CIEMAT se ha diseñado y se está implementando un sistema de almacenamiento de hidrógeno volumétrico tipo Sieverts (Figura 1). En el método volumétrico, el hidrógeno se introduce en un volumen de referencia calibrado con precisión. La adsorción/desorción de hidrógeno de la muestra se evalúa midiendo los cambios de presión debidos a la variación del número de moles de H₂ en fase

gaseosa. Los datos adquiridos por el método Sieverts pueden representarse como una isoterma de concentración (%wt) de hidrógeno frente a la presión.

Hay trabajos previos en los que se han desarrollado dispositivos de fabricación propia tipo Sieverts para medidas de almacenamiento de gases [9-10]. Para evaluar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un sistema es necesario confiar en el sistema de medida, más si cabe cuando el sistema es de fabricación propia. Es necesario evaluar la incertidumbre asociada. En este sentido, algunos autores [11] previamente ya han evaluado los problemas asociados con el uso de dispositivos volumétricos.

Para lograr resultados precisos, fiables y reproducibles en nuestro dispositivo volumétrico de fabricación propia tipo Sieverts es necesario conocer tres parámetros principales: presión, volumen y temperatura. El sistema tiene que calibrarse antes de empezar a hacer las medidas para conocer de manera precisa el volumen total del sistema. En nuestro caso la temperatura se controla introduciendo el sistema en un baño termostático. Los cambios de presión se miden con transductores de presión y son registrados.

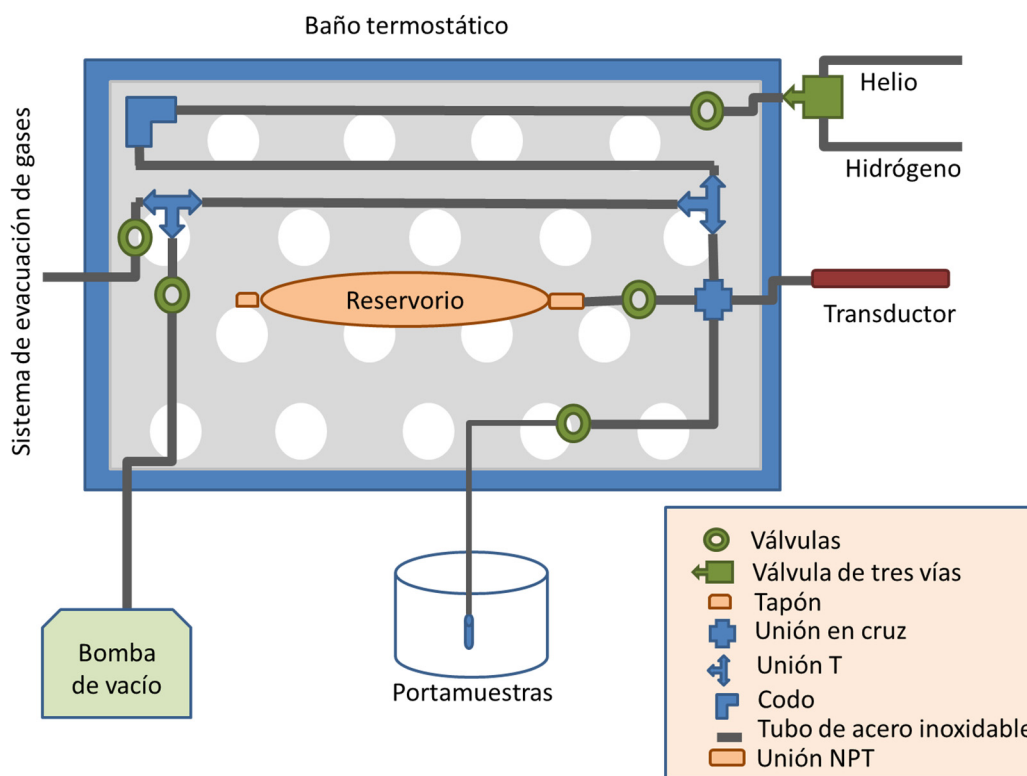


Fig 1: Esquema del sistema volumétrico de fabricación propia desarrollado en la Unidad de Espectroscopía del CIEMAT.

Este dispositivo ha sido implementado para analizar materiales carbonosos, especialmente materiales grafénicos. Se han sintetizado muestras de óxido de grafeno reducido térmicamente (T-rGO) y por láser (L-rGO) para evaluar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Este método no requiere un alto

coste y un largo tiempo de procesamiento, y podría ser útil para susíntesis a gran escala.

En la literatura existen discrepancias sobre numerosas medidas realizadas sobre materiales carbonosos [12]. Las posibles razones para la no concordancia de los resultados pueden ser errores experimentales, por un lado, y una caracterización insuficiente de la muestra, por otro [13]. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, las muestras de T-rGO y L-rGO se han caracterizado por las siguientes técnicas: Análisis Elemental (AE), Difracción de rayos X (DRX), Brunauer, Emmett Teller test (BET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Además, para validar el sistema de medida tipo Sieverts implementado y además corregir los errores experimentales que se pudieran cometer al analizar las muestras T-rGO y L-rGO sintetizadas, éstas se están analizado en otros dos sistemas volumétricos tipo Sieverts, para lo que hemos contado con la colaboración de dos equipos de investigación. Por una parte, el Grupo de Investigación en Materiales de Interés en Energías Renovables (MIRE) perteneciente a la Universidad Autónoma de Madrid, que cuenta con varios equipos de fabricación propia adecuados para medidas de adsorción/desorción de hidrógeno en este tipo de materiales. Por otra parte, contamos con la colaboración del Departamento de Física de la Universidad de Calabria (Italia) con capacidades para medir la adsorción a presiones altas en un equipo de fabricación propia. Cuentan además con equipos comerciales como ASAP 2460 (Micromeritics) que puede hacer medidas del área superficial (BET) y caracterización de la porosidad, que pueden llegar hasta 80 bar.

3. PRÓXIMOS PASOS

El sistema tipo Sievert desarrollado en el CIEMAT, una vez validado, se utilizará como dispositivo básico para la siguiente fase del proyecto, ya que la disponibilidad de infraestructuras es uno de los principales obstáculos para el desarrollo efectivo del trabajo y que limita la obtención de resultados. Los nuevos materiales sintetizados se evaluarán para ver su eficacia en el almacenamiento de hidrógeno.

Agradecimientos

Financiado por los Proyectos GRAFAGEN (ENE2013-47904-C3) y DIGRAFEN (ENE2017-88065-C2-1-R y ENE2017-88065-C2-2-R) de MINECO.

Bibliografía

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183-191.
- [2] S. J. Yang, T. Kim, H. Jung, C. R. Park. *Carbon* 53 (2013) 73-80
- [3] L. Schlapbach, A. Züttel *NATURE* 414 (2001) 352-358.
- [4] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/materials.html>
- [5] A. Heinzl, C. Hebling, M. Müller, M. Zedda, C. Müller. Fuel cells for low power applications. *J Power Sources* 105 (2002) 250-255.
- [6] J. P. Meyers, H. L. Maynard. Design considerations for miniaturized PEM fuel cells. *J Power Sources* 109(1) (2002) 76-88.
- [7] L.E. Klebanoff, J.O. Keller, 5 Years of hydrogen storage research in the U.S. DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoE), *Int.J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4533.
- [8] J. M. Kim, W. G. Hong, S. M. Lee, S. J. Chang, Y. Jun, B. H. Kim *Int J Hydrog Energy* 39 (2014) 3799-3804.
- [9] A. J. Lachawiec, J. T. R. DiRaimondo, R. T. Yang *Rev. Sci. Instrum* 79 (2008) 063906.
- [10] A. Policicchio, E. Maccallini, G. N. Kalantzopoulos, U. Cataldi, S. Abate, G. Desiderio, R. G. Agostino, *Rev. Sci. Instrum* 84 103907 (2013).
- [11] D. P. Broom, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 4871-4888.
- [12] F. L. Darkrim, P. Malbrunot, G. P. Tartaglia, *Int J Hydrog Energy* 27 (2002) 193-202.
- [13] C. Zhang, X. S. Lu, A. Z. Gu, *Int J Hydrog Energy* 29 (2004) 1271-1276.

Estudio del comportamiento de stacks de tipo PEM con distintas configuraciones

M. Porcel-Valenzuela¹; M. Sánchez¹; F. González Quintial², A. R. Pierna¹; A. Lorenzo¹

¹ Department of Chemical and Environmental Engineering, School of Engineering of Gipuzkoa, University of the Basque Country UPV/EHU, Plaza de Europa 1. 20018 Donostia/San Sebastián (Gipuzkoa), Spain

² Department of Architecture, School of Architecture, University of the Basque Country UPV/EHU. Plaza Oñati, 2. 20018 Donostia/San Sebastián (Gipuzkoa), Spain

RESUMEN: *En la actualidad, está ampliamente aceptado que las emisiones de CO₂ tienen que reducirse significativamente para poder combatir el cambio climático. La electromovilidad es un término general para referirse al desarrollo de vehículos eléctricos y tiene la capacidad para conseguir un transporte más eficiente. En este contexto, el hidrógeno y las celdas de combustible pueden jugar un papel fundamental en el proceso de transformación de energía. Esta tecnología parece ser la más indicada para aplicaciones de transporte, gracias a la elevada densidad de potencia y a la baja temperatura de operación [1]. La MEA (membrane electrode assembly) es la parte principal de la celda y contiene la membrana intercalada entre los catalizadores del ánodo y del cátodo. Los stacks de celdas de tipo PEM (polymer electrolyte membrane) generalmente se construyen a través de la unión de un gran número de celdas conectadas eléctricamente en serie. El número de celdas y el área de los electrodos determinan la capacidad de estos stacks [2]. El objetivo de este trabajo ha sido fabricar MEAs con electrocatalizadores amorfos con bajo contenido en platino (Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Fe_{0.4}) en el ánodo y aplicarlo a los stacks. Se ha variado el número de celdas conectadas en serie (2, 4, 6, 8 y 10 celdas) y se ha estudiado el comportamiento del stack mediante la obtención de curvas de polarización y de potencia. Los resultados iniciales indican que en general, un mayor número de celdas genera mayores valores de potencia máxima, aunque se observa un aumento de la resistencia en el sistema.*

ABSTRACT: *Currently, it is widely accepted that CO₂ emissions have to be substantially reduced in order to tackle climate change. Electro-mobility is a general term for the development of electric-powered vehicles and it has the potential to make transport more efficient. In this context, hydrogen and fuel cells can play a major role in the energy transformation process. This technology seems to be the most suitable for transportation applications, thanks to the high power density and the low operating temperature [1]. The MEA (membrane electrode assembly) is the key component of the fuel cell and contains the membrane sandwiched between both the anode and cathode catalysts. Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks are conventionally made by assembling a large numbers of cells together connected electrically in series. The*

number of cells and the area of the electrodes determine the capacity of such a stack [2]. The goal of this work was to prepare MEAs containing amorphous electrocatalysts with low platinum loading for the anode ($Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Fe_{0.4}$) and to apply them to stacks. The number of cells connected in series was changed (2, 4, 6, 8 and 10 cell-stacks) and polarization and power curves were recorded to evaluate the stack performance. The initial results show that in general, a higher amount of cells leads to higher maximum power values, although an increase in the resistance of the system is observed.

Palabras clave: Aleaciones amorfas, MEAs, PEMFC stack, hidrógeno.

Keywords: Amorphous alloys, MEAs, PEMFC stack, hydrogen.

1. INTRODUCCIÓN

El transporte representa, al menos, un cuarto de las emisiones de gases de efecto invernadero de Europa y es la principal causa de contaminación en las ciudades. La respuesta de Europa ante estos retos pasa por un cambio definitivo hacia la movilidad de bajas emisiones de carbono y contaminantes atmosféricos, es decir, hacia la electromovilidad. Ésta se refiere al transporte limpio y eficiente, utilizando vehículos eléctricos, tanto de baterías como de celdas de combustible de hidrógeno y es una de las claves para conseguir un transporte sostenible en el futuro. Las celdas de combustible de tipo PEM operan a temperaturas relativamente bajas y se consideran la tecnología líder para aplicaciones de transporte [1]. Estas celdas son modulares, pudiendo aumentar la potencia generada aumentando el número de unidades. Las celdas se agrupan en serie o en paralelo [3] para obtener stacks. Uno de los retos de estos dispositivos es reducir el contenido de los catalizadores, fundamentalmente el platino.

El objetivo de este trabajo ha sido fabricar MEAs con electrocatalizadores amorfos con bajo contenido en platino ($Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Fe_{0.4}$) en el ánodo y aplicarlo a los stacks. Para el cátodo se utilizó un catalizador comercial de platino, Pt/C (20% peso). Se ha variado el número de celdas conectadas en serie (2, 4, 6, 8 y 10 celdas) y se ha estudiado el comportamiento del stack mediante la obtención de curvas de polarización y de potencia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las MEAs. La disolución de tinta de catalizador para el ánodo se preparó mezclando aleación amorfa ($Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Fe_{0.4}$), negro de carbón Vulcan XC72R, disolución de Nafion, etanol, agua destilada. La tinta para el cátodo consistió en un catalizador comercial de Pt/C (20 wt%), disolución de Nafion, etanol, agua destilada. La membrana utilizada fue Nafion XL. Las membranas se recubrieron mediante un método de sprayado empleando un sistema automatizado (Nordson EFD). A continuación, las MEAs obtenidas se sometieron a un proceso de hot-pressing a 120 °C bajo una presión de 50 10^{-5} Pa durante 1,5

min. Finalmente, los ánodos de las MEAs fueron activados en HF al 48% (PA, Panreac) durante 5 s y se lavaron con agua destilada [4]. Las MEAs tenían un área de 100 cm² por celda.

Estudio del comportamiento del stack. El equipo utilizado en este trabajo es un stack de investigación de Electrochem® (EC-100-03) con un área de 100 cm² por celda. Las MEAs comerciales se sustituyeron por las preparadas en el laboratorio. El diseño del stack está basado en una configuración bipolar en la que el cátodo de una celda está eléctricamente conectado al ánodo de la celda adyacente. Se obtuvieron las curvas de polarización y las curvas de potencia para stacks con distinto número de celdas. Se alimentó hidrógeno puro y oxígeno puro al ánodo y al cátodo, respectivamente. Los caudales fueron de 0,6 L min⁻¹ y 0,8 L min⁻¹ para el hidrógeno y el oxígeno, respectivamente. Todos los test se llevaron a cabo con un 100% de humedad relativa y 25 KPa de contrapresión. Las medidas de las curvas de polarización y potencia fueron controladas y registradas con el software Fuel Cell (ScribnerAssociates Inc). Se evaluaron cinco configuraciones distintas de stack formado por 2, 4, 6, 8 y 10 celdas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los tests de los stacks formados por distintos números de celdas de combustible PEM se muestran en las figuras 1 y 2. Las curvas de potencia obtenidas indican que en general, la potencia máxima aumenta con el número de celdas, tal y como se esperaba. No obstante, al pasar del stack de 6 celdas al de 8 el valor no cambia. En el resto de las configuraciones (2, 4, 6 y 10 celdas) se produce un crecimiento. El stack de 2 MEAs proporcionó una potencia de 1,5W y el de 10 MEAs, alcanzó prácticamente los 20W.

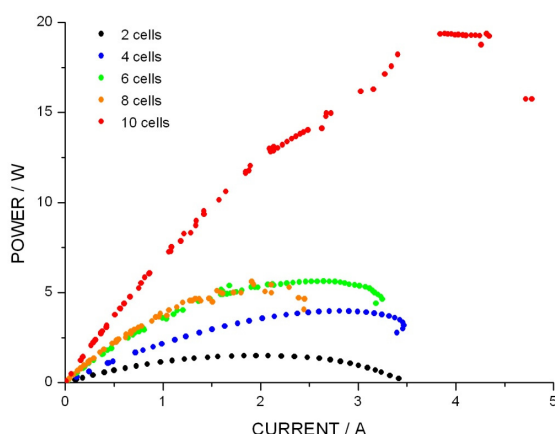


Fig. 1. Curvas de potencia para los stacks formados por 2, 4, 6, 8 y 10 celdas.

Los resultados de las curvas de polarización correspondientes a los stacks formados por distinto número de celdas (Fig. 2) muestran que en general, al aumentar la cantidad de MEAs que constituyen el sistema, el potencial de circuito abierto aumenta. El valor medio del potencial/número de celdas es de 0,78V.

Asimismo, se puede observar un cambio en las pendientes en la región de polarización óhmica, la zona lineal de las curvas de polarización. Las pérdidas óhmicas ocurren a causa de la resistencia que encuentra el flujo de iones en el electrolito y en menor medida debido a la resistencia al flujo de electrones a través de los materiales del electrodo [5]. En el caso de los sistemas formados por 2 y 4 celdas, la pendiente apenas cambia, es de aproximadamente $\approx - 0,40 \text{ V A}^{-1}$. En el caso de los stacks de 6, 8 y 10 celdas la pendiente aumenta. Este aumento es más significativo en el caso del stack de 8 celdas, que presenta una pendiente de alrededor de $- 1,1 \text{ V A}^{-1}$.

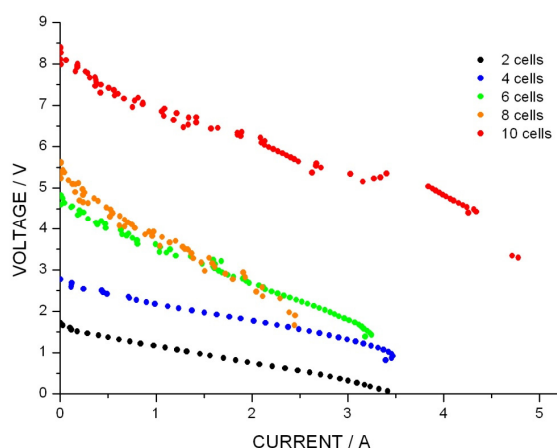


Fig. 2. Curvas de polarización para los stacks formados por 2, 4, 6, 8 y 10 celdas.

Los valores de los parámetros de potencia máxima y los correspondientes valores de potencial y corriente se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Valores de potencial de circuito abierto (OCP); valores de corriente y potencial correspondientes a la potencia máxima para los stacks formados por 2, 4, 6, 8 y 10 celdas.

nº celdas	OCP (V)	Corriente (A)	Potencial (V)	Potencia máx (W)
2	1.71	1.83	0.82	1.5
4	2.77	2.81	1.42	4.0
6	4.83	2.58	2.18	5.6
8	5.63	1.91	2.94	5.6
10	8.40	3.89	4.99	19.4

4. CONCLUSIONES

En general, vemos que los resultados iniciales son positivos ya que las MEAs fabricadas en el laboratorio se han podido aplicar en las distintas configuraciones de los stack. Asimismo, se ha estudiado el efecto del número de celdas, es decir, del escalado, y se produce una mejora del comportamiento con el número de las mismas. No obstante, dado que el proceso de preparación de la MEA no es aún totalmente reproducible, habría que tener en cuenta el efecto individual de las MEAs utilizadas en las distintas configuraciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda económica a la Diputación Foral de Gipuzkoa por el Proyecto DG17/08 y al Programa Etorikizuna Eraikiz 2018, Proyecto 2.

Bibliografía

- [1] A. Kirubakaran, S. Jain, R. Nema, , Renew. Sustain. Energy Rev. 13 (2009) 2430–2440.
- [2] N. Rajalakshmi; S Pandiyan, K. S. Dhathathreyan, Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 449-454.
- [3] N. Marx, L. Boulon, F. Gustin, D. Hissel, K. Agbossou, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 12101-12111
- [4] M. Sánchez, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. J. Del Val, Int J Hydrogen Energy 41 (2016) 19749-19755
- [5] J.B. Benziger, M.B. Satterfield, W.H.J. Hogarth, J.P. Nehlsen, I.G. Kevrekidis, J Power Sources 155 (2006) 272-285

Fabricación aditiva de placas bipolares para electrólisis PEM

M. Sánchez-Molina, E. Amores, N. Rojas, G. Sevilla

Centro Nacional del Hidrógeno. Prolongación Fernando El Santo s/n, 13500 Puertollano (C. Real), España

RESUMEN: *La tecnología de fabricación aditiva (AM) es capaz de crear prototipos de forma rápida y con bajo coste a partir de modelos digitales 3D complejos. Esta tecnología ha sido utilizada en el presente trabajo para fabricar placas bipolares de acero inoxidable (SS 316L) para su uso en celdas PEMWE (Proton Exchange Membrane Water Electrolysis). La técnica de AM utilizada ha sido SLM (Selective Laser Melting), tanto para fabricar las placas bipolares para su caracterización en una celda de electrólisis, como para las probetas utilizadas en los ensayos ex-situ. Los resultados experimentales demuestran que el método de fabricación AM puede ser adecuado para la fabricación a gran escala de placas bipolares de forma rentable y rápida para PEMWE.*

ABSTRACT: *Additive manufacturing technology (AM) is capable of rapidly and cost-effectively prototyping complex 3D digital models. This technology has been used to manufacture stainless steel bipolar plates for use in PEMWE (Proton Exchange Membrane Water Electrolysis) cells. The AM technique used was SLM (Selective Laser Melting) for the manufacture of bipolar plates and specimens for ex-situ testing. The experimental results show that AM manufacturing method is suitable for the large-scale production of bipolar plates in a cost-effective and fast way for PEMWE.*

Palabras clave: *hidrógeno, electrólisis PEM, fabricación aditiva, placas bipolares*

Keywords: *hydrogen, PEM water electrolysis, additive manufacturing, bipolar plates*

1. INTRODUCCIÓN

El consumo global de energía se ha incrementado gradualmente en las últimas décadas debido al crecimiento de la población y al nivel de vida, lo que está provocando un aumento de los gases de efecto invernadero y otros graves problemas medioambientales. Para lograr un desarrollo más sostenible, las energías renovables, como la eólica y la solar, constituyen una alternativa prometedora a los combustibles fósiles para la producción de electricidad. No obstante, el hecho de que las renovables sean fuentes intermitentes e impredecibles, hace necesario un sistema de conversión de rápida respuesta para almacenar esta energía. Así, los electrolizadores PEM (*Proton Exchange Membrane*) se presentan como una buena alternativa para gestionar estas

fluctuaciones a través de la producción de hidrógeno. La principal ventaja de esta tecnología frente a la electrólisis alcalina convencional es la posibilidad de operar a densidades de corriente más altas (2000 mA cm^{-2}), generando hidrógeno de alta pureza y a mayor presión en la propia instalación. Los equipos de electrólisis PEM, además, son sistemas robustos y dinámicos, aunque a día de hoy presentan costes muy superiores a otros procesos electrolíticos [1,2].

Las placas bipolares (BPP) constituyen una de las piezas clave para el correcto funcionamiento de un electrolizador PEM. Dichas placas tienen mecanizados una serie de canales que permiten la entrada de agua hacia la MEA y la salida de los gases generados. Las BPP representan habitualmente entre el 30% y el 40% del coste y el 60% del peso de un electrolizador PEMWE [1]. El coste de mano de obra, las herramientas y el propio mecanizado para la fabricación de grandes volúmenes de BPP es casi el mismo que el de los materiales empleados para su producción [3].

La fabricación aditiva (AM) es una tecnología de fabricación novedosa, que puede producir rápidamente piezas con estructuras complejas, con poco procesado y sin residuos a partir de diseños CAD en 3D. Para ubicaciones remotas (espaciales, portaaviones, submarinos, etc.), la fabricación aditiva ofrece la opción de fabricar los componentes en el mismo lugar. A diferencia de los métodos de procesado convencionales, la AM se basa en una fabricación capa por capa, de modo que la mayoría de las tecnologías de AM utilizan polvo o alambre como materia prima que se funde de forma selectiva por una fuente de calor focalizada. Dentro de estas tecnologías se encuentra la técnica SLM (*Selective Laser Melting*), que utiliza un mayor aporte de energía que otras técnicas de AM, ya que se basa en una fusión selectiva por láser, lo que permite que los materiales fabricados con SLM (como acero, aluminio y titanio) sean completamente densos sin necesidad de procesamiento posterior [4].

La tecnología de AM permite una fabricación rápida de placas bipolares para PEMWE, más ligeras y de menor coste, así como la fabricación directa de geometrías complejas, como pueden ser los canales de una placa bipolar e incluso la propia GDL (*Gas Diffusion Layer*), simplificando el número de pasos de producción y eliminando la necesidad de utillajes, lo que permite poder producir de un modo económico desde la primera unidad. Además, el tiempo necesario se reduce considerablemente, y se logra un importante ahorro en la cantidad de material sin renunciar a una elevada precisión y calidad, por lo que la AM se presenta como una opción de producción muy rentable para BPP en PEMWE [5-7]. Por otro lado, debido a su coste relativamente bajo y su resistencia mecánica moderada, el acero inoxidable se considera una alternativa a otros materiales como el titanio y el grafito en aplicaciones PEMWE y PEMFC respectivamente. No obstante, para las BPP de acero inoxidable del lado del ánodo es necesario aplicar un recubrimiento protector debido a las condiciones en las que se opera en dicha cámara. Sin embargo, las condiciones en el cátodo son mucho menos agresivas y se pueden utilizar placas de acero inoxidable sin recubrir [8].

Con el objetivo de evaluar si una placa bipolar fabricada por la técnica SLM presenta las propiedades necesarias para poder cumplir sus funciones dentro de la

celda de electrólisis, se han realizado ensayos de corrosión *ex-situ* diseñados para evaluar su comportamiento en las condiciones anódicas de una celda de electrólisis PEM. Para ello, se han realizado ensayos potenciodinámicos y se han comparado con los resultados obtenidos para una muestra de acero inoxidable 316 L mecanizada por el método convencional (MEC). Por otro lado, también se ha realizado una caracterización *in-situ* en banco de ensayos de electrólisis PEM, con ambos tipos de placas bipolares, para determinar la curva de polarización.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se han fabricado BPP usando la tecnología de fabricación aditiva metálica (Fig. 1(a)), empleando la técnica SLM a partir de polvo (SLM 280 HL). La tecnología SLM genera piezas fundiendo las partículas de polvo de metal en un proceso de fusión integral. La pieza se crea capa por capa, de forma aditiva, según el diseño 3D. Los pasos del proceso son los siguientes: en primer lugar, en la zona de construcción se aporta una capa fina de polvo metálico, y a continuación, el láser sinteriza el polvo de acuerdo con la geometría del modelo. Posteriormente la plataforma que contiene la pieza sinterizada desciende antes de aplicar una nueva capa de polvo. El proceso se repetirá las veces que sea necesario hasta que se fabrique la pieza completa. Finalmente, la pieza se enfría. Todo este proceso se realiza bajo una atmósfera inerte de argón a una temperatura aproximada de 150°C. El control del láser se realiza mediante una serie de variables: velocidad, potencia, espaciado de líneas de barrido del láser y espesor de capa de polvo para conseguir así, de forma óptima, la fusión del material en cada capa y la unión de todas ellas hasta completar la pieza. De este modo se han fabricado 2 placas bipolares de 2.5 mm de espesor con canales paralelos de 1.5 mm de profundidad y 1 mm de ancho de SS 316L. Además, se han fabricado una serie de probetas del mismo material para realizar los ensayos *ex-situ*. Debido a la elevada rugosidad obtenida después de la impresión, las muestras fabricadas por AM fueron pulidas para mejorar el acabado superficial. Las placas fueron lijadas (SiC, 800-1200), pulidas y finalmente se limpiaron en ultrasonidos durante 15 minutos con etanol.

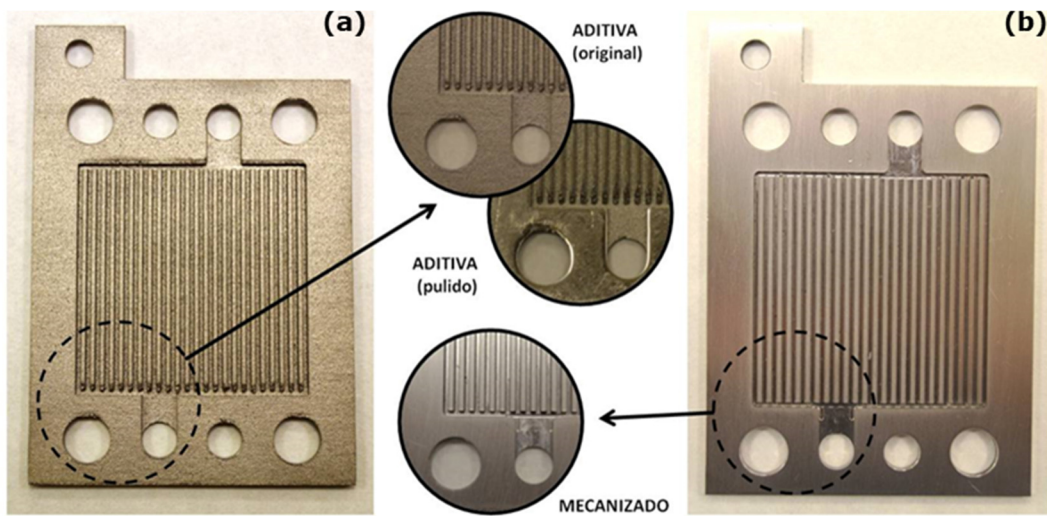


Fig. 1. (a) Placa bipolar fabricada por SLM (AM); (b) placa bipolar mecanizada por método convencional (MEC).

Por otro lado, mediante un mecanizado CNC convencional (MEC), se han fabricado con el mismo diseño otras 2 placas bipolares en SS316L, así como nuevas probetas para los ensayos *ex-situ* (Fig. 1(b)).

La caracterización morfológica de las piezas se ha realizado mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM-JEOL JSM6010PLUS/LA) equipado con un detector de rayos-X de energías dispersivas (EDS).

La resistencia a la corrosión se ha medido en una celda electroquímica de tres electrodos (Metrohm, Autolab), usando como contra-electrodo acero inoxidable, Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia y la muestra del material a ensayar como el electrodo de trabajo. La celda contiene una disolución acuosa de NaHSO_4 ajustada a pH 5,5 con NaOH 1M y 5 ppm de HF. Los ensayos potenciodinámicos se han diseñado para evaluar las propiedades de corrosión del SS 316L considerando los dos métodos de fabricación objeto de este estudio (AM y mecanizado), realizando barridos de potencial hasta $2,3 V_{SHE}$. Estos potenciales fueron elegidos para estudiar la corrosión que las placas bipolares pueden experimentar en la cámara anódica de un electrolizador PEM. Los datos obtenidos de los ensayos potenciodinámicos han sido recogidos y analizados usando un potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT302N).

Para evaluar el rendimiento *in-situ* de las placas fabricadas (por AM y MEC), estas se han incorporado a una celda de electrólisis PEM (25 cm²), diseñada para caracterizar diferentes tipos de componentes, sobre la que se han realizado una serie de ensayos para determinar la curva de polarización (80°C, 200ml/min).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización morfológica (SEM)

En la Fig. 2 se pueden observar las imágenes SEM de las placas bipolares fabricadas mediante AM, antes y después de su pulido, y de la fabricada por el método convencional de mecanizado (MEC). Si observamos las micrografías a 300 aumentos, la morfología de la placa fabricada por AM antes de pulir presenta una superficie muy rugosa, por lo que es necesario realizar un pulido sobre la misma para que la rugosidad superficial sea análoga a la de la placa fabricada mediante MEC.

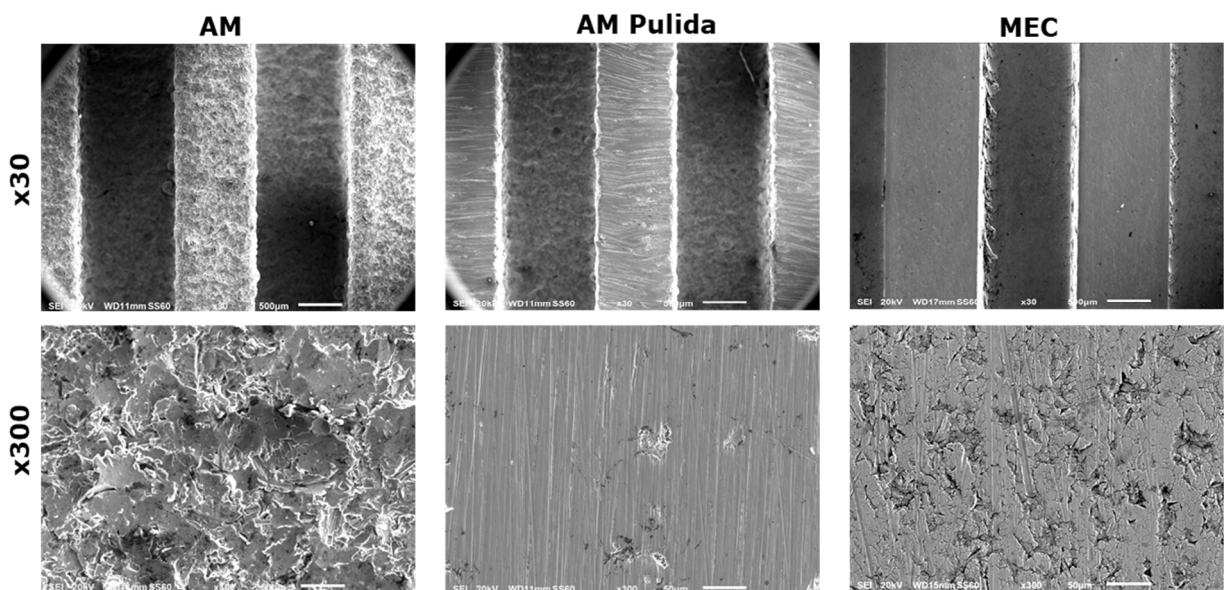


Fig. 2. Imágenes SEM de los canales de las placas bipolares a diferentes aumentos.

3.2. Ensayos *ex-situ* e *in-situ* de las placas bipolares

Para evaluar el SS 316L por ambos métodos de fabricación (AM y MEC) se han realizado ensayos potenciodinámicos *ex-situ* en las condiciones de la cámara anódica de un electrolizador PEM. El objetivo de estos ensayos es comparar estos procesos de fabricación, ya que como es sabido, las placas bipolares de SS 316L deberían ser recubiertas para evitar su degradación en las condiciones que se producen en la cámara anódica. Los resultados de ambos materiales son muy similares (Fig. 3(a)), presentando valores de potencial de corrosión casi idénticos y ambos negativos ($-0.4 \text{ V vs. standard hydrogen electrode (SHE)}$), así como valores elevados de densidad de corriente en el rango de potenciales de operación de un PEMWE.

Por otro lado, para evaluar el rendimiento electroquímico de las placas bipolares, estas se montaron tanto en el lado del ánodo como del cátodo de una

celda PEMWE para realizar diferentes curvas de polarización. Tal y como se puede observar en la Fig. 3(b), el comportamiento es muy similar en ambos casos (AM y MEC), lo que demuestra que la fabricación aditiva es una técnica que logra reproducir adecuadamente la forma de los canales y el resto de dimensiones de las placas bipolares, de forma análoga a la obtenida mediante un mecanizado convencional.

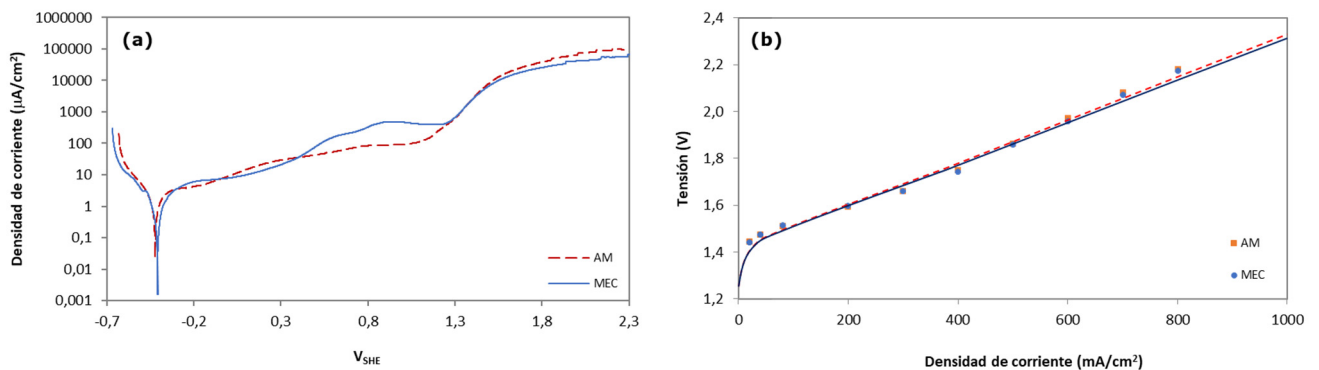


Fig. 3. (a) Curva de polarización potenciodinámica de las probetas de SS 316L fabricadas mediante AM y MEC; (b) curva V-I a 80°C de las placas bipolares de SS 316L fabricadas mediante AM y MEC.

4. CONCLUSIONES

Este estudio demuestra un método alternativo, de bajo coste y rápido para desarrollar componentes para su uso en electrólisis. Los resultados experimentales muestran la viabilidad de la utilización de la técnica SLM para la producción de placas bipolares metálicas para electrolizadores PEM. Los resultados de los ensayos, tanto *in-situ* como *ex-situ*, presentan valores muy similares para las placas bipolares fabricadas mediante AM y MEC. El uso de la técnica SLM y otras técnicas de fabricación aditiva podrían utilizarse para fabricar diferentes diseños de placas bipolares de forma rápida, sin coste de herramientas y manteniendo el rendimiento del proceso de electrólisis. Los resultados obtenidos son prometedores y es necesario seguir trabajando para investigar el uso de esta tecnología de fabricación, utilizando otros materiales adecuados para trabajar en las condiciones anódicas de un electrolizador PEM o incluso tras un recubrimiento posterior, ya que como es sabido el SS 316L desnudo, fabricado por AM o por MEC, no puede operar de forma duradera en el lado anódico de una celda PEMWE.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Paco Varela y Nacho Sandoval de AIJU (Instituto Tecnológico de Producto Infantil y Ocio), su colaboración en los procesos de fabricación aditiva de las placas bipolares.

Bibliografía

- [1] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, I. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 4901-4934.
- [2] S. S. Kumar, V. Himabindu, Material Science for Energy Technologies, 2 (2019) 442-454.
- [3] C. Minke, T. Hickmann, A.R. dos Santos *et al.*, J. Power Source, 305 (2016) 182-190.
- [4] N. Li, S. Huang, G. Zhang, *et al.*, J. Materials Science & Technology 35 (2019) 242-269.
- [5] G. Yang, J. Mo, Z. Kang, *et al.*, I. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 14734-14740.
- [6] G. Yang, S. Yu, J. Mo, *et al.*, J. Power Sources, 396 (2018) 590-598.
- [7] G. Yang, J. Mo, Z. Kang, *et al.*, Applied Energy 215 (2018) 202-210.
- [8] J. Mo, S. M. Steen, F. Zhang, *et al.*, I. J. Hydrogen Energy, 40 (2015) 12506-12511.

Hybridization of fuel cell-battery for small and light manned full electric aircrafts

Francisco Javier Sánchez-Castañeda¹, Óscar Santiago^{1,2}, Teresa J. Leo², Emilio Navarro¹

¹ETS Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid, Plza. Cardenal Cisneros 3, Madrid 28040, Spain

²ETSI Navales, Universidad Politécnica de Madrid, Avda. de la Memoria 4, Madrid 28040, Spain

RESUMEN: *Este estudio desarrolla una metodología para el dimensionamiento de un sistema de propulsión híbrido de pila de combustible-batería para aeronaves ligeras tripuladas que garantice la seguridad durante un vuelo en fase de crucero usando únicamente la pila de combustible. Para asegurar esta condición de vuelo seguro, se comprueba que la pila de combustible operando a su potencia nominal es capaz de mantener la velocidad de la aeronave por encima de los límites de seguridad en un vuelo con maniobras a altura constante.*

ABSTRACT: *This work develops a methodology for the sizing of a hybrid fuel cell-battery power system for small and light manned full electric aircrafts able to guarantee the security during the cruise flight stage only using the fuel cell. To assure this condition of a safe flight, it is tested that the fuel cell operating at its nominal power is able to maintain the velocity above security limits during a flight with maneuvers at a constant height.*

Palabras clave: *Aeronave eléctrica, Fuente de potencia híbrida, Dimensionamiento, Seguridad*

Keywords: *All electric aircraft, Hybrid power source, Sizing, Security*

1.INTRODUCTION

Environmental pollution is one of the most critical aspects of aviation [1]. Although aircrafts only cause 2-3% of the total CO₂ emissions in European Union, these emissions have a great impact on the climate change due to the typical flight altitude [2]. Similarly, aviation represents 7% of the total NO_x emissions in EU [2]. Furthermore, projections indicate that pollutants emitted by aviation will increase in the next years with the growth of the air traffic.

In order to cope with the challenge of developing a sustainable and environmentally friendly aviation, a change of the design philosophy is needed. In this regard, the concept of "all electric aircraft" arises [3]. The power source for electric aircraft should show:

- High specific power to undertake the most demanding maneuvers, mainly take off and climb.
- High specific energy to fulfil the endurance requirement.
- Low weight of systems to minimize the necessary power.

One option is to use batteries as power source. However, although their specific power is high ($\sim 1000 \text{ W kg}^{-1}$), their reduced specific energy ($100\text{-}200 \text{ Wh kg}^{-1}$) limits the endurance of the flight. Fuel cells are other interesting solution. They exhibit a high specific energy ($\sim 1000 \text{ Wh kg}^{-1}$), but a low specific power ($\sim 100 \text{ W kg}^{-1}$). Therefore, none of the two options can be used as unique power source [4], but they can be combined in a hybrid power source to make up their weak points.

Even so, using the available technology, it is only possible to power small and light manned aircraft. In fact, several aircraft prototypes powered by fuel cells and batteries have been reported. An overview of such designs is summarized in Table 1.

The aim of this work is to develop a methodology to size the battery-fuel cell hybrid power source of a small and light manned full electric aircraft, taking into account their particular characteristics. In addition, the size of the elements is validated by means of different flight profiles ensuring that the aircraft can cope with the different demands safely.

Table 1. Summary of some aircrafts powered by fuel cells and batteries.

Main partner	Year	Type of aircraft	Fuel cell	Battery	Range	Cruise speed	Ref.
Boeing	2008	One seater motorglider	2 PEM x 12 kW	Li-ion 50 kW	125 km	125 km h ⁻¹	[5,6]
DLR	2009	Motorglider	HT-PEMFC 25 kW	-	750 km	160 km h ⁻¹	[7]
ENFINCA	2012	Two seater airplane	PEM 20 kW	2 Li-Po x 10 kW		135 km h ⁻¹	[8]
DLR	2016	Four seater motorglider	PEM	Li-Po	750-1500 km	145 km h ⁻¹	[9]

2. METHODOLOGY

2.1. Properties and flight requirements

To size the hybrid power source, it is necessary to know the power requirements of the aircraft, which depend on the properties of the plane and the flight requirements set by the designer. The main properties of the plane include the aerodynamics characteristics that relate drag and lift coefficients as well as the maximum take off weight (MTOW) of the aircraft. In the same way, the flight requirements are:

- Propulsive ceiling (h_{ceil})
- Cruising altitude (h_{cruise})
- Cruising speed (V_{cruise})
- Vertical speed during the take off ($V_{s,TO}$)
- Endurance (E)
- Number of consecutive take offs

2.2. Power requirements

Each of the phases of the flight demands a different power which depends on the above-mentioned factors. Such is the case of the power needed during the take off at constant ascensional speed, P_{TO} , which may be calculated by [10]:

$$P_{TO} = V_{s,TO}W + 1.155\sqrt{4kC_{D0}} \left[\frac{2W^3}{\rho_{TO}S} \sqrt{\frac{k}{3C_{D0}}} \right]^{1/2} \quad (1)$$

where W is the weight of the aircraft, C_{D0} is the zero-lift drag coefficient, ρ_{TO} depicts the air density at the take-off altitude, S is the aircraft wing area and k is a dimensionless parameter that is estimated as $(\pi e \Lambda)^{-1}$ being Λ the aspect ratio of the aircraft and e the Oswald's factor.

Also, the powers demanded during balanced cruise, P_{cruise} , and at the ceiling, P_{ceil} , may be estimated according to eqs. 2 and 3, respectively:

$$P_{cruise} = \frac{1}{2}\rho_{cruise}V_{cruise}^3SC_{D0} + 2k \frac{W^2}{\rho_{cruise}V_{cruise}S} \quad (2)$$

$$P_{ceil} = 1.155\sqrt{4kC_{D0}} \left[\frac{2W^3}{\rho_{ceil}S} \sqrt{\frac{k}{3C_{D0}}} \right]^{1/2} \quad (3)$$

2.3. Sizing of fuel cell and battery systems

The fuel cell system is designed assuming that it produces the required power for the cruise and the ceiling as well as that needed by the on board equipment and the auxiliary systems, $P_{sist.aux}$. Therefore, the minimum power of the fuel cell, $P_{FC,min}$, is calculated as:

$$P_{FC,min} = \max \{ P_{cruise}, P_{ceil} \} + P_{sist.aux} \quad (4)$$

In order to validate this sizing, the aircraft should be able to perform typical flights (including turns with different lengths and intensities) only with the aid of the fuel cell, working constantly at its nominal power, in such a way that the speed of the corresponding maneuver should never be less than its minimum power speed and its stall speed. For this purpose, some typical flight profiles are generated randomly in order to assess the suitability of the fuel cell power design. The difference between the power dissipated by the drag and the power supplied by the fuel cell leads to a reduction in the aircraft speed. Therefore, the change in kinetic energy during a turn is calculated as:

$$\Delta E_{kinetic} = \frac{1}{2} \frac{W}{g} (V_{t+\Delta t}^2 - V_t^2) = (P_{FC} - P_{d,t})\Delta t \quad (5)$$

where

$$P_{d,t} = \frac{1}{2} \rho_{cruise} V_t^3 S C_{D0} + 2k \frac{(n_t W)^2}{\rho_{cruise} V_t S} \quad (6)$$

Initially, it is assumed that the power of the fuel cell is equal to $P_{FC,min}$. However, if in the validation stage the speed of the aircraft is lower than some of the limits imposed on the speed, the power of the fuel cell will be adapted to comply with them, and the validation process will be repeated.

Once the fuel cell has been sized, it is possible to calculate the power of the batteries which only operate along with the fuel cell during the take-off and climb. The number of consecutive take offs between recharges (batteries are only recharged at ground) determines the amount of energy that should be stored in the batteries. Similarly, the amount of hydrogen that should be stored in the on board tanks is estimated based on the endurance set by the designer as flight requirement.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A case of study is proposed in order to analyse the sizing methodology described. The main flight requirements of the aircraft are summarized in Table 2.

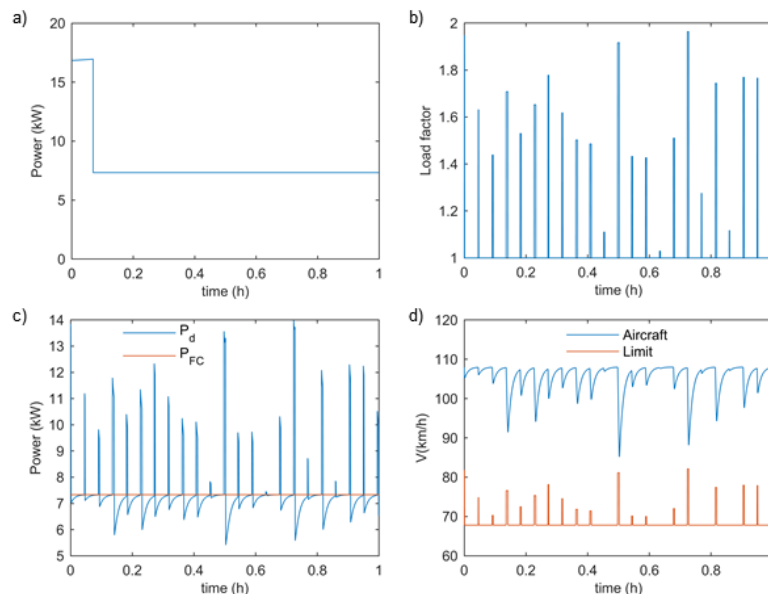


Fig. 1. a) Ideal load profile of the flight; b) flight profile generated randomly with the corresponding load factors of the maneuvers; c) power dissipated by aerodynamic drag, $P_{d,t}$, and useful power provided by the fuel cell, P_{FC} , and d) the speed of the aircraft in each moment of the flight profile generated and the limiting speed.

Fig.1 illustrates the main stages of the methodology. Fig. 1a presents the ideal propulsive power required during a mission, which consists of two stages: the take off and climb and the cruise. As can be seen, the power demand during the take off and climb is significantly higher than the one during the cruise.

Table 2. Flight requirements for the aircraft under study.

Propulsive ceiling	Cruising altitude	Cruising speed	Vertical speed	Endurance	Number take offs
2500 m	1000 m	110 km h ⁻¹	3 m s ⁻¹	1 h	1

The fuel cell system is initially sized with the ideal load profile shown in Fig. 1a. However, some typical flight profiles are generated randomly, see Fig. 1b, in order to ensure the capability of the aircraft to fly only with the aid of the fuel cell system operating at constant power. Each vertical pulse in Fig. 1b is a turn in such a way that its width is the duration of the turn and its amplitude determines the corresponding turn load factor. Fig. 1c shows both the power dissipated by the drag, P_d , during the generated flight profile and the useful power provided by the fuel cell, P_{FC} . As can be seen in Fig. 1d, when $P_d > P_{FC}$ the speed of the aircraft decreases, whereas if $P_d < P_{FC}$ the speed of the aircraft increases up to the cruising speed. The aircraft speed never exceeds the corresponding limit speed, thereby indicating that the fuel cell sizing is suitable and safe.

4. CONCLUSIONS

The methodology described provides the sizing of the hybrid fuel cell-battery power system for a small and light manned full electric aircraft. In order to ensure the security of the cruise flight, a validation stage for the sizing of the fuel cell has been included. This stage analyses the performance of the aircraft under several flight profiles, thereby determining the suitability of the fuel cell power. If the fuel cell does not deliver the necessary power to perform a safe flight, the fuel cell is resized by means of a design loop. In addition, this loop leads to an optimization of the battery power system since in this way its oversizing is avoided. This methodology guarantees that the hybrid power plant provides enough power to ensure a safe flight.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and European Regional Development Funds, through the Research Project ENE2017-86711-C3-2-R and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through the Project ENE2017-90932-REDT.

Bibliography

- [1] Flightpath 2050. Europe's vision for aviation report of the high level group on aviation research.
https://ec.europa.eu/transport/sites/transport/files/modes/air/doc/flight_path2050.pdf. [Accessed 21 June 2019].
- [2] European Aviation Environmental Report 2016.
<https://ec.europa.eu/transport/sites/transport/files/european-aviation-environmental-report-2016-72dpi.pdf>. [Accessed 21 June 2019].
- [3] D. Guida, M. Minutillo, Appl. Energy 192 (2017) 446-456.
- [4] N. Lapeña-Rey, J.A. Blanco, E. Ferreyra, J.L. Lemus, S. Pereira, E. Serrot, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 6926-6940.
- [5] N. Lapeña-Rey, J. Mosquera, E. Bataller, F. Ortí. J. Aircraft 47 (2010) 1825-1835.
- [6] E. Bataller-Planes, N. Lapena-Rey, J. Mosquera, F. Ortí, J.A. Oliver, Ó García, F. Moreno, J. Portilla, Y. Torroja, M. Vasic, S.C. Huerta, M. Trocki, P. Zumel, J.A. Cobos, IEEE Trans. Power Electron. 24 (2009) 2856-2866.
- [7] Fuel cells power first takeoff for DLR's Antares aircraft, Fuel Cells Bulletin 9 (2009) 3. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(09\)70275-5](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(09)70275-5)
- [8] G. Romeo, F. Borello, G. Correa, E. Cestino, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 469-479.
- [9] J. Kallo, Fuel Cells Bulletin 11 (2015) 13.
- [10] M.A. Gómez Tierno, M. Pérez Cortés, C. Puentes Márquez, Mecánica del vuelo. 2nd ed. Madrid: Ibergaceta Publicaciones S.L.; 2012.

Globo dirigible propulsado por un "stack" PEMFC de alimentación pasiva con hidrógeno y aire ambiental

Antonio Molinero¹, Juan Carlos Oller¹, José Miguel Barcala¹, S. Santamaría², M. Antonia Folgado², Paloma Ferreira-Aparicio², Antonio M. Chaparro²

¹Dep. de Tecnología, CIEMAT (España)

²Dep. de Energía, CIEMAT (España)

RESUMEN: *Entre las aplicaciones consideradas para el "stack" desarrollado en el Proyecto E-LIG-E, está un globo dirigible. Para ello, se ha fabricado un stack consistente en dos substacks de 7 celdas cada uno, conectados en paralelo, alimentado con aire ambiental e hidrógeno almacenado en hidruros metálicos. El cátodo de las celdas es de tipo air-breathing estático, y el ánodo es dead-end y permeable al agua que le permite funcionar con una eficiencia faradaica del 100%. El dirigible es propulsado por tres hélices con una demanda máxima de 40W. Para ello utiliza una batería de polímero-Li que puede proveer hasta 40W a 7V, y almacena 47W·h. Para sustituir dicha batería por la pila de combustible e hidrógeno, ha sido necesario desarrollar una electrónica que lleva a cabo la conversión dc/dc desde el voltaje de salida del stack hasta los 7V necesarios (conversión "boost"), e incorpora tres supercondensadores que permiten suplir durante corto tiempo potencias de hasta 40W. La pila de combustible de hidrógeno puede aumentar la autonomía del sistema, desde las 47W·h de la batería, hasta 60W·h utilizando cuatro depósitos de H₂ de 1g de almacenamiento cada uno.*

ABSTRACT: *Among the applications considered for the stack developed by Project E-LIG-E, there is a dirigible airship. With this aim, a stack composed of two seven cells substacks, connected in parallel, and fed passively with air and stored hydrogen in commercial metal hydrides canisters has been built. The cathode is air-breathing type, whereas the anode works in dead-end mode and is permeable to liquid water, allowing for a 100% faradaic efficiency. The airship is propelled by three propellers with maximum power demand of 40W. With this aim, the commercial product has a Li-Po battery that provides 40W at 7V, and stores 47 W·h. In order to substitute the battery for a hydrogen fuel cell, an electronic is developed that converts the fuel cell power to 7V output (boost conversion), and with three supercapacitors to provide during a limited time up to 40W. The hydrogen fuel cell may increase the autonomy of the airship from 47W·h up to 60W·h, using four H₂ cartridges.*

Palabras clave: *Aplicación con hidrógeno, dirigible, conversión dc/dc, hidruros metálicos, supercondensador*

Keywords: *Hydrogen application, dirigible, dc/dc conversion, metal hydrides storage, supercapacitors.*

1.INTRODUCCIÓN

Los globos dirigibles son aerostatos autopropulsados con capacidad de maniobra, en los que la sustentación aerostática se logra mediante depósitos llenos de un gas de menor densidad que el aire de la atmósfera. En este sentido difieren de otras aeronaves que se sustentan mediante un perfil alar, como el aeroplano, o las aspas de un helicóptero. El dirigible fue el primer artefacto volador capaz de ser controlado en un vuelo de larga duración, y su uso principal tuvo lugar aproximadamente entre 1900 y la década de 1930, para posteriormente disminuir paulatinamente cuando los aeroplanos superaron sus capacidades. En su decadencia también influyó el haber sufrido varios accidentes de relevancia; el más notable de los cuales fue el incendio del Hindenburg en 1937, cuya estructura rígida (zeppelin) estaba recubierta de algodón y materiales inflamables que ardieron fácilmente con el hidrógeno. Desgraciadamente, este accidente se utiliza recurrentemente por los detractores del hidrógeno como combustible, omitiendo el fallo en la seguridad para el almacenamiento de un fluido combustible. Actualmente los dirigibles se utilizan especialmente en publicidad.

Entre las aplicaciones consideradas para las pilas de combustible desarrolladas en el proyecto E-LIG-E, se ha incluido el desarrollo de un dirigible. Para ello, se ha llevado a cabo la adquisición de un producto comercial de 3m³ que utiliza normalmente una batería de Li-polímero. Dicha batería ha sido sustituida por una pila de combustible de hidrógeno que es alimentada con aire ambiental estático (cátodo "air-breathing") e hidrógeno almacenado en depósitos de hidruros metálicos. Se describen en esta comunicación distintos aspectos del desarrollo, especialmente la electrónica de conversión dc/dc y el stack.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Stack PEMFC con alimentación pasiva y almacenamiento de hidrógeno

La pila de combustible utilizada para propulsión del dirigible consiste en un "stack" con alimentación pasiva de aire ambiental e hidrógeno almacenado en depósitos de hidruros metálicos (Fig. 1a). Para ello, el diseño de los electrodos ha sido modificado siguiendo un modelo de invención desarrollado por CIEMAT [1].

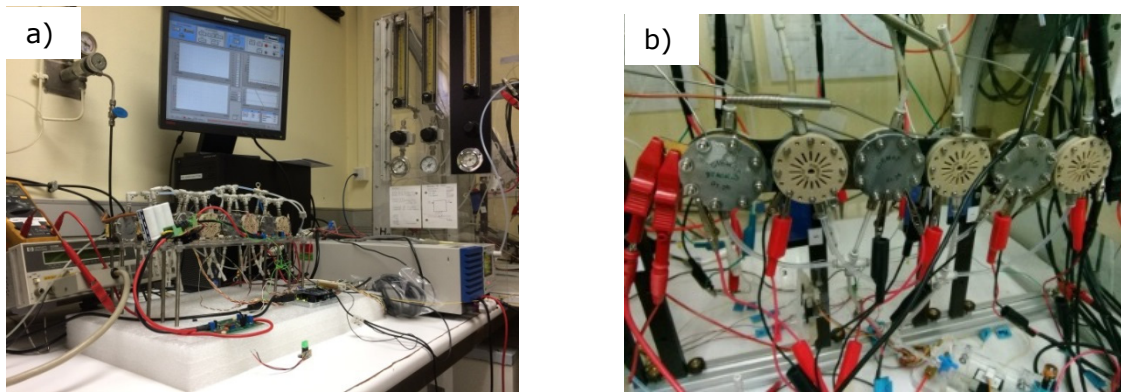


Fig. 1. a) Banco de ensayos de stack air-breathing, b) Substack de seis celdas

El cátodo es de tipo "air-breathing", alimentado con aire ambiental estático a través de una placa columnar que facilita el intercambio de agua y aire con el ambiente. El ánodo es de tipo "dead-end" y permeable al agua gracias a una membrana hidrofílica que le permite evacuar el agua producida por la pila sin necesidad de purgas. Esto hace que la pila pueda tener una eficiencia faradaica de 100%, es decir, convierte todo el hidrógeno almacenado en electricidad. Los ensamblajes membrana-electrodo (MEAs) utilizados fueron fabricados con electrodos comerciales (FCETC, $0.30 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$, sobre capa difusora de gases de tela de carbón), y membrana de Nafion NR212 (Ion Power). Para la conexión entre celdas se han fabricado contactos rejilla pareados por medio de impresora 3D. Una fotografía del banco de ensayos y un stack de seis celdas se muestra en la Fig.1 Durante el funcionamiento, la pila alcanza una temperatura entre 30°C y 40°C . El funcionamiento continuo y estable de la pila, sin purgas, y con alimentación pasiva se muestra en la Fig.2, mientras que su correspondiente curva de polarización está en Fig. 2b.

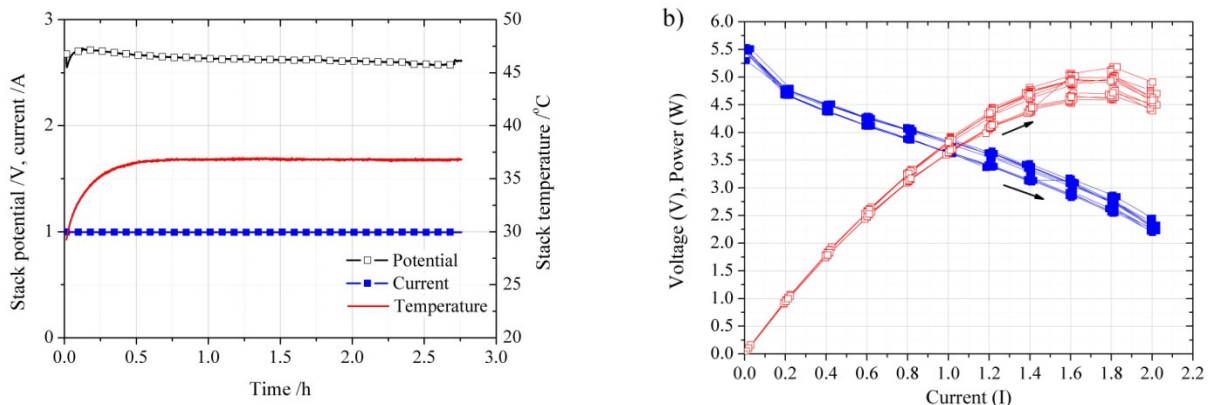


Fig. 2. a) Curvas de potencia, corriente y temperatura en función del tiempo, correspondientes al stack de la Fig.1. b) Curva de polarización de un substack de seis celdas, obtenida mediante alimentación con hidrógeno seco (0.5bar, estático), y aire ambiental (23°C , 30%RH, estático).

El stack se ha instalado debajo de la góndola, con objeto de tener completa disponibilidad de aire ambiental. Para el almacenamiento de hidrógeno se utilizan botellas de hidruros metálicos (Hydrostick, Horizon) capaces de almacenar 1g de hidrógeno. Las botellas se conectan a la pila a través de dos fases de regulación de presión, primera a 1 bar y segunda a 0.5bar. Las botellas de hidrógeno proveen hasta 15 W3h cada una de autonomía, y se han colocado junto al stack.

2.2. El globo dirigible

El globo dirigible seleccionado es de tipo flexible, con capacidad para 3m³ de almacenamiento de helio. Tiene una góndola adosada en su parte inferior con dos hélices propulsoras, además de una tercera hélice en la parte posterior que le sirve para cambiar la dirección. Las hélices propulsoras delanteras pueden cambiar su ángulo de inclinación para elevar o descender el dirigible. Para manejo por control remoto hay un joystick. En total, son tres hélices que consumen un máximo de 40W de potencia eléctrica, suministrada por una batería Li-Po. La Fig. 3 muestra fotografías del dirigible y de la batería comercial utilizada en su propulsión.



Fig. 3. Fotografías del globo dirigible (Izqda.), y de la batería utilizada para propulsión del modelo comercial (dcha.).

2.3. La electrónica de conversión dc/dc y monitorización de los parámetros

Para el acondicionamiento de la potencia generada por el stack, se ha diseñado y construido una electrónica que lleva a cabo la conversión dc/dc elevando el voltaje a 7V. Dicha electrónica incorpora además tres supercondensadores de 100F conectados en serie, que permiten dar una potencia de hasta 50W de forma puntual.

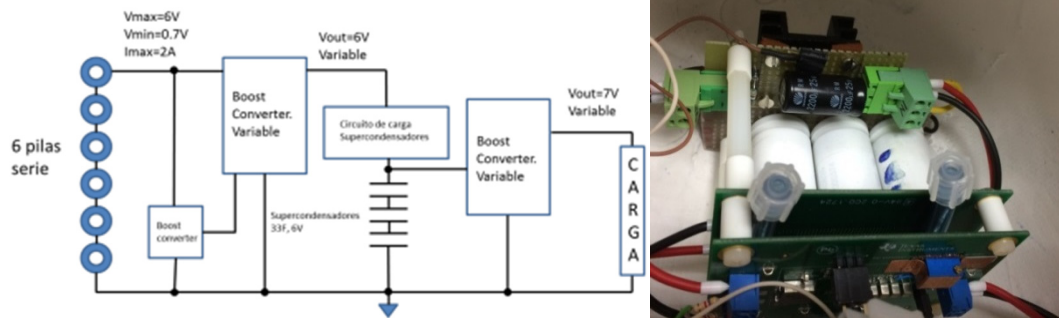


Fig. 4. Esquema de la electrónica para conversión boost de la potencia del stack (Izqda.), y fotografía de la tarjeta desarrollada con los tres supercondensadores (Dcha.).

Para medida de los distintos parámetros del stack (voltajes de celda, corriente, temperaturas), se ha instalado una tarjeta Arduino con distintos sensores. La tarjeta puede enviar los parámetros en tiempo real vía wifi. Asimismo, se ha preparado un programa en Labview que permite la monitorización continua de los parámetros del stack (corriente, caudal de hidrógeno, voltajes de celda, temperaturas), y de la electrónica (corriente, voltaje de los supercondensadores, y potencia de salida). Este programa puede conectarse de forma remota, mediante wifi, con el dirigible.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los distintos componentes, stack, almacenamiento de hidrógeno, electrónica de control, y electrónica de medición, han sido integrados en la góndola del dirigible (Fig. 5).

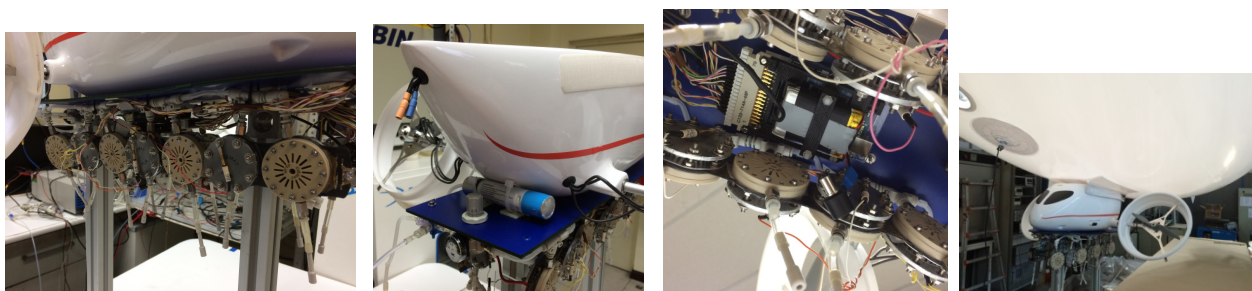


Fig. 5. De izquierda a derecha: stack de alimentación pasiva, almacenamiento de hidrógeno, tarjeta de colección de datos, y vista de la góndola con todos sus componentes.

Detalles del funcionamiento del sistema generador de potencia se muestran en la Fig.6.

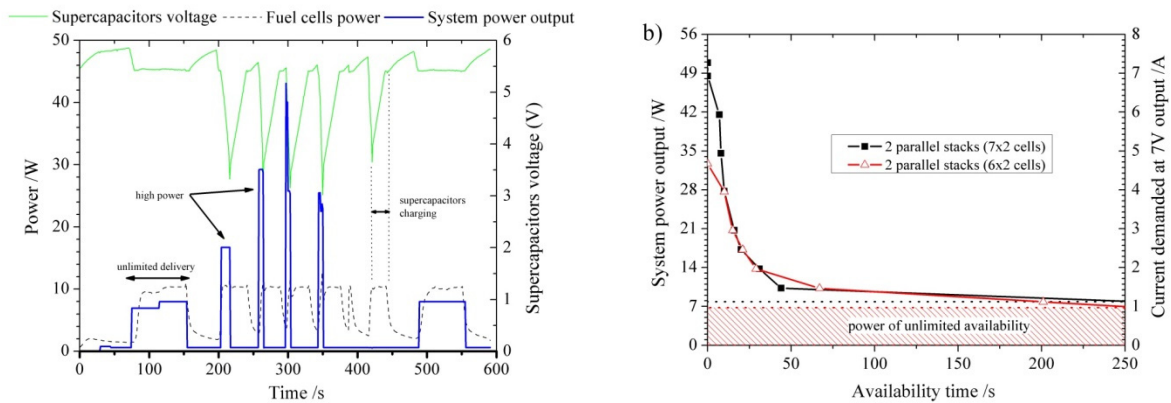


Fig. 6. a) Curvas de voltaje de supercondensadores, potencia de la pila de combustible, y potencia del sistema completo, durante un ciclo típico de demanda del dirigible, en función del tiempo. b) Curva de potencia en función del tiempo de disponibilidad de la misma.

En Fig.6a se muestran la evolución del voltaje de supercondensadores (verde), de la potencia suministrada por el stack (trazos), y la suministrada por el sistema (azul). Para potencias inferiores a 7W, el stack provee enteramente la potencia al sistema sin necesidad de los supercondensadores. A mayores potencias, los supercondensadores aportan potencia, seguido de un tiempo de recarga de los mismos. La Fig.6b muestra la potencia del sistema en función del tiempo de disponibilidad: es ilimitado por debajo de 7W, mientras que por encima puede suministrar hasta 50W durante unos segundos.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado con fondos del Ministerio de Economía y Competitividad y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), Project E-LIG-E, ENE2015-70417-P (MINECO/FEDER)

Bibliografía

- [1] Modelo de Invención 201930869, CIEMAT.

Aplicación de pilas de combustible a trigeneración: Proyecto TOGETHER

José Luis Serrano, José Luis Ortiz, Tomás González Ayuso

Ciemat, Avda. Complutense 40, Ed 36, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *El acrónimo del proyecto se extrae del título global del proyecto concedido: Trigeneración con GGeoTermia, Hidrógeno y Energías Renovables, y en él se definen los objetivos que se han planteado. El primero es la trigeneración, es decir, la utilización de tres fuentes para la generación de energía eléctrica o tal vez, la generación de tres tipos de energía, electricidad, calor e hidrógeno. El segundo objetivo es la integración de estos tipos de energía en un solo sistema híbrido que permita el autoabastecimiento en ciertos lugares de difícil suministro y permita el almacenamiento y uso posterior de la energía, ya sea en forma convencional de baterías o en forma de hidrógeno que permita su conversión mediante pilas de combustible. Por último, se contempla no sólo la óptima utilización de la energía eléctrica, sino también el aprovechamiento del hidrógeno generado y del calor producido en las reacciones integrando el sistema con diversas aplicaciones que permitan la utilización de estas fuentes.*

ABSTRACT: *The acronym for the project is drawn from the overall title of the project granted: TrigeneratiOn with GGeoTermia, Hydrogen and renewable enERgies, and it defines the objectives that have been set. The first is trigeneration, i.e. the use of three sources for the generation of electricity or perhaps the generation of three types of energy, electricity, heat and hydrogen. The second objective is the integration of these types of energy into a single hybrid system that allows self-sufficiency in certain places of difficult supply and allows the storage and subsequent use of energy, either in conventional form of batteries or in hydrogen form that allows it to be converted by fuel cells. Finally, it is contemplated not only the optimal use of electrical energy, but also the use of the hydrogen generated and the heat produced in the reactions integrating the system with various applications that allow the use of these renewable energies.*

Palabras clave: *Integración, PEMFC, SOFC, hydrogen, geotermia, EERR*

Keywords: *Integration, PEMFC, SOFC, hydrogen, geotermia, Renewables*

1. INTRODUCCIÓN

La preocupación mundial por la eficiencia energética y el consecuente ahorro de energía mueve a los investigadores a diseñar nuevos sistemas híbridos o integrados que permitan la utilización de varias fuentes de energía o de diversos tipos de energía para optimizar su utilización y aprovechamiento. Por otro lado, la tendencia cada vez mayor en el mercado de la energía de sistemas de generación

aislada, la evolución de las tecnologías del hidrógeno, y su capacidad de integrarse con otras energías parecen conducir a una implantación cada vez más generalizada de sistemas basados en ella. Con estos sistemas, competitivos además con los que utilizan combustibles fósiles convencionales se disminuiría la emisión de CO₂ y se contribuiría la limpieza del medio ambiente.

Con este proyecto [1] se pretende situar a España en el grupo de cabeza en el desarrollo de la combinación de estas tecnologías y para la realización del proyecto se ha formado un consorcio con amplia experiencia y conocimiento tecnológico dentro de los distintos campos que se ven involucrados. Los diferentes componentes son expertos dentro del campo de las tecnologías de eficiencia energética (CIEMAT), la generación eléctrica por renovables (GEOTER, DESIGENIA), la producción de H₂ por vía electrolítica (H₂B₂), y el uso de la electricidad y calor mediante pilas de combustible de distinta tecnología, SOFC y PEM, (CIEMAT y CNH₂). El proyecto aborda la optimización de la tecnológica en demostradores a diferentes potencias a través de su validación en aplicaciones reales, que sirva como plataforma de lanzamiento para la introducción de esta tecnología en el mercado en un plazo medio / largo de tiempo. En la Fig.1 se presenta el diagrama conceptual del proyecto.

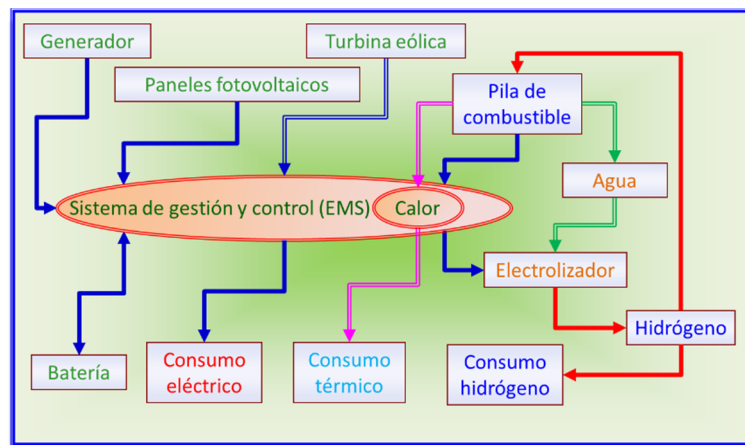


Fig. 1. Diagrama conceptual del proyecto TOGETHER.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Dentro de este esquema la Unidad de Pilas de Combustible e Integración de Sistemas del Ciemat (UPCIS) asume como principal tarea la integración de pilas de combustible (FC) de baja y alta temperatura en el prototipo de sistema híbrido final. La Unidad ha trabajado en la integración de FCs en diferentes sistemas algunos con cierta similitud al que nos ocupa en este proyecto [2,3] y otros totalmente diferentes [4,5], lo que nos permite participar en el proyecto para el desarrollo de un prototipo de sistema híbrido con multigeneración.

Para ello se va a estudiar el comportamiento de dos tipos de pilas de combustible, la primera con operación a baja temperatura y con membrana de

intercambio de protones como electrolito (PEMFC) y la segunda de funcionamiento a alta temperatura y con óxido sólido como electrolito (SOFC).

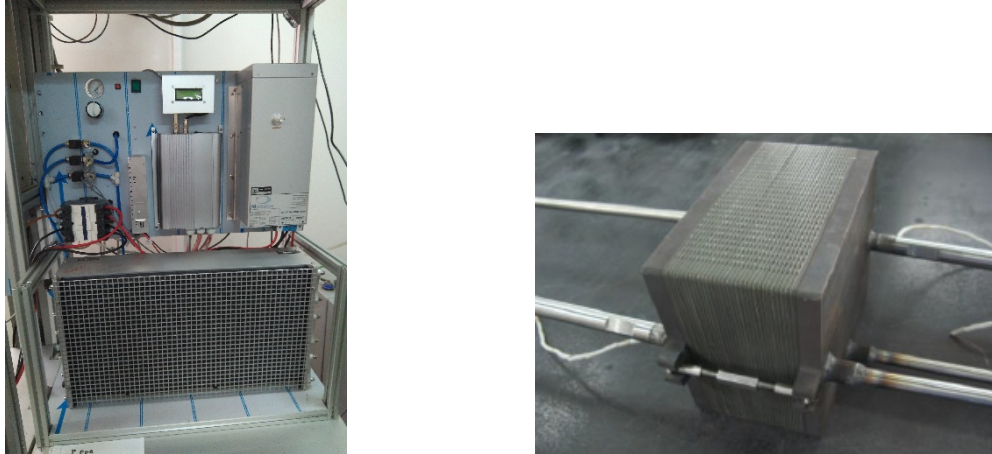


Fig. 2. Pilas de combustible PEMFC con todos los auxiliares para su operación y *stack* de la SOFC para la que hay que diseñar la estación de prueba

La PEMFC a emplear es una Horizon de 5 kW, en operación en la instalación es de la UPCIS en la que sólo hay que realizar el trabajo de integración en el sistema y los estudios de operación. La SOFC ha habido que adquirirla para el proyecto en la casa NINGBO y es un *stack* de 2 kW de potencia denominado SOFCMAN-ASC 30-cell Stack Module. En este caso el trabajo es el diseño y construcción de la estación de ensayos que permita su prueba y las medidas requeridas para su operación, incluyendo desde el sistema de alimentación de gases, pasando por el control de caudales, presiones y temperaturas, hasta el control de la energía generada, eléctrica acondicionada y suministrada al sistema híbrido, térmica transferida a un anillo externo, y química en forma de hidrógeno en la corriente de salida. En la Fig. 2 se presentan una vista de la planta PEMFC y una foto de uno de los *stacks* de SOFC que se emplearán en la estación SOFC.

La SOFC se operará en el interior de un horno que proporcionará el calor necesario para alcanzar la temperatura de operación. Se ha diseñado un sistema de aprovechamiento del calor generado dentro el horno, ya sea a partir del suministro eléctrico, ya sea el proveniente de la reacción química que ocurre en la FC, dotando a las entradas de combustible y oxidante de las correspondientes espiras que permitan el calentamiento de los gases antes de su entrada en la SOFC. En un principio se pensó proporcionar este calor mediante combustión parcial del combustible en un quemador como ya se había probado en otros trabajos [6], pero se decidió cambiar al horno eléctrico debido a la utilización de hidrógeno puro como combustible y para evitar el gasto de este gas en otros usos que no fueran la conversión electroquímica en la pila de combustible.

El objetivo de esta actividad es utilizar la mayor cantidad posible de energía generada en las diversas formas en que se utiliza. En primer lugar, la energía eléctrica generada por las FCs que se utilizará para el consumo del sistema o la generación exterior. En segundo lugar la energía térmica que se genera en la pila de combustible durante su operación y se emite a través de las corrientes

gaseosas de salida, el objetivo es aprovechar el máximo del calor generado durante esta operación para su utilización en un anillo externo con sistemas de cogeneración de calor y frío con geotermia y máquinas de absorción, en el caso de las PEMFC mediante un solo paso de la corriente de aire a través de un único intercambiador de calor a baja temperatura, y en el caso de las SOFCs, mediante dos intercambiadores de calor, el primero empleado para calentar el combustible de entrada con el de salida de la SOFC, y el segundo para calentar el circuito externo con este combustible gastado y parcialmente enfriado. Por último, utilizar la energía residual que se extrae con este último combustible gastado para utilización directa del H₂ generado en los equipos destinados a la generación de ACS, calefacción y refrigeración con el objetivo de mejorar de sus rendimientos. Los diagramas de los sistemas de operación con PEMFC y SOFC se presentan en la Fig. 3.

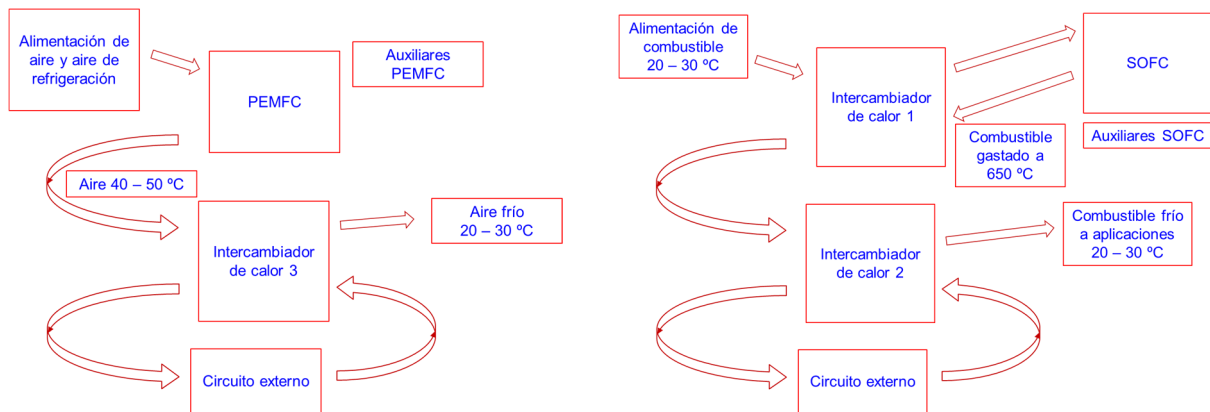


Fig. 3. Diagrama de la utilización de la energía térmica en los sistemas basados en PEMFC y SOFC.

3. CONCLUSIONES

El proyecto lleva sólo unos meses en ejecución y tan sólo se han realizados tareas de diseño y compra de materiales y equipos. Los cálculos y las estimaciones realizadas hasta ahora indican que con una SOFC de 2 kW se podrá utilizar aproximadamente el 70% de la energía generada consumiéndose el otro 30% restante debido a pérdidas de calor.

Agradecimientos

Para la realización de este trabajo se ha contado con financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, dentro de la convocatoria de Retos colaboración 2017, Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientado a los Retos de la Sociedad, con el expediente RTC-2017-5926-3.

Otras fuentes de financiación de la Unidad han sido la financiación interna del Ciemat, la financiación estatal mediante los proyectos MAT2010-20846, MAT2011-27151, MAT2013-45043-P, y los programas ENERCAM y DIVERCEL de la Comunidad de Madrid S009/ENE-1475 y S-0505/ENE-304.

Bibliografía

- [1] Trigeneración con GEoTermia, Hidrógeno y Energías Renovables TOGETHER. Retos-Colaboración 2017. RTC-2017-5926-3.
- [2] Energy management of PV/Fuel cell/ Battery-based hybrid system. Mohamed Douak, Nouredine Settou, Tomás González Ayuso. *Libro de comunicaciones Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2017*, 199-202.
- [3] Control de operación de un electrolizador en un sistema integrado. T. González-Ayuso, J.L. Serrano, N. Santos. *Libro de comunicaciones Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2014*. 306-309.
- [4] BOP y montaje de un Electrolizador de membrana. T. González Ayuso, J.L. Serrano, D. Corral y J.M. Santiago. *Libro de comunicaciones Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2016*, 185-188.
- [5] J.L. Serrano, J.L. Ortiz, E. Millán, T. González Ayuso, *Libro de Comunicaciones del Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2017*, 243-246.
- [6] Operación de un procesador de combustible. T. González Ayuso, A.J. Martín, J.L. Serrano, L. Daza. *Libro de comunicaciones Congreso Español de Pilas de Combustible 2012*, 350-353.

Las pilas de combustible microbianas como recurso didáctico

Juan Peña Martínez¹, Alberto Muñoz Muñoz¹, Rafael Marín Gamero², Susana García Martín²

¹Departamento de Didáctica Ciencias Experimentales, Sociales y Matemáticas, Facultad de Educación – Centro de Formación del Profesorado, Universidad Complutense de Madrid, España

²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España

RESUMEN: *En el presente trabajo se describe la utilización de las pilas de combustible microbianas, construidas a partir de un diseño basado en la columna de Winogradsky, como recurso didáctico en el estudio de la energía dentro del marco de una educación para la sostenibilidad. El recurso asimismo puede servir para introducir técnicas experimentales de voltametría y espectroscopia de impedancia, ideales para la caracterización electroquímica de las pilas de combustible.*

ABSTRACT: *This paper describes the use of microbial fuel cells, based on the Winogradsky column design, as a didactic resource in the study of energy within the framework of an education for sustainability. The resource is indeed useful to introduce experimental techniques such as voltametry and impedance spectroscopy, ideal for the electrochemical characterization of fuel cells.*

Palabras clave: *MFC, recurso didáctico, energía sostenible, educación para la sostenibilidad*

Keywords: *MFC, didactic resource, sustainable energy, education for sustainability*

1. INTRODUCCIÓN

En la Unión Europea se está trabajando para conseguir una descarbonización progresiva de la economía sin olvidar que el acceso a servicios energéticos modernos y asequibles posibilita mejorar las condiciones y el nivel de vida de los ciudadanos europeos. En este sentido, se debe concebir fórmulas prácticas para usar fuentes de energía menos contaminantes y educar a estos ciudadanos para utilizarlas. De hecho, en el ámbito educativo, el estudio de la energía en la enseñanza/aprendizaje de las ciencias experimentales permite, por un lado, señalar los problemas del modelo económico actual [1] y por otro, educar para la sostenibilidad [2]. En trabajos de investigación anteriores [3,4] sobre la percepción que tienen los estudiantes de educación primaria, secundaria e incluso universitarios sobre la magnitud de los problemas mediambientales y energéticos a escala global, se puso en evidencia que éstos tienen una visión muy limitada sobre los problemas que debemos afrontar, que pueden categorizarse de emergencia planetaria [5]. Por ello, didácticamente, interesa estudiar y analizar

las diferencias entre energías alternativas y convencionales, y relacionarlos con el ahorro y la eficiencia energética. Para ello, al objeto de trabajar adecuadamente con los alumnos el significado de energía y el de energía sostenible se ha llevado a cabo una propuesta didáctica donde los alumnos crean su propia fuente de energía, concretamente construyen pilas de combustible microbianas (MFC, de microbial fuel cell), ver Fig. 1, donde gracias al metabolismo natural de unos microorganismos se genera una corriente eléctrica [6].

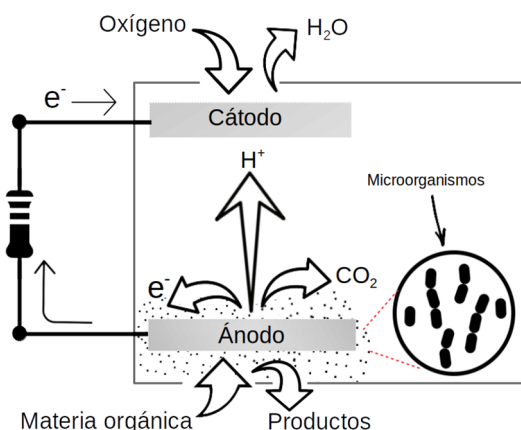


Fig. 1. Esquema general de una pila de combustible microbiana [6].

Además de bioelectrogenación, estos dispositivos se han propuesto para tratamiento de aguas residuales y control de agentes contaminantes [7]. La MFC que preparan los estudiantes está basada en un recurso didáctico clásico de la microbiología, la columna de Winogradsky [8], que se emplea para el estudio de los ciclos que desarrollan diferentes tipos de microorganismos y su interrelación. De hecho, la columna de Winogradsky es una demostración clásica de cómo los microorganismos ocupan microespacios altamente específicos de acuerdo con sus tolerancias medioambientales y sus necesidades vitales (requerimientos de carbono y energía). En definitiva, la columna es un sistema completo y autónomo de reaprovechamiento, que se mantiene gracias a la energía de la luz del sol.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La columna de Winogradsky consiste en un cilindro lleno de agua y fango ($\frac{1}{3}$ del volumen del cilindro) a temperatura ambiente, ver Fig. 2b, provisto de una fuente de carbono orgánico como papel de periódico y otra fuente de azufre, que puede ser la yema de huevo. En nuestro caso, estudiantes de la Facultad de Educación han preparado columnas con los anteriores componentes, disponibles siempre desde un punto de vista escolar y también utilizando reactivos químicos comerciales: CaCO_3 y CaSO_4 . Si permanece esta columna bajo la luz solar durante semanas, se forman un gradiente de oxígeno y otro de azufre (sulfuros), que determinan diferentes ambientes estratificados en los que se disponen la microbiota. Finalmente, para convertir la columna de Winogradsky en una MFC

hay que añadir los electrodos que van a servir funcionalmente como ánodo y cátodo de la pila. Para ello, se introduce un electrodo en el estrato inferior y otro en la zona superior de la columna, donde el agua está más clara. En nuestro caso la superficie de electrodo está alrededor de $2,5 \text{ cm}^2$. El circuito entre los electrodos se ha cerrado utilizando unos cables y una resistencia de 470Ω . Después de un periodo de incubación de unos dos meses, puede medirse una diferencia de potencial del orden de mV entre los extremos de la columna. En la Fig. 2a se representa la variación del potencial después de un período de incubación de dos meses y medio, y puede observarse que el potencial máximo alcanza un valor alrededor de 550 mV. Mediante voltametría lineal y espectroscopia de impedancia puede realizarse un estudio electroquímico con más detalle, pero siempre con un objetivo pedagógico. Para este trabajo se ha utilizado un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT128N para determinación de las curvas tensión/intensidad con una velocidad de barrido de $0,1 \text{ V/s}$. La densidad máxima de potencia calculada en el mejor de los casos no supera $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. En cuanto a la obtención de los espectros de impedancia, ver Fig. 2a (recuadro interior), se ha empleado un analizador de frecuencias Solartron 1255A con interfaz dieléctrica 1296, aplicando una perturbación de 50 mV en un rango de frecuencias: $0,1 \text{ Hz} - 10 \text{ MHz}$.

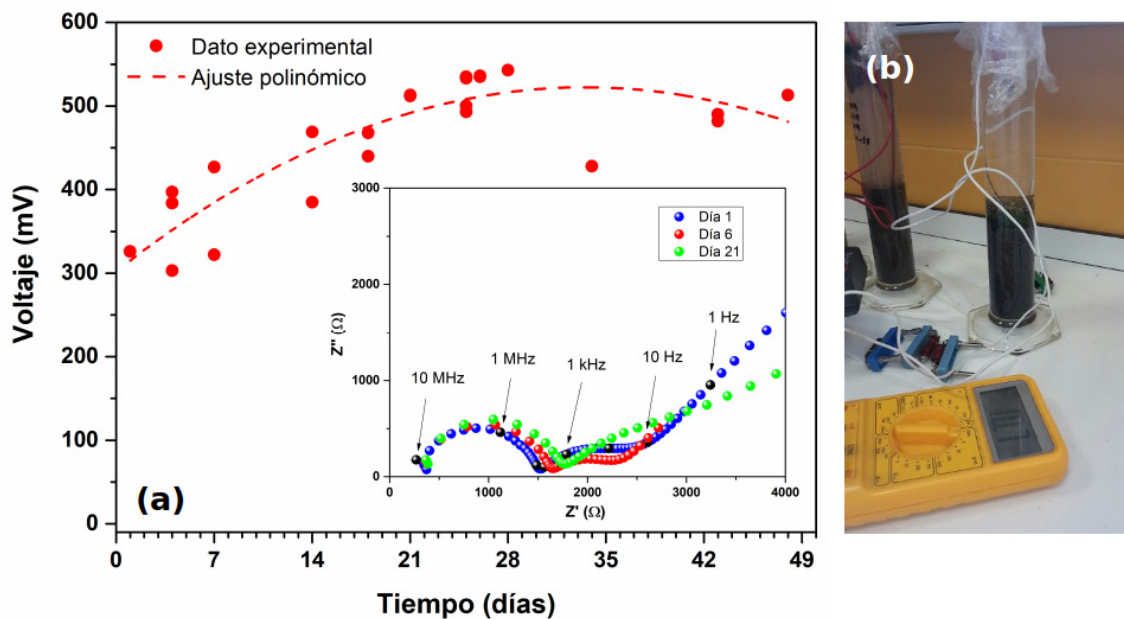


Fig. 2. (a) Evolución de la diferencia de potencial de la pila con el tiempo, y en el recuadro interior espectros de impedancia. (b) Imagen de la pila construida en base a la columna de Winograsky.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudiantes que participan en las actividades con las MFC suelen valorar la experiencia positivamente. Incluso llegan a señalar que no es inconveniente invertir un tiempo para incubar las pilas. Al contrario, estiman que es una ventaja porque la experimentación puede desarrollarse a lo largo del curso y los estudiantes pueden ir observando los cambios que se producen. Aquellos estudiantes más incrédulos se sorprenderán al comprobar que la mezcla que elaboraron con barro, tiras de papel de periódico y yema de huevo se haya transformado en una pila, y ello, sin duda favorecerá su motivación hacia el aprendizaje de las ciencias. Desde un punto de vista operativo, la preparación del recurso no requiere materiales complicados de encontrar y se puede aplicar a cualquier nivel educativo. Como se ha comentado en el punto 2, para la enseñanza superior se pueden emplear técnicas de caracterización electroquímica como la espectroscopia de impedancia, que permite asimismo introducir aplicaciones informáticas para simulación de los espectros obtenidos mediante circuitos equivalentes [9]. Y otra posibilidad interesante es abordar la preparación de pilas de combustible microbiana basadas en plantas vivas (PMFC) [7]. Trabajar adecuadamente con este tipo de pilas implica aplicar una perspectiva interdisciplinaria que incluya el estudio de microorganismos, plantas y electroquímica. Potencialmente, la realización de actividades basadas con este recurso permitiría desarrollar cuatro competencias clave en la educación para la sostenibilidad: pensamiento sistémico, pensamiento crítico, responsabilidad entre generaciones y toma de decisiones colaborativa [5,10]. Además, este tipo de actividades ayuda a concienciarse de la urgencia de transitar de un modelo de economía lineal (modelo de usar y tirar) a otro de economía circular basado en la reutilización, reciclaje y eficiencia energética y de materiales.

4. CONCLUSIONES

El principal objetivo con el uso del recurso propuesto, las pilas de combustible microbianas, es fomentar la educación por la sostenibilidad, es decir, está muy bien que los estudiantes adquieran competencias clave como la competencia científica y tecnológica, pero es necesario rediseñar las actividades, y en definitiva los currículos escolares, para facilitar un desarrollo pleno de aquellas otras habilidades y competencias necesarias para formar a nuestros estudiantes como los futuros ciudadanos que tendrán que solventar los graves problemas, a escala global, que las generaciones precedentes y actuales hemos creado. El cambio de paradigma hacia una sociedad cuyo desarrollo económico esté en armonía con las exigencias ecológicas de la Tierra depende en gran medida de la dimensión educativa. En este sentido, el recurso propuesto y validado en educación secundaria y superior, ayuda a fomentar la sostenibilidad y ofrece la posibilidad de vertebrar actividades atractivas, dinámicas y motivadoras en el ámbito de la enseñanza/aprendizaje de las ciencias experimentales.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado por la Universidad Complutense de Madrid gracias a diferentes convocatorias de proyectos de innovación educativa.

Bibliografía

- [1] J. Carrascosa, D. Gil-Pérez, J. López Alcantud, A. Vilches y E. González, en *Didáctica de las ciencias. Nuevas perspectivas*, 2ª Parte, J. Moreno (Editor), Educación Cubana: La Habana, 2008, 149-168.
- [2] J. Peña Martínez, A. Muñoz Muñoz, M. Rodrigo Vera, M. Caballero Armenta, E. García García, P. Martín Puig, M.I. Torres Paya, M. J. Ortiz Iniesta, M.R. Díaz Perea, en Congreso de Recursos para la Educación RED de la Semana de la Educación de IFEMA, Madrid, 2019.
- [3] A. Muñoz, P. Martín, J. Peña, M.A. Arillo, en XXV Encuentro de Didáctica de las Ciencias Experimentales, Santiago de Compostela, 2012.
- [4] R. García Fernández, A. García Mozo, J. Peña Martínez, A. Muñoz Muñoz, M+A. Revista Electrónica de Medioambiente, 18(2) (2017) 79-97.
- [5] M. Calero, O. Mayoral, M.A. Ull, A. Vilches, Enseñanza de las Ciencias 37-1 (2019) 157-175.
- [6] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, I. Ieropoulos, J. Power Sources, 356 (2017) 225-244.
- [7] H. Deng, Z. Chen, F. Zhao, ChemSusChem, 5 (2012) 1006-1011.
- [8] J.P. López Pérez, Rev. Eureka Enseñ. Divul. Cien., 5(3) (2008) 373-376.
- [9] Z. He, F. Mansfeld, Energy Environ. Sci., 2 (2009) 215-219.
- [10] P.G. Mahaffy, E.J. Brush, J.A. Haack, F.M. Ho, J. Chem. Educ., 95 (2018) 1689-1691.

HYCOGEN: Sistema eficiente de generación de energía limpia

Juan Álvarez Abad¹, Ángel Martínez Martínez¹, Loreto Daza Bertrand², Pedro L. García Ybarra³

¹Jalvasub Engineering S.L., C/ Kalamos 26, Las Rozas de Madrid, 28232 Madrid, España

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, España

³Depto. Física Matemática y de Fluidos, UNED, Pº Senda del Rey 9, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *El Consorcio formado por la empresa JALVASUB ENGINEERING, S.L., la Universidad Nacional de Educación a Distancia (Laboratorio de Física de Fluidos), y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica), está llevando a cabo un proyecto de desarrollo experimental en cooperación, con el propósito de desarrollar y evaluar tres tipos de prototipos pre-comerciales e introducir en el mercado un nuevo sistema de generación de energía eléctrica, al que se ha denominado HYCOGEN (Sistema Híbrido y Compacto de Generación de Energía Limpia), basado en tecnologías del hidrógeno y pilas de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane) de alta eficiencia, aportando prestaciones competitivas con las actualmente existentes. El Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, dentro de la convocatoria Retos-Colaboración 2017, ha concedido al Consorcio el proyecto RTC-2017-6730-3 (cofinanciado con fondos FEDER) para financiar la realización de estas actividades durante tres años, con un presupuesto total de más de 1,9.M€. Como resultado final, los productos HYCOGEN que se prevé desarrollar y evaluar en el proyecto incorporarán una tecnología propia y proporcionarán una densidad energética en peso (DEP) superior a los 500 Wh/kg (aproximadamente 2,5 veces la de una batería de Li-ión), y por tanto aumentarán sustancialmente la autonomía operativa de los equipos/vehículos que alimenten.*

ABSTRACT: *The Spanish Consortium formed by the company JALVASUB ENGINEERING, SL, the National University of Distance Education (Laboratory of Fluid Physics), and the Higher Council of Scientific Research (Institute of Catalysis and Petrochemical), is carrying out an experimental development project in cooperation, with the purpose of developing and evaluating three types of pre-commercial prototypes and introducing a new electric power generation system to the market, which has been called HYCOGEN (Hybrid and Compact System of Clean Energy Generation), based in hydrogen technologies and high-efficiency PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cells, providing competitive features with the current state-of-the-art. The Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities, within the 2017 Challenges-Collaboration call, has granted the project RTC-2017-6730-3 (co-financed with FEDER funds) to the Consortium to finance the realization of these activities for three years, with a Total budget of more than € 1.9 million. As a final result, the HYCOGEN products that are planned to be developed and evaluated in the project will incorporate our own technology and will provide a mass energy density (MED) greater than 500 Wh/kg*

(approximately 2.5 times that of a Li-ion battery), and therefore will substantially increase the operational autonomy of the equipment/vehicles they feed.

Palabras clave: PEMFC, pila PEM, carga de platino, hidrógeno, electrocatalizador.

Keywords: PEMFC, PEM stack, platinum loading, hydrogen, electrocatalyst.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo del mercado actual de pilas de combustible para aplicaciones compactas, en general, se encuentra todavía en un estado que se puede calificar de incipiente y en evolución. Esa misma es la situación en el caso concreto de pilas de electrolito polimérico (pilas de combustible PEM: Proton Exchange Membrane Fuel Cells) para esas aplicaciones. No existe actualmente ningún sistema en estado operativo real como producto serie (en grado de madurez TRL9). Todos los sistemas de pilas PEM (por ejemplo, HES [1], PROTONEX [2]) se encuentran en un grado de madurez correspondiente a un desarrollo prototipo que, bien todavía sólo se ha probado en tierra o bien está comenzando a probarse en un UAV prototipo (por tanto, su madurez estaría entre TRL6 y TR8). Por otra parte, en la dimensión geopolítica, no existe un fabricante líder en Europa de sistemas integrados que pueda hacer frente a las empresas americanas o asiáticas. Todas estas conclusiones nos conducen a resaltar la oportunidad de mercado y negocio (por tanto, de riqueza y puestos de trabajo) que supondría fomentar el desarrollo de sistemas, como el HYCOGEN propuesto en este proyecto, basados en tecnologías con un grado de madurez similar al de la competencia, aún a escala de laboratorio pero con una potencial ventaja competitiva que creemos indiscutible.

2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

Los objetivos concretos del Proyecto son:

- 1) Diseño, desarrollo, fabricación y evaluación de tres tipos de prototipos pre-comerciales de un nuevo sistema de generación de energía eléctrica más eficiente y con mejores prestaciones que los actualmente existentes, al que hemos denominado HYCOGEN (Sistema Híbrido y Compacto de Generación de Energía limpia), basado en tecnologías del hidrógeno y nuevas pilas de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane) de alta eficiencia, de acuerdo con el siguiente detalle:

- a. *Prototipo HYCOGEN-A*: diseño, desarrollo, evaluación y fabricación de un sistema de generación de energía portátil, basado en pilas de combustible con una autonomía energética no inferior a 40 Wh, para aplicaciones de bajo consumo energético.
 - b. *Prototipo HYCOGEN-B*: diseño, desarrollo, evaluación y fabricación de un sistema de generación de energía, basado en pilas de combustible con una autonomía energética no inferior a 160 Wh, para aplicaciones bien portátiles o bien para la propulsión eléctrica de vehículos no tripulados aéreos.
 - c. *Prototipo HYCOGEN-C*: diseño, desarrollo, evaluación y fabricación de un sistema de generación de energía, basado en pilas de combustible con una autonomía energética no inferior a 240 Wh, para unidades de potencia auxiliar, portátil y/o integrable en vehículos, o bien para la propulsión eléctrica de vehículos tripulados o no tripulados.
- 2) Desarrollar el Dossier de Homologación y Certificación de los Productos HYCOGEN donde se especifiquen en detalle los controles y pruebas a llevar cabo a estos productos, conforme a las directrices europeas y normativa nacional e internacional, para facilitar su penetración en los Mercados objetivo. Conforme a la documentación generada se elaborará el Plan de Homologación y Certificación de los Productos HYCOGEN, donde se especifiquen las tareas, su secuencia y la inversión necesaria para llevarlo a cabo.
- 3) Desarrollar el Dossier de Ingeniería de Sistemas de los Productos HYCOGEN, conteniendo el Dossier de Ingeniería de Sistemas asociado a cada uno de los tres prototipos pre-comerciales desarrollados en el Proyecto. El Dossier de Ingeniería de Sistemas incluirá información relevante para poder llevar a cabo:
- a. Modelización digital de cada Prototipo
 - b. Gestión de requisitos de cada Prototipo
 - c. Gestión de Configuración física y funcional de cada Prototipo
 - d. Gestión Documental de cada Prototipo
 - e. Gestión del Apoyo Logístico Integrado de cada Prototipo
 - f. Gestión de la Homologación y Certificación de cada Prototipo

3. ELEMENTOS INNOVADORES DEL PROYECTO

El primer y principal elemento innovador del proyecto es el sistema HYCOGEN en sí mismo, dado que no existe actualmente en el mercado, un sistema compacto integrado capaz de generar energía eléctrica totalmente limpia (sin

ningún tipo de emisión de gases ni de residuos en su operación) basado en pilas de combustible de hidrógeno, de gran eficiencia.

Al analizar los componentes del sistema HYCOGEN, se puede afirmar que la siguiente innovación tecnológica importante que se prevé introducir con el desarrollo del Proyecto HYCOGEN en las pilas de combustible tipo PEM, es la aplicación del método de deposición catalítica del Platino mediante la tecnología de electrospray patentada por la UNED, para elaborar los electrodos (ánodo y cátodo) con una gran superficie activa de catalizador, que es un procedimiento todavía no utilizado en ningún sistema energético del Mercado.

La innovación tecnológica en las pilas de combustible se completaría con la posible introducción de placas monopolares duales de material ligero, en lugar de las tradicionales placas bipolares metálicas de mayor peso, de acuerdo con otra de las patentes de la UNED y siguiendo un procedimiento que tampoco ha sido utilizado en ningún sistema energético del mercado a día de hoy.

Adicionalmente, en el grupo del CSIC se van a aplicar nuevas técnicas para desarrollar electro-catalizadores basados en platino con el doble propósito de conseguir partículas catalíticas con una fracción másica de platino alta (60 – 70 % en peso) a la par que muy dispersa sobre la superficie de la partícula base de carbono. Este tipo de catalizador es idóneo para su uso en el electrospray, reduciendo el tiempo de deposición y el espesor de la capa catalítica, lo que facilita la percolación del ionómero y por tanto la conducción protónica de la capa.

Con estas innovaciones lo que se prevé conseguir es una nueva pila de combustible que hemos denominado ULPHE – PEMFC (Ultra Light Platinum High Energy- PEM Fuel Cell) de bajo peso, gran autonomía y larga vida útil, con una gama de potencias amplia, aunque en principio se ha fijado desde los 5W hasta los 3.000W.

Finalmente, una nueva innovación tecnológica está relacionada con otro de los componentes principales del sistema HYCOGEN: el sistema de suministro de hidrógeno para la pila de combustible. Si bien éste podría llevarse a cabo en la forma tradicional, almacenándolo bajo presión o en depósitos criogenizados, para este proyecto y con el fin de lograr una mayor eficiencia a nivel del sistema, teniendo en cuenta los Mercados objetivo del Producto HYCOGEN (aplicaciones portátiles, propulsión de vehículos no tripulados y unidades de potencia auxiliar), se ha apostado también por analizar la viabilidad de integración de otras alternativas que actualmente hay disponibles de generación de hidrógeno in-situ y a demanda, para seleccionar, en combinación o no, la más eficiente de todas ellas e integrarla en cada uno de los prototipos pre-comerciales a desarrollar del sistema HYCOGEN.

Entre las alternativas de la alimentación de hidrógeno a analizar, figurarán los sistemas de generación de hidrógeno bajo demanda e *in situ*, a través de la reacción química de metales, aleaciones metálicas u otros compuestos, en estado

sólido o líquido, con agua. Los metales, aleaciones metálicas u otros compuestos seleccionados serían encapsulados en cartuchos intercambiables, que se conectarían de forma rápida a la pila de combustible ULPHE-PEMFC, facilitándose así la prácticamente instantánea producción de hidrógeno en el momento en que el cartucho fuera alimentado con el agua almacenada en el sistema HYCOGEN. El cartucho podría cambiarse rápidamente por otro de repuesto ya recargado, sin que se produzca así interrupción del servicio, dado que los Sistemas HYCOGEN son sistemas híbridos que incorporan una pequeña batería de Li-ión para absorber los picos de demanda y evitar interrupciones. De este tipo de sistemas existen varias alternativas actualmente en el Mercado, algunas en mayor madurez que otras, y que se pretenden analizar a través de un exhaustivo estudio comparativo a realizar, para cada uno de los tres tipos de prototipos pre-comerciales a desarrollar. La posible integración de este nuevo sistema de alimentación de hidrógeno constituiría una importante innovación tecnológica dado que se trata de un proceso que no ha sido empleado en ningún sistema energético en el Mercado para las aplicaciones objetivo de los productos HYCOGEN.

4. PERSPECTIVAS Y CONCLUSIONES

La creación directa de empleo esperada, tan solo para la realización del Proyecto, es de siete personas: tres Doctores, tres Titulados Superiores y un Técnico de Laboratorio. Cabe destacar que los objetivos "realistas" planteados en el proyecto HYCOGEN, con la consecución de la fabricación de tres prototipos con unas posibilidades de aplicación de gran relevancia, abren unas interesantes perspectivas de mercado. El beneficio no solo radicará en la propia empresa, que requerirá una ampliación en puestos de trabajo, sino todas las relacionadas con ella para el suministro de bienes y servicios.

Actualmente JALVASUB ENGINEERING [3], ha obtenido el sello de PYME INNOVADORA, otorgado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidad Y con validez hasta mayo de 2022.

En paralelo y a consecuencia de la gran potencialidad tanto nacional como internacional de ventas de los Productos HYCOGEN, JALVASUB ENGINEERING está definiendo en conjunto con otros Fondos de Inversión Privados españoles la participación de un socio industrial nacional que pudiera estar interesado en la producción serie, bajo licencia, de los productos HYCOGEN y que facilitara la inversión necesaria para la implantación del Centro de Producción de los Productos HYCOGEN.

Agradecimientos

El proyecto ha sido financiado por el Ministerio Español de Ciencia, Innovación y Universidades y la Agencia Estatal de Investigación (AEI), mediante el proyecto HYCOGEN, referencia RTC-2017-6730-3, cofinanciado por la Unión Europea a través del FEDER (Fondo Europeo de Desarrollo Regional).

Bibliografía

- [1] <https://www.hes.sg/>
- [2] https://protonex.com/wp-content/uploads/2017/02/Protonex_UAV_Presentation_20170126_FINAL.pdf
- [3] <https://jalvasub.com>

Sistemas de compresión de Hidrógeno adecuados a entornos domésticos

J. Ruiz de Pascual, J. Martín, G. Rodado, C. Merino

Centro Nacional del Hidrógeno, Prolongación Fernando el Santo s/n, Puertollano, España

RESUMEN: *En este estudio se realiza una comparativa de las principales tecnologías de compresión de Hidrógeno que existen en la actualidad, haciendo diferenciación entre tecnologías de compresión mecánica y tecnologías de compresión no mecánica, y se describen más detalladamente las tecnologías que más se adecúan al ámbito doméstico, como son la compresión mediante hidruros metálicos y la compresión electroquímica. Además, ha sido implementado un método de selección multicriterio (ELECTRE) para la elección de la mejor opción en el caso concreto de aplicación dentro del proyecto TOGETHER.*

ABSTRACT: *In this study, a comparative among the main hydrogen compression technologies available has been made, underlining the differences between mechanical compression and non-mechanical compression. Then the most suitable technologies for home installation have been described, like the metal hydride compression and the electrochemical compression. In addition to the study, a multicriteria selection method (ELECTRE) has been used to choose the best option for the TOGETHER project.*

Palabras clave: *compresión de Hidrógeno, aplicaciones domésticas, hidruros metálicos, compresión electroquímica, selección multicriterio.*

Keywords: *Hydrogen compression, hydrogen residential applications, metal hydride, electrochemical compression, multicriteria selection.*

1.INTRODUCCIÓN

El desarrollo que han seguido los sistemas de compresión de Hidrógeno no está tan enfocado al ámbito doméstico, y presenta problemas que hacen inviable su uso en esos entornos, como pueden ser la generación de ruido y vibraciones o el tamaño requerido para su correcta instalación.

Debido a estos planteamientos surge la necesidad de realizar un estudio de las diferentes tecnologías de compresión de Hidrógeno actuales y la adecuación de su uso a un entorno como es el doméstico. En este estudio se muestran los principios básicos de funcionamiento, ventajas, desventajas y viabilidad de las diferentes tecnologías que existen actualmente para la compresión del Hidrógeno.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las tecnologías de compresión de hidrógeno se pueden dividir en dos principales grupos según su método de funcionamiento. Estos son la compresión mecánica y la compresión no mecánica.

La compresión mecánica es la compresión que se basa en la conversión de energía mecánica para comprimir el gas, aumentando la presión a través de la reducción del volumen en el que se encuentra. Este tipo de tecnologías de compresión son las más desarrolladas y extendidas. Dentro de este tipo de compresión podemos encontrar, principalmente, los compresores de pistón, los compresores de diafragma y otras tecnologías más novedosas como los compresores lineales o los compresores de pistones líquidos. Actualmente la energía que se emplea en la compresión mecánica del hidrógeno supone alrededor de un tercio de la energía total que se almacena como gas comprimido [1]. Este hecho, agravado en las aplicaciones de baja demanda, incentiva el desarrollo de métodos de compresión alternativos que mejoren la eficiencia y el consumo de energía, desarrollándose de esta manera los métodos de compresión no mecánica. Se basan principalmente en la utilización de reacciones químicas o electroquímicas para aumentar la presión. Entre estos métodos de compresión se encuentra la compresión mediante hidruros metálicos y la compresión electroquímica.

A continuación, se muestra una tabla comparativa de las diferentes tecnologías disponibles y su adecuación a aplicaciones de ámbito doméstico (Tabla 1) según los aspectos más relevantes a tener en cuenta. Estos aspectos son la presión de salida, el caudal, el ruido, el tamaño y la complejidad de uso o mantenimiento.

Tabla 1. Adecuación de las diferentes tecnologías de compresión a los principales requisitos en ámbito doméstico.

	Presión de salida	Caudal	Ruido	Tamaño	Complejidad
Compresión mecánica					
De pistón	+++	+++	+++	++	+
De diafragma	+++	+++	+++	+++	+
Lineales	++	+	++	+	+++
De pistones líquidos	++	+++	++	+++	++
Compresión no mecánica					
Hidruros metálicos	+	+	+	+	+
Electroquímicos	+	+	+	+	+

Entre las características de los sistemas de compresión no mecánicos, las presiones y caudales que alcanzan son significativamente menores, estos compresores no emiten ruido ni vibraciones, y como no constan de partes móviles, los mantenimientos son muy bajos. Además, presentan un tamaño bastante reducido.

2.1. Compresión mediante hidruros metálicos.

Los hidruros metálicos (HM) son aleaciones metálicas capaces de absorber, mediante una reacción química reversible, grandes cantidades de hidrógeno, y han sido ampliamente utilizados en el campo del hidrógeno para su uso como sistemas de almacenamiento, debido a que presentan una gran densidad de hidrógeno por unidad de volumen.

Los sistemas que utilizan hidruros metálicos para su uso como compresores se basan en las propiedades termodinámicas de éstos. Cuando se suministra/desorbe hidrógeno, se produce una reacción endotérmica, mientras que si comprimimos/absorbemos hidrógeno, se produce una reacción exotérmica. Con una fuente de calor elevada se pueden alcanzar presiones de entre 3 y 10 veces la de entrada y eficiencias volumétricas de hasta el 93% [1].

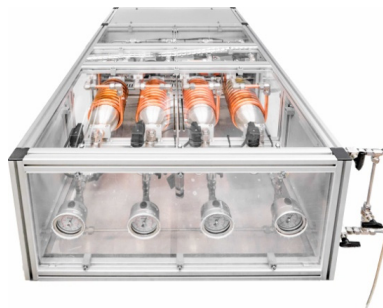


Fig. 1. Compresor de Hidruros Metálicos de 50 g H₂/h desarrollado por GRZ.

Las aleaciones más utilizadas se pueden agrupar en: aleaciones intermetálicas de tipo AB₅ basadas en Níquel, aleaciones intermetálicas de tipo AB₂ basadas en Titanio, aleaciones con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) basadas en Vanadio y aleaciones intermetálicas basadas en TiFe [2, 3].

Los compresores en los que se realiza la compresión mediante un único hidruro metálico se denominan compresores de una etapa; pero debido a la complejidad para encontrar un hidruro capaz de cumplir las características necesarias, se han desarrollado compresores multi-etapas. Estos compresores están formados por varios hidruros metálicos, con propiedades distintas, que por sí solos no cumplirían con los requisitos que se buscan, pero que permiten la concatenación de unos con otros hasta alcanzarlos [2].

También se pueden diferenciar entre funcionamiento discontinuo (sólo se dispone de un almacenamiento de Hidrógeno. Una vez se descargue será necesario volver a cargarlo para que pueda volver a comprimir a alta presión) y funcionamiento continuo (se dispone de varios almacenamientos de Hidrógeno. Cuando uno de los almacenamientos se está descargando, otro de ellos se está cargando, de forma que cuando el primero de ellos se descarga completamente, el que se estaba cargando pasa a descargarse, mientras que el otro pasa a cargarse).

Las principales ventajas que presentan son el aprovechamiento de calor residual para hacer la gestión térmica de los hidruros metálicos, su elevada eficiencia volumétrica [1], su seguridad, y lo compactos que pueden llegar a ser.

Además son silenciosos y sin vibraciones, factores clave para una aplicación doméstica. Al utilizar los hidruros como compresor y no principalmente como almacenamiento, se reduce también el tamaño y peso de todo el conjunto (principal desventaja de los hidruros como almacenamiento, sobre todo para su uso en transporte). No requieren mantenimiento, aunque sí que pueden degradarse después de miles de ciclos de carga/descarga. Entre sus desventajas se encuentra que no se alcanzan presiones y caudales demasiado elevados. También que su eficiencia global es baja ($\sim 10\%$) [1], limitada por la transferencia de calor. Además, es necesario diseñar y realizar una gestión térmica de los hidruros a unas temperaturas muy concretas para garantizar una correcta carga/descarga de los hidruros metálicos.

2.2. Compresores electroquímicos.

La compresión electroquímica es una tecnología de compresión novedosa a la cual se están dedicando grandes esfuerzos de investigación y desarrollo. Se basa en el funcionamiento de una pila de combustible PEM. En un compresor electroquímico no existe oxígeno en el cátodo, por lo que los protones de hidrógeno se recombinan para formar hidrógeno. Aunque su funcionamiento sea similar al de la pila PEM, no se pueden utilizar éstas como compresores electroquímicos ya que tanto las membranas como los materiales no están diseñados para ello. La membrana más utilizada para este tipo de compresores es Nafion 117 [1, 4], aunque se está estudiando el uso de otras de menor coste.



Fig. 2. Compresor electroquímico HCS100, desarrollado por Hyet Hydrogen.

Entre las principales ventajas destacan su elevada eficiencia, sobre todo a bajas presiones, su bajo consumo de energía (entre 2-9 kWh/kg H₂), su seguridad, lo compactos que son, y la ausencia de ruido y vibraciones. Las presiones y caudales máximos están en torno a 1000 bar [5] y 10 kg H₂/día en un solo stack (aunque es modulable, y se pueden realizar compresores multi etapas). Tiene un bajo mantenimiento y no consta de partes o piezas que sufran desgaste. Entre sus desventajas está el que es un método de compresión innovador, no estando ampliamente desarrollado y repercutiendo negativamente en los precios y en la cantidad de fabricantes que lo ofrecen. Además, el precio se incrementa de forma considerable conforme aumentan las prestaciones de éstos, además de reducir a su vez la eficiencia (aunque sigue siendo elevada). También recalcar que es

necesario un balance de planta completo para el correcto funcionamiento del compresor (controladores, alimentación, control de humedad, etc.).

2.3. Método de selección multicriterio.

A la hora de tomar una decisión relativa a la elección de un método de compresión u otro para la aplicación doméstica del proyecto TOGETHER consistente en un punto de recarga de hidrógeno doméstico, se ha decidido utilizar el método de selección multi-criterio ELECTRE. El método ELECTRE (ELimination Et Choix TRaduisant la réalité) permite evaluar las ventajas y desventajas relativas entre las alternativas en cada criterio y jerarquizarlas en un orden de preferencias, de la mejor a la peor. Para ello el método evalúa cada criterio de cada alternativa, comparando si domina o es dominada por el resto de alternativas, y teniendo en cuenta un peso relativo de cada característica, definido previamente por el usuario según su importancia.

Para la realización del método se han tenido en cuenta 16 alternativas (A1, A2,... A16) cuyos datos se corresponden con características de modelos reales, y 4 criterios (C1, C2,... C4) que corresponden a presión de salida, caudal, ruido y precio respectivamente (Tabla 2). Se han asignado unos pesos de **0.2**, **0.1**, **0.25** y **0.45** para cada criterio respectivamente.

Tabla 2. Matriz de datos del método ELECTRE.

Alternativa	Modelo	Tipo	C1	C2	C3	C4
			Presión salida [bar]	Caudal [Kg H2/8h]	Ruido [dB]	Precio [€]
A1	Xergy XL-40 5000	Electroch.	345	2,42	0	€€€€
A2	Xergy XL-4.0 5000	Electroch.	345	0,16	0	€€
A3	Xergy XL-40 500	Electroch.	35	2,42	0	€€€
A4	Xergy XL-0.4 5000	Electroch.	345	0,02	0	€
A5	Xergy XL-4.0 500	Electroch.	35	0,16	0	€€
A6	GRZ 2 HyCo	HM	200	0,013	0	€
A7	GRZ Discont.	HM	50	0,14	0	€€
A8	Hyet 0.15 kg	Electroch.	410	0,05	0	€€€€
A9	GRZ Cont.	HM	50	0,14	0	€€
A10	Xergy XL-0.4 500	Electroch.	35	0,02	0	€
A11	Haskel AG-15	Pistón	155	2,9	80	€
A12	Haskel AG-30	Pistón	310	5,8	80	€
A13	SC GB-75	Pistón	410	12	80	€
A14	HII 5G-TS-14/30	Pistón	240	22	80	€
A15	HII 5G-SS-30	Pistón	200	16	80	€
A16	Hydratron PU-GBS36-L	Pistón	248	6	80	€
		Pesos	0,2	0,1	0,25	0,45

Realizando la normalización como proporción del rango, la matriz normalizada ponderada, la matriz de concordancia, la matriz de dominancia concordante, la matriz de discordancia, la matriz de dominancia discordante y la matriz de dominancia agregada podemos obtener un orden de preferencia de alternativas.

En dicho orden, la alternativa que mejor se ajusta es la Alternativa 4 (Xergy XL-0.4 5000).

4. CONCLUSIONES

En base a las características de las diferentes tecnologías de compresión se deduce que las únicas tecnologías de compresión adecuadas para su utilización en ámbitos domésticos son las tecnologías de compresión no mecánicas como es la compresión mediante hidruros metálicos o la compresión electroquímica. Además, para una aplicación doméstica en concreto, como es un punto de recarga de hidrógeno doméstico para el proyecto TOGETHER; y en base al método de selección multicriterio ELECTRE y a los pesos asignados a cada uno de los criterios, se obtiene que el compresor más adecuado es un compresor electroquímico capaz de alcanzar 345 bar y de suministrar 20 gramos de hidrógeno cada 8 horas.

Agradecimientos

La presente investigación ha sido desarrollada en el marco del proyecto TOGETHER (Trigeneración con G_{Eo}Termia, Hidrogeno y Energías Renovables), con número de referencia RTC-2017-5926-3, financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, la Agencia Estatal de Investigación y el programa operativo de Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) para el período 2014-2020, dentro de la convocatoria Retos-Colaboración 2017.

Bibliografía

- [1] G. Sdanghi et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews 102 (2019) 150-170.
- [2] M. V. Lototskyy et al., International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 5818-5851.
- [3] Sofoklis S. Makridis, en Methane and Hydrogen for Energy Storage, 2016, 1-28.
- [4] S. A. Grigoriev et al., International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), 4148-4155.
- [5] P Bouwman, Fuel Cells Bulletin 2014, 12-16.

Cualificación de electrolizadores alcalinos para su participación en servicios de red: Validación experimental de protocolos

L. Abadía¹, T. Villuendas¹, V. Gil^{1,2}

¹ Fundación para el Desarrollo de las Nuevas Tecnologías del Hidrógeno en Aragón (FHa), PT Walqa, Huesca, España

² Fundación Agencia Aragonesa para la Investigación y el Desarrollo (ARAID), Zaragoza, España

RESUMEN: *El objetivo de este trabajo es la validación de protocolos de ensayo para pre-cualificar electrolizadores alcalinos para su participación en servicios de red. El protocolo de ensayo mostrado en este documento ha sido el protocolo para el servicio de red FCR (Frequency Containment Reserve), puesto a prueba en el banco de ensayos de electrolisis alcalina de Fundación Hidrógeno Aragón (FHa). La estabilidad de la potencia consumida por el balance de planta (BoP) y el stack, y el tiempo de respuesta ante un cambio de consigna han sido los parámetros de estudio. Ensayos de otros protocolos de servicios de red: FRR (Frequency Restoration Reserve) y RR (Replacement Reserve) serán mostrados en Iberconappice 2019.*

ABSTRACT: *The objective of this work is the validation of testing protocols to pre-qualify alkaline and PEM electrolyzers to provide grid services. The testing protocol shown in this document is the FCR (Frequency Containment Reserve) protocol, tested on the alkaline testbench setup at Aragon Hydrogen Foundation (FHa). The power stability of the BoP (Balance of Plant) and stack, together to the time response facing a new signal command have been the parameters under study. Tests of other grid services protocols: FRR (Frequency Restoration Reserve) and RR (Replacement Reserve) will be presented at Iberconappice 2019.*

Palabras clave: *protocolos de testeo, servicios de red, tests armonizados, electrolizador alcalino.*

Keywords: *testing protocols, grid services, harmonization tests, alkaline electrolyser.*

1.INTRODUCCIÓN

En el Acuerdo de Paris, cerca de 200 países mostraron su apoyo para impulsar medidas que permitan mantener el calentamiento del planeta por debajo de 2°C y continuar trabajando para lograr reducirlo a 1,5°C. Sin embargo, alcanzar dicho objetivo solo será posible tras una profunda transición del sistema eléctrico europeo de forma que las emisiones sean prácticamente nulas en 2050 [1]. La incorporación creciente de energías renovables juega un papel muy importante para tal fin, pero requiere esfuerzos y nuevas fórmulas para controlar su interrumpibilidad. En este aspecto, el hidrógeno obtenido de la electrólisis de agua

en electrolizadores PEM (del inglés, Proton Exchange Membrane) y alcalinos puede actuar como una medida de integración por dos motivos. Por un lado, el hidrógeno es un vector energético que permite almacenar energía y desacoplar su generación y consumo; y por el otro, los electrolizadores pueden adaptar su régimen de operación e incrementar o disminuir la potencia consumida, lo que puede utilizarse en el balanceo de la red eléctrica (servicios de red).

Varios países europeos permiten su participación. Sin embargo, no existe un criterio armonizado de los requerimientos técnicos que TSOs y DSOs (Operadores del Sistema eléctrico de Transmisión y Distribución, respectivamente) de diferentes países y regiones europeas establecen para su participación [2], recortando su implantación generalizada.

En este trabajo, se presenta la aplicación experimental de algunos de los protocolos de ensayos desarrollados para pre-cualificar electrolizadores PEM y alcalinos para participar en los servicios de red elaborados en el marco del proyecto europeo QualyGridS (FCHJU Grant Agreement 735485). Las gráficas incluidas muestran los resultados obtenidos durante los ensayos realizados en el banco de ensayos de electrolisis alcalina de la Fundación Hidrógeno Aragón (FHa).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Descripción de la instalación de pruebas

La fundación para el desarrollo de las nuevas tecnologías del hidrógeno Aragón (FHa) es uno de los socios encargados de la realización de los ensayos para validar los protocolos de testeo diseñados. La instalación experimental consiste en un banco de pruebas de electrolisis alcalina, diseñado y construido por FHa, capaz de trabajar en condiciones altamente dinámicas y potencia hasta 25kW. Permite la realización de pruebas a diferentes presiones de operación (hasta 60 bar) y la temperatura y el caudal del electrolito pueden ser reguladas en función del ensayo. (Fig.1).

El sistema está compuesto por un Balance de Planta (BoP), la electrónica de potencia (EoP) compuesta por el rectificador eléctrico, y el sistema de control y comunicación (C&CS) para controlar la operación del equipo y registrar las medidas obtenidas de la instrumentación (temperatura, presión, niveles, pureza de los gases producidos, voltaje e intensidad, entre otros). Las medidas se realizan cada 1 segundo.

El sistema se encuentra automatizado, reduciendo la intervención del operario y permitiendo una operación autónoma sin supervisión estricta. Especialmente relevante para los ensayos considerados bajo este estudio son los consumos de potencia a nivel de stack y del BOP y la pureza de los gases obtenida.

Los ensayos se han realizado con un stack de tecnología alcalina propiedad de IHT Industrie Haute Technologie SA (Suiza).

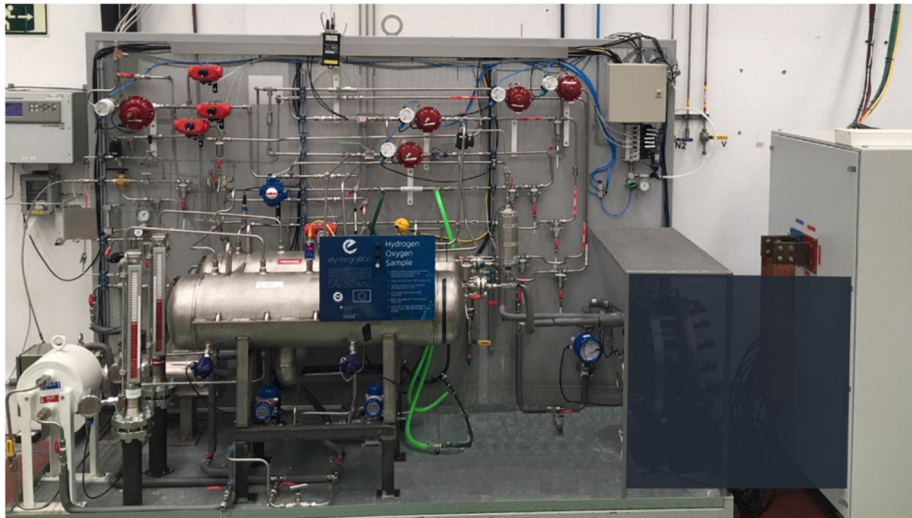


Fig. 1. Banco de ensayos de electrólisis alcalina.

2.1. Metodología

En la Fig. 2. se puede observar el perfil propuesto dentro del proyecto QualyGridS para pre-cualificar un electrolizador de baja temperatura (PEM o alcalino) respecto al servicio de red: FCR (Frequency Containment Reserve). El protocolo considera el aumento y disminución de la potencia consumida por el sistema de forma simétrica partiendo de un estado intermedio donde la potencia consumida se denota como P_{med} . Cada condición es mantenida 15,5 minutos y la orden del cambio se hace mediante una consigna de tipo escalón. Las condiciones consideradas para la validación del protocolo son el tiempo necesario para alcanzar el valor de consigna (t_{full}), el tiempo necesario para alcanzar el valor que representa el 50% del cambio solicitado (t_m), el tiempo transcurrido desde que se da la orden de cambio y su ejecución y la estabilidad de la lectura en los tres niveles de potencia considerados (media P_{med} , alta P_{up} y baja P_{low}). Los valores a cumplir se muestran en la tabla 1.

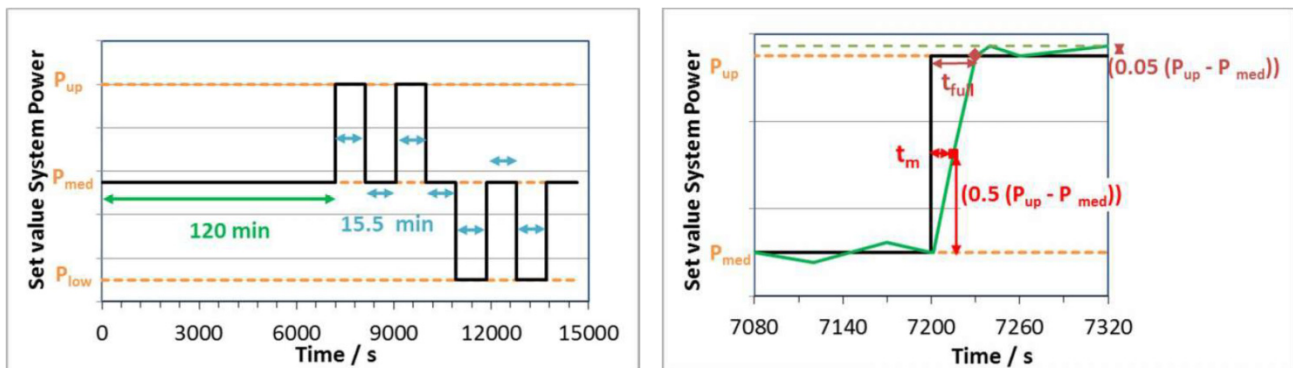


Fig. 2. Protocolo de testeo diseñado para pre-cualificar la participación de un electrolizador en el servicio de red FCR. A la derecha, condiciones de tiempo y estabilidad de la potencia sujetas a valoración.

Tabla 1. Condiciones consideradas para la validación del protocolo FCR

Duración de la rampa		Estabilidad	Tiempo de respuesta inicial
tm	tfull		tinit
≤ 15 segundos	≤ 30 segundos	≤ 5% ($P_{med}-P_{low}$)	≤ 1,5 segundo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presenta el perfil de potencia e intensidad obtenido en el ensayo de validación del protocolo FCR realizado en el banco de pruebas de la Fundación. La presión de operación, temperatura y caudal de electrolito se han mantenido constantes durante la realización del ensayo y su valor se ha seleccionado en base a experiencias previas. El rango de intensidad seleccionado para la presión de operación 25 bar ha sido 33-100% de la intensidad máxima recomendada por el fabricante y ha sido seleccionado de forma que la pureza en la línea de oxígeno sea superior al 98% (presencia de H₂ en O₂ inferior a 2%, expresado en volumen) lo que representa el límite inferior de operación segura considerando la formación de una mezcla explosiva de ambos gases.

En la Fig. 3 (izquierda), se puede observar que el valor de la lectura de intensidad concuerda con el valor de la consigna solicitada y que la potencia consumida por el stack se mantiene estable y dentro de los límites de tolerancia propuestos por el protocolo desde el inicio de cada cambio ejecutado. Sin embargo, la potencia del BoP muestra la actuación del calentador eléctrico utilizado para mantener la temperatura adecuada del electrolito y la bomba de recirculación del sistema de refrigeración. El resto de consumos representan un porcentaje muy pequeño del total.

En la Fig. 3 (derecha), se observa que el cambio en la intensidad y en la potencia del stack se realiza de forma inmediata, requiriendo menos de 5 segundos, y que la potencia se mantiene estable y dentro de los límites de tolerancia establecidos.

A la vista de los resultados preliminares obtenidos hasta la fecha, los parámetros considerados en el protocolo recogen los requerimientos exigidos por TSOs de diferentes países europeos y han caracterizado la respuesta del equipo objeto de los ensayos. Sin embargo, se ha visto que sería posible reducir el tiempo inicial que el equipo está a potencia media, favoreciendo la aplicabilidad del protocolo.

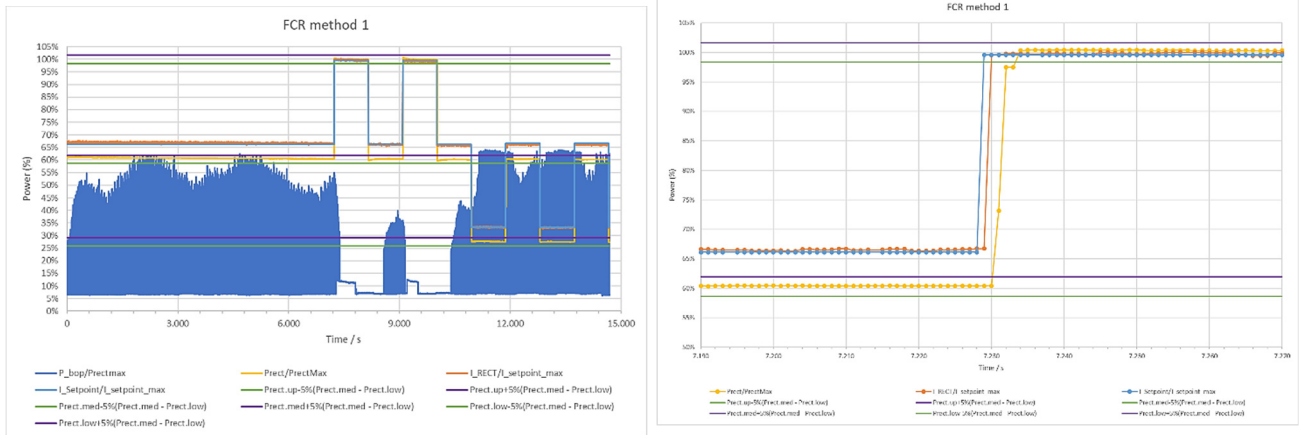


Fig. 3. Perfil de intensidad y potencia obtenidos del ensayo FCR. Izda: Vista general del perfil obtenido. Dcha: Vista en detalle del tiempo de respuesta y estabilidad obtenidos.

4. CONCLUSIONES

El trabajo presentado muestra la aplicación experimental de uno de los protocolos de ensayo desarrollados dentro del proyecto QualyGridS para pre-cualificar electrolizadores de tecnología alcalina y PEM en la participación en servicios de red. El protocolo seleccionado ha sido el protocolo para el servicio de red: FCR (Frequency Containment Reserve). Se han analizado la estabilidad de la lectura de potencia del stack y los tiempos de respuesta ante un cambio de consigna de intensidad. Dichos parámetros recogen los requerimientos exigidos por TSOs de diferentes países europeos y han caracterizado la respuesta del equipo objeto de los ensayos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a IHT Industrie Haute Technologie SA por proveer el stack del banco de ensayos donde se han realizado las pruebas.

Asimismo, agradecen a la Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, por la financiación recibida en el marco del proyecto QualyGridS (acuerdo No 735485). Esta Iniciativa Conjunta recibe el apoyo de la Unión Europea a través del programa de investigación e innovación Horizonte 2020, así como de Hydrogen Europe y N.ERGHY. Este proyecto también recibe apoyo de la Secretaría de Estado para la Formación, Innovación e Investigación de Suiza (SERI) bajo el acuerdo No 17.00009.

Bibliografía

- [1] Hydrogen Roadmap Europe. A sustainable pathway for the European Energy Transition. Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking. 2019.
- [2] Deliverable report "Standardized qualifying tests of electrolysers for grid services: Electrical grid service catalogue for water electrolyser" D1.1 (27.11.2017) Project FCHJU 735485 – QualyGridS
<https://www.qualygrids.eu/>

Diseño para el control de una silla motorizada con una PEMFC

José Luis Serrano, Tomás González Ayuso

Ciemat, Avda. Complutense 40, Ed 36, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Se ha integrado una pila de combustible tipo PEM de 1 kW de potencia en una silla de ruedas dotada de motores eléctricos en cada una de sus ruedas. Se ha disminuido drásticamente la capacidad de las baterías que alimentaban estos motores pasando la función de movimiento a depender principalmente de la pila de combustible. Para el control de la operación de la PEM se ha incluido en el sistema nueva instrumentación que permite conocer el nivel de llenado de combustible y calcula el tiempo de autonomía restante en cada momento.*

ABSTRACT: *A PEMFC of 1 kW power has been integrated into a wheelchair equipped with electric motors on each of its wheels. The capacity of the batteries that powered these engines has been drastically reduced by passing the motion function to depend primarily on the fuel cell. New instrumentation has been included in the system for the control of the operation of the PEM. That modification allows to know the level of fuel filling and calculates the remaining autonomy time at each moment.*

Palabras clave: *Integración, PEMFC, hidrógeno.*

Keywords: *Integration, PEMFC, hydrogen.*

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de las pilas de combustible a diferentes tipos de móviles está extendida desde hace años y son muchas las referencias relacionadas con este tipo de aplicaciones.

En nuestra Unidad de Pilas de Combustible e Integración de Sistemas se ha venido trabajando en la integración de pilas de combustible en diferentes sistemas y, relacionado con el punto anterior, en la integración de PEMFC en una silla de ruedas motorizada y un scooter a baterías [1,2,3]. Con el objetivo de innovar a lo largo del tiempo el trabajo se ha ido centrando en la silla motorizada dejando a un lado la integración en el scooter, aplicación a pequeños vehículos que ya se había visto en trabajos anteriores presentados en CONAPPICE [4].

En una comunicación anterior [5] se ha dado cuenta del trabajo realizado para el diseño del sistema e integración de una pila de combustible tipo PEM como propulsión de una silla de ruedas motorizada. Se presentan a continuación algunos resultados relacionados con esta integración y los avances conseguidos desde entonces en la implementación de nueva instrumentación, control y adquisición de datos de los resultados de operación del sistema.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Una descripción de la mayor parte de los componentes, equipos e instrumentación, que se han empleado para integrar la PEMFC de la casa Horizon y la Silla motorizada Rumba, así como el diseño necesario para llevarla a cabo se han descrito en un trabajo anterior [1].

Las modificaciones realizadas en el prototipo están relacionadas con dos aspectos de su desarrollo, el primero ha sido la reorganización de los componentes en la caja del sistema energético y la inclusión de electrónica para el control de la pila de combustible.

Dentro del primer apartado la principal modificación ha sido el cambio de posición de la pila de combustible. Inicialmente se había pensado colocarla a continuación de la caja pero impedía el movimiento en caso de que un auxiliar tuviera que empujar la silla. Se colocó encima de la caja principal detrás del asiento dejando más espacio libre. En la Fig. 1 se presentan el primer y el último diseño. Se ha mantenido la idea inicial de reconducir el aire que pasa a través de la pila de combustible, que suministrará el oxígeno necesario para la reacción y el aire extra para su refrigeración, a través de las botellas de hidruros para utilizar en lo posible el calor disipado.

En el interior de la caja se han reorganizado los componentes para optimizar los espacios. Una modificación importante fue el cambio del convertidor original proporcionado por el suministrador de la pila de combustible por otro de la marca Zahn que incluía un pesado filtro con la intención de evitar problemas eléctricos entre los generadores y los motores. En la Fig. 2 se puede ver la disposición final de los componentes y los compartimentos de la caja.



Fig. 1. Esquema inicial y modificación introducida.



Fig. 2. Esquema inicial y modificación introducida. A la izquierda, zona eléctrica con convertidor DC/DC, filtro, baterías y caja de control de la PEMFC. En el centro grupo de botellas de hidruros para almacenamiento de 1,2 Nm3 de hidrógeno. A la derecha, acoplamiento final en él se aprecia la separación física de los dos compartimentos anteriores.

En la parte electrónica se ha incorporado un sistema de monitorización y control basado en microcontrolador con la plataforma Arduino, que nos permite, a través de una interfaz táctil, el arranque y parada de la Pila de Combustible, así como la visualización y almacenamiento en una micro SD de las variables eléctricas de la Pila y las baterías y la presión y capacidad de los hidruros metálicos en cada momento de la operación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Relación peso – volumen

Aunque en el diseño inicial se preveía un ahorro de peso de cerca de 2 kg respecto a las baterías originales de la silla, las modificaciones realizadas han conducido a un sistema con un ligero aumento de peso. En un prototipo como el presentado pensamos que es aceptable y son muchos los puntos en los que se puede economizar en el peso del sistema (caja, soporte de botellas, botellas, DC/DC, filtro de corriente, ...) para hacerlo competitivo frente al modelo original. El volumen del conjunto diseñado es superior al original, pero tiene espacios muertos que serán utilizados en el siguiente prototipo en el que se espera disminuir el volumen de las baterías originales. En la tabla siguiente se presenta una comparativa entre los datos de volumen y pesos del sistema original, los conseguidos en este primer prototipo y el objetivo para los próximos.

Tabla 1. Balance de peso y volumen en el prototipo.

Elemento	Modelo original	Prototipo desarrollado	Objetivo
Volumen total (L)	24,7	29,8	22,0
Pesos (Kg)			
Baterías	34,8	2,2	
Caja/s		6,5	
PEMFC		4,5	
Botellas de hidruros		16,8	
DC/DC		2,0	
Filtro		1,8	
Instrumentación		1,5	
Control		0,2	
PESO TOTAL	34,8	35,1	28,0

3.2. Operación

Los datos representativos de la operación, la tensión y la corriente generados tanto por la pila de combustible como por la batería (la intensidad de corriente se considera positiva si es suministrada por la batería y negativa cuando es ésta la utiliza para cargarse) y los datos de presión de hidrógeno, tanto en las botellas de hidruros, como en la alimentación a la PEMFC, se recogen en una micro SD disponible en la plataforma Arduino. En la Fig. 3 se muestra este sistema y el aspecto final de la silla en funcionamiento.



Fig. 3. Izquierda, pantalla de control de la pila de combustible y variables de operación del sistema. Derecha, la silla en funcionamiento con el propulsor de pila de combustible instalado

4. CONCLUSIONES

El objetivo de integrar una pila de combustible en una silla de ruedas motorizada se ha cumplido, obteniéndose el prototipo que se presenta en el trabajo. El objetivo de mejorar la relación peso / volumen no se ha podido cumplir debido a las modificaciones introducidas respecto al diseño inicial, aunque se prevé que sean superadas en siguientes trabajos.

Agradecimientos

Para la realización de este trabajo se ha contado con financiación interna del Ciemat. Otras fuentes de financiación de la Unidad que han permitido la realización de este trabajo han sido los programas ENERCAM y DIVERCEL de la Comunidad de Madrid S009/ENE-1475 y S-0505/ENE-304, y la financiación estatal mediante los proyectos MAT2010-20846, MAT2011-27151, MAT2013-45043-P y RTC-2017-5926-3.

Bibliografía

- [1] Programa DIVERCEL.- Diversificación energética mediante sistemas de generación basados en pilas de combustible. S2009/ENE-1475. 2009-2013.
- [2] T. González-Ayuso, J.L. Serrano, Hibridación de la impulsión de un scooter con una PEMFC. *Jornada Transfiere*, Málaga, 2019.
- [3] https://www.youtube.com/watch?v=npn_BtPxtIw&t=7s
- [4] P. Sánchez, *Libro de Comunicaciones del III Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2008*, 455-458.
- [5] J.L. Serrano, J.L. Ortiz, E. Millán, T. González Ayuso, *Libro de Comunicaciones del Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2017*, 243-246.

Exergetic study of two household heating systems: A boiler and SOFC combined with a heat pump

Rafael d'Amore-Domenech¹, Miguel A. Raso², Emilio Navarro³, Teresa J. Leo¹

¹ Dept. Arquitectura, Construcción y Sistemas Oceánicos y Navales, ETSI Navales, Universidad Politécnica de Madrid, Avenida de la Memoria 4, Madrid 28040, Spain

² Dept. Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Pza. Ciencias 2, Madrid 28040, Spain

³ Dept. Fluidodinámica, ETSI Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid, Pza. Cardenal Cisneros 3, Madrid 28040, Spain

RESUMEN: *En este trabajo se lleva a cabo un estudio exergetico de una caldera de gas natural y de un sistema basado en la combinación de una pila de combustible de óxido sólido con una bomba de calor. El objetivo de ambos sistemas es lograr el mismo efecto: calentar un hogar. Los resultados del estudio favorecen fuertemente la alternativa basada en la pila de combustible y bomba de calor.*

ABSTRACT: In this work, a natural gas boiler is compared with a system based on the combination of a solid oxide fuel cell with a heat pump from an exergetic point of view. The objective of both systems is to achieve the same effect: heating a home. The results of the analysis strongly favor the alternative based on the fuel cell and heat pump.

Palabras clave: *Ahorro de combustible, gas natural, calefacción, pila de combustible, análisis exergetico*

Keywords: *Fuel savings, natural gas, heating, fuel cell, exergy analysis*

1. INTRODUCTION

In the year of 2016 the world consumed 20061369 TJ of natural gas for domestic heating. Such amount equaled 426 Mt of natural gas, that resulted in more than 1171 Mt of CO₂ emitted to the atmosphere. In the global scale, such figure represented more than the 14% of the natural gas used that same year. With these data, it is clear that improving the efficiency of household boilers would imply a substantial contribution towards reducing world emissions. Another possibility would be to use carbon neutral fuels such as wood pellets. However, carbon neutral fuels are not a significant option in the current worldwide energetic panorama, considering data from. In fact, the cleanest fuel with worldwide availability is natural gas.

Currently, the best technology regarding efficiency for domestic heating fed by natural gas is the condensing boiler. Traditionally, boilers have defined their efficiency with respect to the Lower Heating Value (LHV) of the fuel. This was mainly because of the sulfur contained in traditional fuels such as diesel oil, which made it not possible to condense water vapor of exhaust gases due to corrosion

problems. Therefore, in some cases, condensing boilers feature efficiencies that can slightly surpass 100% efficiency on the fuel used when referenced to the LHV of the fuel, but always less than 100% when referred to the Higher Heating Value (HHV) of the fuel.

Alternatively, heat pumps are promising technologies since they have coefficients of performance (*COP*) typically well above 1. Traditionally, domestic sized heat pumps are powered by electricity, but can indirectly run on natural gas, as long as they are coupled to an engine-generator (genset) compatible with such fuel. In this regard, solid oxide fuel cells (SOFC) are very good candidates, since they bear very high electric efficiencies and the waste heat can be easily used for cogeneration thanks to their high operation temperatures. Their waste heat can be directly used for domestic heating or producing hot water. With such system, the overall efficiency on the fuel used for heating could easily surpass 200%. One of the perks of such hypothetical system is that it could be prepared for a hypothetical future hydrogen society, where the SOFC would be fueled with hydrogen instead of natural gas.

In this work, an exergetic comparison between a boiler (non condensing) and a SOFC-heat pump hybrid system is performed. To that end, first a simple model based on blocks is defined. Then, the assumptions made for the study. Next, the explanation of results, followed by their discussion.

2. METHODS

Figs. 1 and 2 show the simplified diagrams of the two heating systems under study. In both systems, a molar flow of natural gas \dot{n}_{NG} is fed to the heating system along with a molar flow of air \dot{n}_{air} . From both systems a molar flow of exhaust gases is sent to the environment \dot{n}_{EG} . The ultimate goal of both systems is to heat a room at 25 °C.

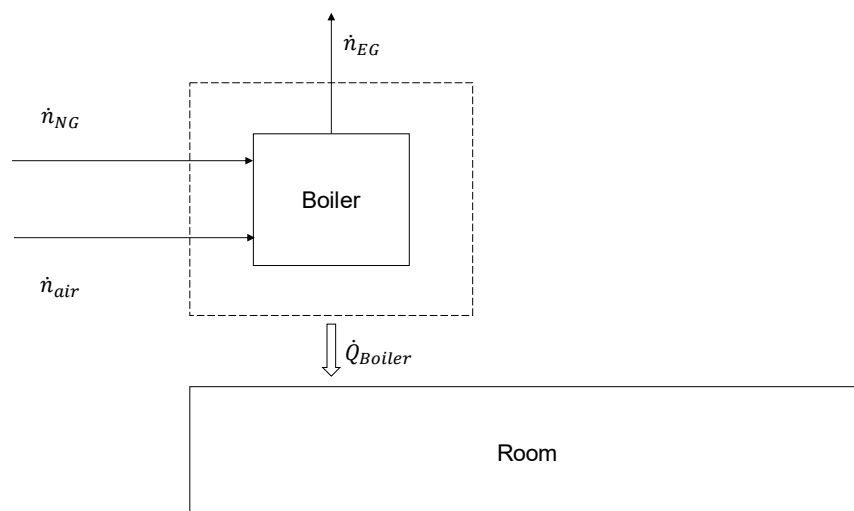


Fig.1. Block diagram of the boiler

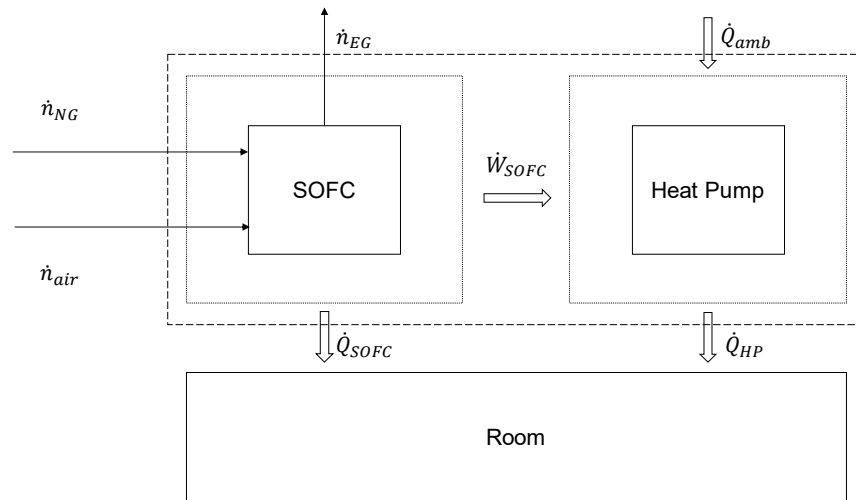


Fig.2. Block diagram of the SOFC Heat Pump hybrid system

The following assumptions have been made for this study:

- All calculations performed in this study are referred to the unit mole of natural gas.
- To reflect typical winter conditions of temperate climates, ambient conditions are assumed to be $T_{amb} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\phi_{amb} = 50\%$ of relative humidity. In addition, pressure is set to $p_{amb} = 100\text{ kPa}$.
- Natural gas is considered pure CH_4 at $T_{amb} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $p_{amb} = 100\text{ kPa}$.
- The volumetric composition of dry air is assumed to be 78.77% N_2 , 21.20% O_2 , and 0.03% CO_2 .
- To ensure that no carbon monoxide is produced, an excess air above 10% must be chosen. In this sense, the excess air in both devices is assumed to be of 20%.
- Chemical reactions assume complete fuel consumption.
- Output temperature of exhaust gases (EG) is $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in both cases.
- The low temperatures achieved in both EG, allow to neglect the dissociation of products, as equilibrium constants are strongly displaced towards the non-dissociated products.
- No pressure drops are considered in both cases.
- Both systems have no height variations.
- Variations of kinetic energies are disregarded.
- All systems operate at steady state conditions.
- Thermodynamic properties of pure gases are calculated using NIST REFPROP[®].
- Thermodynamic properties of gaseous mixtures are calculated assuming the ideal mixture model.
- None of the heat produced either at the boiler or at the SOFC is lost to the environment.
- All of the work produced by the SOFC is sent to the heat pump.
- The SOFC has a thermodynamic efficiency of 0.5.

- Even though at present, most domestic heat pumps have COPs between 4 and 5, to be conservative, in this work the COP of the heat pump is assumed to be 3.
- The room temperature is fixed to 25 °C.
- The state of reference or local dead state is defined by the ambient conditions in this study: T_{amb} , p_{amb} , ϕ_{amb} and $v = 0$ and $z = 0$. The dead state mole fraction and the chemical exergy of air components is defined in Table 1.

Table 1. Environmental reference state composition and the exergy of the compounds in this study ($T_{amb} = 278.15$ K; $p_{amb} = 100$ kPa; $\phi_{amb} = 50\%$).

Species	Dead state mole fraction	Chemical exergy (J/mol)
N ₂	0.784268	562
O ₂	0.211068	3596
CO ₂	0.000302	18734
H ₂ O (g)	0.004363	1604

The stoichiometric reaction of methane with oxygen is the following:



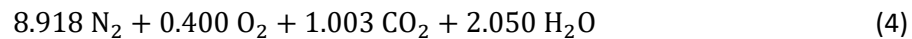
Moist air composition is calculated by calculating the humidity in molar terms:

$$\tilde{\omega} = \frac{n_v}{n_a} = \frac{p_v}{p_{amb} - p_v} = \frac{\phi \cdot p_{sat}(T)}{p_{amb} - \phi \cdot p_{sat}(T)} \quad (2)$$

The assumed molar flow of the reactants that enter both devices, referred to one mole of CH₄ is:



and the assumed molar flow of the products that leave both devices, referred to one mole of CH₄, is:



The exergy flow is defined as:

$$\dot{E} = [\dot{E}^{PH} + \dot{E}^{PT} + \dot{E}^{KN}] + \dot{E}^{CH} = \dot{E}^{TM} + \dot{E}^{CH} \quad (5)$$

where \dot{E}^{PH} is the physical exergy, \dot{E}^{PT} is the potential exergy, \dot{E}^{KN} is the kinetic exergy, \dot{E}^{TM} is the thermomechanical exergy and \dot{E}^{CH} is the chemical exergy. The exergy terms \dot{E}^k will be expressed in their specific molar form e^k in this work. Their relation is the following:

$$\dot{E}^k = e^k \cdot \dot{n} \quad (6)$$

The enthalpy, the entropy and the free Gibbs energy of gaseous mixtures are obtained in compliance with the ideal mixture model, shown in the following expressions:

$$h_m(T, p) = \sum x_j \cdot h_j(T, p) \quad (7)$$

$$s_m(T, p) = \sum x_j \cdot (s_j(T, p) - R \cdot \ln(x_j)) \quad (8)$$

$$g_m(T, p) = \sum x_j \cdot (\mu_j(T, p) + RT \cdot \ln(x_j)) \quad (9)$$

The specific enthalpy of all components is obtained with the following equation:

$$h_j(T, p) = \Delta h_{f_j}^o(T^o) + (h_j(T, p) - h_j^o(T^o, p^o)) \quad (10)$$

where $\Delta h_{f_j}^o(T^o)$ is the formation enthalpy at $T^o = 25^\circ\text{C}$ and standard pressure. The entropy is obtained with the next expression:

$$s_j(T, p) = s_j^o(T^o) + (s_j(T, p) - s_j^o(T^o, p^o)) \quad (11)$$

The chemical exergy of a hydrocarbon fuel C_aH_b is defined according to the following expression [12, 13]:

$$\begin{aligned} e^{CH}_{\text{C}_a\text{H}_b}(T_{amb}, p_{amb}) &= \mu_{\text{C}_a\text{H}_b}^o(T_{amb}) + \left(a + \frac{b}{4}\right) [\mu_{\text{O}_2}(T_{amb}, p_{\text{O}_2}) + e_{\text{O}_2}^{CH}(T_{amb}, p_{\text{O}_2})] \\ &- a[\mu_{\text{CO}_2}(T_{amb}, p_{\text{CO}_2}) + e_{\text{CO}_2}^{CH}(T_{amb}, p_{\text{CO}_2})] \\ &- \frac{b}{2} [\mu_{\text{H}_2\text{O}}(T_{amb}, p_{\text{H}_2\text{O}}) + e_{\text{H}_2\text{O}}^{CH}(T_{amb}, p_{\text{H}_2\text{O}})] \end{aligned} \quad (12)$$

where the partial pressures correspond to those of air at ambient conditions and μ stands for the chemical potential. Therefore, the specific chemical exergy of CH_4 at ambient conditions is calculated according to the next equation:

$$\begin{aligned} e^{CH}_{\text{CH}_4}(T_{amb}, p^o) &= [\mu_{\text{CH}_4}^o(T_{amb}) + 2\mu_{\text{O}_2}(T_{amb}, p_{\text{O}_2}) - \mu_{\text{CO}_2}(T_{amb}, p_{\text{CO}_2}) \\ &- 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}(T_{amb}, p_{\text{H}_2\text{O}})] \\ &+ \{2e_{\text{O}_2}^{CH}(T_{amb}, p_{\text{O}_2}) - e_{\text{CO}_2}^{CH}(T_{amb}, p_{\text{CO}_2}) - 2e_{\text{H}_2\text{O}}^{CH}(T_{amb}, p_{\text{H}_2\text{O}})\} \end{aligned} \quad (13)$$

the chemical activity for each component is calculated according to the expression below:

$$\mu_j(T, p) = \Delta g_{f_j}^o(T^o) + [h_j(T, p) - h_j^o(T^o) - (T \cdot s_j(T, p) - T^o \cdot s_j^o(T^o))] \quad (14)$$

The thermodynamic efficiency of the SOFC can be defined as:

$$\eta_{SOFC} = \left| \frac{\dot{W}_{SOFC}}{\dot{W}_{SOFC} + \dot{Q}_{SOFC}} \right| \quad (15)$$

where $\dot{W}_{SOFC} + \dot{Q}_{SOFC}$ are obtained from the energy balance at the SOFC:

$$\dot{W}_{SOFC} + \dot{Q}_{SOFC} = \left. \frac{dEn}{dt} \right|_{CV} + \Sigma \dot{H}_{te} - \Sigma \dot{H}_{ti} \quad (16)$$

where the subscripts e and i stand for exist and inlet, respectively. Therefore, $(\dot{W}_{SOFC} + \dot{Q}_{SOFC})$ and \dot{Q}_{SOFC} can be obtained using the thermodynamic efficiency as defined in Eq. (15). In Eq. (16), \dot{H}_{tj} is defined as follows:

$$\dot{H}_{tj} = \dot{n}_j \cdot \left(h + \frac{w^2}{2} + g \cdot z \right)_j \quad (17)$$

since all systems operate at steady state conditions, all flows are at constant height, and kinetic terms are neglected, Eq. (16) can be rewritten as:

$$\dot{W}_{SOFC} + \dot{Q}_{SOFC} = \dot{n}_{EG} \cdot h_{EG} - \dot{n}_{air} \cdot h_{air} - \dot{n}_{NG} \cdot h_{NG} \quad (18)$$

the exergy balance is defined by the following expression:

$$\sum (e_e \cdot \dot{n}_e) - \sum (e_i \cdot \dot{n}_i) - \dot{W}_{useful,real} - \sum \dot{Q}_j \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_j} \right) + \dot{i} = 0 \quad (19)$$

Therefore, the exergy balance for the boiler can be written as:

$$(e_{EG} \cdot \dot{n}_{EG}) - (e_{air} \cdot \dot{n}_{air} + e_{NG} \cdot \dot{n}_{NG}) - \dot{Q}_{Boiler} \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{room}} \right) + \dot{i} = 0 \quad (20)$$

and the exergy balance for the SOFC-HP can be simplified to the next expression:

$$(e_{EG} \cdot \dot{n}_{EG}) - (e_{air} \cdot \dot{n}_{air} + e_{NG} \cdot \dot{n}_{NG}) - \left[\dot{Q}_{SOFC} \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{room}} \right) + \dot{Q}_{HP} \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{room}} \right) \right] + \dot{i} = 0 \quad (21)$$

where the irreversibility \dot{i} or the rate of exergy destruction is defined as $\dot{i} = T_{amb} \cdot \dot{\sigma}_t$, being $\dot{\sigma}_t$ the generated entropy. The exergy efficiency is calculated as:

$$\varepsilon = \left| \frac{\dot{E}_{obt}}{\dot{E}_{supp}} \right| \quad (22)$$

The obtained and supplied exergies, \dot{E}_{obt} and \dot{E}_{supp} , respectively, are evaluated with the following expressions:

$$\dot{E}_{obt} = \sum \dot{Q}_{room} \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{room}} \right) \quad (23)$$

$$\dot{E}_{supp} = (e_{NG} \cdot \dot{n}_{NG}) + (e_{air} \cdot \dot{n}_{air}) \quad (24)$$

3. RESULTS & DISCUSSION

Table 2 shows the results of the exergy balance for both systems, the boiler and the SOFC-HP, shown in Figs. 1 and 2, respectively. In this table, it can be seen that the sums of the exergy currents at inlets and outlets are coincident between both systems. This is because of the common conditions fixed for both of them. In contrast, it can be noted that the distribution of the exergies varies. It can be seen that $\dot{W}_{useful,real}$ is also 0 for the SOFC-HP system. This is because all the produced electrical work of the SOFC is introduced into the Heat Pump, hence the net work produced by the whole SOFC-HP system is 0.

Table 2. Exergy balance of the Boiler and the SOFC-HP systems, shown in Figs. 1 and 2, respectively.

	$\Sigma e_e \cdot \dot{n}_e$ (J)	$\Sigma e_i \cdot \dot{n}_i$ (J)	$\dot{W}_{useful,real}$ (J)	\dot{Q}_{Boiler} or \dot{Q}_{SOFC} (J)	\dot{Q}_{HP} (J)	\dot{I} (J)
Boiler	27767	808500	0	-693790	-	733431
SOFC-HP	27767	808500	0	-346895	-1040685	686891

Table 3 shows the exergy efficiencies and the heating indices HI of the boiler and the SOFC-HP, shown in Figs. 1 and 2, respectively. Heating indices are dimensionless parameters that are used in multiple manners, thus are often defined differently, to make more intuitive comparisons regarding heating or heat generation [14, 15]. In this work, the HI is a dimensionless parameter that represents how much heat is delivered to the room with the same amount of fuel used. In this work, HI is set to 1 for the boiler, therefore, it is defined as follows:

$$HI_j = \left| \frac{\Sigma \dot{Q}_{useful_j}}{\Sigma \dot{Q}_{useful_{ref}}} \right| = \left| \frac{\Sigma \dot{Q}_{room_j}}{\Sigma \dot{Q}_{room_{boiler}}} \right| = \left| \frac{\Sigma \dot{Q}_{room_j}}{\dot{Q}_{Boiler}} \right| \quad (25)$$

With the results of the analysis, it can be seen that ε are low for both systems, which could be expected due to the low temperature of the room, which affects \dot{E}_{obt} and thus, ε . In any case, it can be checked that the proposed SOFC-HP system implies less fuel consumption, since to produce the same heat, according to the HI , 50% less fuel is needed for such system in comparison with the boiler.

Table 3. Exergy efficiencies ε and heating indices HI of the Boiler and the SOFC-HP systems, shown in Figs. 1 and 2, respectively.

	ε	HI
Boiler	0.0576	1
SOFC-HP	0.11521	2.00

A sensitivity analysis shown in Fig. 3 brings to light the relative variation of base ε of the SOFC-HP system after varying η_{SOFC} and COP base values $\pm 20\%$. There, it can be seen that an uncertainty on those parameters has a dampened effect on the resulting ε , with a $\pm 15\%$ for the COP and $\pm 10\%$ for the η_{SOFC} .

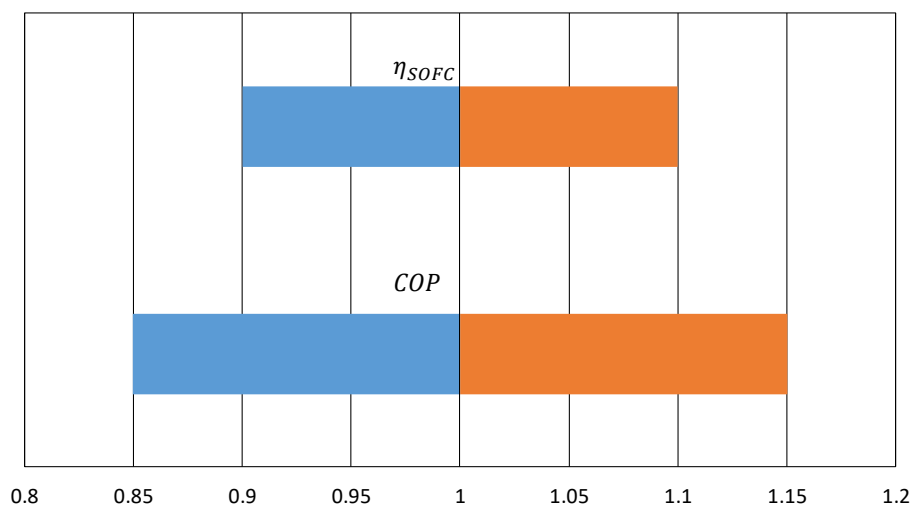


Fig. 3. Sensitivity analysis on the resulting ε after modifying $\pm 20\%$ the base values of η_{SOFC} and COP .

One of the most representative cities of Spain in terms of population regarding temperate climates, is Madrid. There, the average annual heating needs for an average apartment is 5072 kWh [16] and with the conventional boiler of this study, about 422 kg of natural gas would be needed each year to heat such apartment, which in turn would produce 1160 kg of CO_2 . With the proposed SOFC-HP system, about 211 kg of natural gas would be needed, and would deliver 580 kg of CO_2 . The SOFC-HP system would imply 580 kg less of yearly emitted CO_2 for the average household. With the current natural gas price, such fuel cut would imply 127 € of annual average savings per apartment in the capital of Spain.

The current market price of a single household boiler of about 30 kW is estimated around 2800 €, subject to the brand and the region. To assess the market value of the SOFC from the SOFC-HP system is difficult, since most SOFC manufacturers [17-19] do not provide enough economic information to do an accurate estimation. Keeping in mind that the results are likely to be inaccurate, the price of a combined SOFC-HP of equivalent heating power was estimated to be around 85000 €. From that amount, the heat pump would account for 7200 €, the rest would correspond to the SOFC. Considering that the lifetime of both heating systems is about 10 years, there is no possibility that the SOFC-HP system would

pay back in that period. Therefore, in the short term, the SOFC-HP does not make sense from a market perspective.

The space both heating systems occupy, and their weight is also important to compare. The boiler is estimated to occupy 0.15 m³ whereas the equivalent SOFC-HP system about 2.4 m³, that is, 16 times more space. Regarding weight, the boiler is estimated to weigh around 55 kg, whereas the SOFC-HP system would be around 18 times more massive, about 1000 kg.

Overall, the findings of this work are positive, since more fuel efficiency can easily be gained with this type of systems, although, more research effort is needed to pursue cost reduction, so that SOFC-HP systems become economically attractive.

4. CONCLUSIONS

An exergetic comparison of two heating systems has been performed. The systems in questions are a conventional boiler, used for domestic heating, and a novel concept based on the combination of a Solid Oxide Fuel Cell and a Heat Pump (SOFC-HP). The results of the study reveal that the SOFC-HP system is about 2 times more efficient than the boiler. Such result implies fuel savings of 50% for the SOFC-HP system when compared to the conventional boiler, resulting in about 127 € of annual savings for the average apartment of the capital of Spain. However, their current estimated investment costs are around 85000 € and 2800 € for the SOFC-HP and the boiler, respectively. This restrains their application without State Aid at present.

To conclude, the findings of this work should encourage SOFC manufacturers and researchers to seek cost reduction, so that SOFC-HP systems become cost-effective, which at present are not. Regardless of the economic estimations, the SOFC-HP concept is promising since it can achieve fuel savings and significantly reduce emissions.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and European Regional Development Funds through the Research Project ENE2017-86711-C3-2-R (DECARBOPIME). This work has been partially funded as well by Cátedra Empresa Soermar-Universidad Politécnica de Madrid through the Multiannual plan of doctoral grants.

References

- [1] I. E. Agency, Ed. World Energy Statistics 2018. 2018, p. 860.
- [2] B. Kanieski Da Silva, R. Abt, and F. W. Cabbage, "Pulpwood Market Dynamics: The Effects Of Wood Pellet Production," 2018.
- [3] K. Wang, Y. Zhang, G. Sekelj, and P. K. Hopke, "Economic analysis of a field monitored residential wood pellet boiler heating system in New York State," *Renewable Energy*, vol. 133, pp. 500-511, 2019/04/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.026>.
- [4] Q. Song, Z. Wang, J. Li, H. Duan, D. Yu, and G. Liu, "Comparative life cycle GHG emissions from local electricity generation using heavy oil, natural gas, and MSW incineration in Macau," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 2450-2459, 2018/01/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.051>.
- [5] H. Satyavada and S. Baldi, "Monitoring energy efficiency of condensing boilers via hybrid first-principle modelling and estimation," *Energy*, vol. 142, pp. 121-129, 2018/01/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.124>.
- [6] A. Green, "HHV vs LHV - GCV vs NCV," vol. 2019, ed. <https://adgfefficiency.com/energy-basics-hhv-versus-lhv/>, 2016.
- [7] J.-C. Hadorn, *Solar and heat pump systems for residential buildings*. Berlin, Germany : Wilhelm Ernst & Sohn, 2015.
- [8] E. Bellos, C. Tzivanidis, K. Moschos, and K. A. Antonopoulos, "Energetic and financial evaluation of solar assisted heat pump space heating systems," *Energy Conversion and Management*, vol. 120, pp. 306-319, 2016/07/15/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.004>.
- [9] D. Stolten, R. C. Samsun, and N. Garland, *Fuel cells: data, facts, and figures*. John Wiley & Sons, 2016.
- [10] V. I. Kouprianov and V. Tanetsakunvatana, "Optimization of excess air for the improvement of environmental performance of a 150 MW boiler fired with Thai lignite," *Applied Energy*, vol. 74, no. 3, pp. 445-453, 2003/03/01/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(02\)00199-X](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(02)00199-X).
- [11] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden. NIST Standard ReferenceDatabase 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties - REFPROP. 9.0, doi: citeulike-article-id:11896451.
- [12] A. Bejan, G. Tsatsaronis, and M. Moran, *Thermal design and optimization*. New York [etc.]: Jhon Wiley, 1996, pp. XV, 541 p.
- [13] I. Dincer and M. A. Rosen, "Chapter 3 - Chemical Exergy," in *Exergy (Second Edition)*, I. Dincer and M. A. Rosen Eds.: Elsevier, 2013, pp. 31-49.

- [14] S. Werner, "The new European heating index," in 10th International Symposium on District Heating and Cooling, Hannover, Germany, 3-5 september 2006, p. 11. [Online]. Available: http://lsta.it/files/events/14_werner.pdf
- [15] M. Fedrizzi, T. J. Fuller-Rowell, and M. V. Codrescu, "Global Joule heating index derived from thermospheric density physics-based modeling and observations," *Space Weather*, vol. 10, no. 3, 2012.
- [16] EAV-UPC, "Estudio de la distribución del consumo energético residencial para calefacción en España," https://www.fomento.gob.es/recursos_mfom/201804_estudio_distribucion_consumo_energetico_res.pdf, 2017, vol. 1. Accessed: 9 June 2019. [Online]. Available: https://www.fomento.gob.es/recursos_mfom/201804_estudio_distribucion_consumo_energetico_res.pdf
- [17] "BlueGEN Fuel Cell - SOLIDpower." <https://www.solidpower.com/en/bluegen/> (accessed 9 June, 2019).
- [18] Redox Power Systems. "Redox Cube." <http://www.redoxenergy.com/products> (accessed 9 June 2019, 2016).
- [19] Sunfire. Sunfire-HyLink e-Brochure, 2019. [Online]. Available: https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Produkte_Technologie/factsheets/Sunfire-HyLink_FactSheet.pdf. Accessed: 9 June 2019.

Estudio de la disposición a pagar adicional de los conductores españoles por la adquisición de vehículos de emisiones cero

Abel Rosales¹, Ana F. Carazo¹, Raúl Brey¹, J.J. Brey²

¹Departamento de Economía, Métodos Cuantitativos e Historia Económica, Universidad Pablo de Olavide, de Sevilla, 41013 Sevilla; ESPAÑA

²Departamento de Ingeniería; Universidad Loyola Andalucía; Campus Palmas Altas, C/ Energía Solar 1; 41014 Sevilla; ESPAÑA

RESUMEN: *En este trabajo se muestran los resultados de una encuesta realizada en España en el año 2017 a 1474 conductores, con el propósito de estudiar su disposición a comprar vehículos de emisiones cero (VEC). Las respuestas sobre la disposición a pagar fueron analizadas mediante modelos de mezclas finitas con el objeto de identificar los diferentes perfiles subyacentes en la muestra.*

Los resultados muestran la existencia clara de diferentes subpoblaciones con diferentes perfiles y disposición a pagar. Los dos grupos con disposición a pagar más elevada (alrededor de 5.000 y 8.300 euros) y que representan alrededor de un 15% y un 18% respectivamente, se caracterizan por poseer un mayor conocimiento sobre los VEC. Este resultado justifica aún más la necesidad de realizar campañas de información entre la población sobre las ventajas y características de los VEC frente a los vehículos convencionales.

ABSTRACT: *This paper shows the results of a survey of drivers (n = 1474) conducted in Spain in 2017 for the purpose of studying their willingness to purchase zero emission vehicles (ZEV). The willingness to pay responses were analyzed using finite mixture models to identify the different underlying profiles in the sample.*

The results obtained show the existence of different subpopulations with different profiles and willingness to pay. The two groups with the highest willingness to pay (around 5,000 and 8,300 dollars), representing 15% and 18% respectively of the sample, are characterized by a higher level of knowledge related to ZEV. This result justifies the importance of public education campaigns regarding the characteristics and advantages of ZEV as compared to conventional vehicles.

Palabras clave: *vehículos de emisiones cero, disposición a pagar, modelos de mezclas finitas.*

Keywords: *zero emission vehicles, willingness to pay, finite mixture models.*

1.INTRODUCCIÓN

El modelo energético predominante en el sector transporte basado en combustibles fósiles presenta graves problemas, como la excesiva emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes, y la dependencia energética

que genera respecto de otras regiones. Ello ha llevado a diferentes países a su sustitución por modelos energéticos alternativos más sostenibles.

De entre estas alternativas, solamente dos de ellas, la electricidad y el hidrógeno, llegan a presentar emisiones contaminantes nulas. Además, permiten la posibilidad de producción local del combustible, evitando así la dependencia de otras regiones. Los vehículos que emplean estos combustibles son denominados Vehículos de Emisiones Cero (VEC).

Varios países, regiones y ciudades han expresado su intención de apostar firmemente por esta alternativa más ambiciosa, impulsando la generalización de estos vehículos. En algunos países los VEC alcanzan ya incluso considerables tasas de penetración, no siendo así en el caso de España [1]. Sin embargo, en España destaca por su ambición y su reciente aparición el borrador del Anteproyecto de Ley de Cambio Climático y Transición. En la versión de la que disponemos (noviembre de 2018), el artículo 15 de dicho borrador, en su apartado 2, dice: "A partir del año 2040 no se permitirá la matriculación y venta en España de turismos y vehículos comerciales ligeros con emisiones directas de dióxido de carbono, excluidos los matriculados como vehículos históricos, siempre que se destinen a usos no comerciales". La importancia de este borrador no radica tanto en las fechas sino en que centra los esfuerzos en los VEC.

Ello lleva a la necesidad de identificar estrategias para promover la transición hacia VEC en España. Los VEC son ya una realidad en muchos países, existiendo diversos modelos que ya se producen en masa (por ejemplo, Renault ZOE, Nissan LEAF, Hyundai ix35 Fuel Cell, Honda FCX Clarity, o Toyota FCV Mirai). Es por ello que resulta necesario para el caso de España estudiar este tema desde la perspectiva del consumidor.

Este trabajo se centra en uno de las principales barreras que encuentran los consumidores españoles para la adquisición de este tipo de vehículos: su mayor precio en comparación con los vehículos convencionales. El objetivo de este trabajo es analizar cómo este obstáculo afecta a los consumidores en sus decisiones de compra de vehículos para, de esta forma, diseñar políticas de impulso de los VEC más eficientes en España.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Este estudio de las preferencias de los consumidores se basa en una encuesta realizada en España en el año 2017 a 1474 conductores, con el propósito de estudiar su disposición a comprar vehículos de emisiones cero (VEC). El muestreo se realizó de manera estratificada atendiendo al sexo y edad. La muestra se obtuvo de cinco ciudades españolas consideradas idóneas [2] para el inicio del despliegue de este tipo de vehículos: Madrid, Barcelona, Valencia, Sevilla y Zaragoza. El reparto de la muestra entre las ciudades se realizó asegurando un mínimo tamaño muestral en cada ciudad y, a partir de ahí, proporcionalmente a la población de cada ciudad.

El cuestionario se centraba en el vehículo que el conductor conducía habitualmente y en su próxima decisión de compra para sustituirlo. En concreto,

el cuestionario incluía 23 preguntas sobre las características del vehículo habitual y los desplazamientos que se realizaban con él, nivel de concienciación del encuestado sobre los problemas derivados del empleo de vehículos con combustibles convencionales, su nivel de conocimientos sobre los VEC, y su disposición a adquirir este tipo de vehículos y a pagar una cantidad extra para su adquisición. También incluía varias preguntas socio-económicas.

En relación al estudio de la disposición a pagar, primero se identificó a aquellos individuos que no estaban dispuestos a considerar los VEC en su próxima compra para sustituir su vehículo habitual, ni aunque tuvieran la mismas características y precios que los convencionales. Los individuos que respondían negativamente a esta pregunta (76 individuos) fueron eliminados del análisis al considerar que se trataba de individuos que estaban fuera del mercado potencial de los VEC, ya que ni siquiera en un escenario en el que el VEC se presentaba como una alternativa dominante frente a los vehículos convencionales (mismas características además de sus ventajas medioambientales y energéticas) estaban dispuestos a considerarlos. La principal justificación para no considerar los VEC fue la falta de confianza en esa tecnología.

Posteriormente, se preguntó al encuestado si estaría dispuesto a pagar un extra con respecto a los vehículos convencionales para adquirir VEC y, en caso de responder afirmativamente, se le preguntaba a continuación por la cantidad. Se optó por un formato abierto puesto que se trata de una decisión (compra de un vehículo) con el cual el individuo se encuentra ampliamente familiarizado.

De esta forma, al plantear el caso de un VEC con las mismas características y prestaciones que los convencionales, obtenemos la disposición a pagar extra de los conductores por las ventajas medioambientales y energéticas derivadas del empleo de los VEC. Esta cantidad monetaria es muy útil en la medida en que proporciona una referencia máxima (en caso de que tuvieran iguales características a los convencionales) de la cantidad adicional que los españoles están dispuestos a pagar por estos vehículos. Las respuestas negativas fueron interpretadas como auténticas preferencias con una disposición a pagar de cero porque se trataba de individuos que anteriormente no habían manifestado que no estarían dispuestos a adquirir los VEC en caso de tener las mismas características y precio que los convencionales.

La Figura 1 recoge la distribución de las respuestas de disposición a pagar. Solamente 15 individuos escogieron la opción no sabe/ no contesta. No se encontraron diferencias significativas entre las submuestras, por lo que dichos individuos fueron eliminados del análisis.

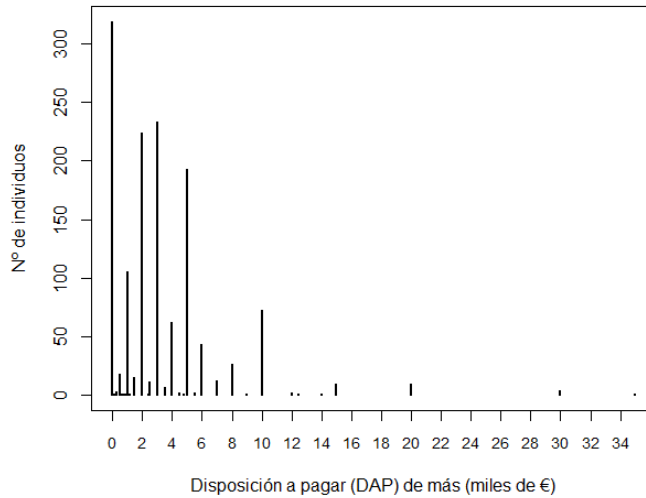


Fig. 1. Número de individuos por cada valor de la disposición a pagar (DAP) de más.

La Figura 1 muestra que los valores de disposición a pagar están altamente discretizados y también la existencia de una tendencia de las disposiciones a pagar declaradas a concentrarse en torno a ciertos valores. Por todo ello resulta difícil de modelizar esta disposición a pagar mediante modelo lineales o linealizables (censurados o no) como frecuentemente suele realizarse para analizar las respuestas a las preguntas de disposición a pagar en formato abierto.

En consecuencia, en este trabajo se ha optado por modelizar la distribución de la disposición a pagar mediante una distribución de mixtura finita de P componentes [3]. Estas distribuciones permiten considerar la heterogeneidad existente en la población en términos de disposición a pagar al reconocer que los valores declarados provienen de una mezcla aditiva de valores extraídos de P subpoblaciones en proporciones $\pi_g, g = 1, \dots, P$. Estas proporciones representan la probabilidad de que los valores de disposición a pagar pertenezcan a cada una de las diferentes subpoblaciones existentes en la población, por lo que están sujetas a las siguientes restricciones:

$$\sum_{g=1}^P \pi_g = 1, \quad \pi_g > 0, \quad g = 1, \dots, P.$$

La probabilidad de pertenencia de un individuo i a cada subpoblación g puede hacerse dependiente de un vector de parámetros β_g y de un vector de características asociadas al individuo z_i , es decir, $\pi_g(z_i, \beta_g)$.

La distribución de la disposición a pagar en cada subpoblación g viene representada mediante una función de densidad $f_g(dap|x_i, \alpha_g)$, dependiente de un vector de parámetros α_g y de un vector de características del individuo x_i .

La distribución de mixtura resultante se escribe entonces como:

$$f(dap_i) = \sum_{g=1}^P \pi_g(z_i, \beta_g) f_g(dap|x_i, \alpha_g)$$

En este trabajo las probabilidades de pertenencia se representan mediante un modelo logit multinomial y las distribuciones de cada subpoblación g mediante distribuciones normales de media μ_g y desviación estándar σ_g , de forma que $\alpha_g = \{\mu_g, \sigma_g\}$.

Para representar la subpoblación correspondiente a aquellos individuos que declaran una disposición a pagar de 0, se restringen los valores de μ_g y σ_g de forma que $\mu_g = \sigma_g = 0$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para una distribución de mixtura de 4 componentes aparecen reflejados en la Tabla 1. Estos resultados fueron obtenidos mediante el programa Latent Gold 4.5. La tabla muestra los valores de μ_g y σ_g en miles de euros para cada subpoblación, así como las probabilidades de pertenencia para cada subpoblación y los parámetros β_g del modelo logístico multinomial que definen las probabilidades de mixtura. Las variables z_i empleadas para definir las probabilidades de mixtura son: *ConVEC* (el individuo es capaz de especificar algún modelo VEC), *Género* (1, femenino), *Univ* (el nivel máximo de estudios es universitario), *Ingr* (los ingresos mensuales son mayores que 4000€), *UsoAuto* (el uso diario del vehículo habitual es mayor a 1 hora), *Pens* (el individuo es pensionista en la actualidad) y *NCoch* (el número de automóviles en el hogar es mayor o igual a 2).

Tabla 1. Resultados para distribuciones de mixtura de 4 componentes (referencia: Clase 1).

nº	Clase 1	Clase 2	Clase 3	Clase 4
μ_g	0	2,3742	4,9991	8,3552
σ_g	0,1175	0,921	0,1425	4,7387
π_g	0,21	0,4631	0,1472	0,1796
Cons.	-	0,7647***	-0,7411**	-0,3960
ConVEV	-	0,2059	0,6002**	0,7606**
Género	-	0,3943*	-0,0047	-0,5982*
Univ	-	0,0786	0,4225.	0,2567
Ingr	-	-0,0995	0,3905	0,7814**
UsoAuto	-	-0,4591**	-0,3488	-0,3971.
Pens	-	-0,3255	-0,0722	-0,3307
NCoch	-	-0,1503	-0,2086	-0,3106

Significatividad: '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1

Estos resultados muestran la existencia clara de diferentes subpoblaciones con diferentes perfiles y disposición a pagar. Tomando como referencia aquellos individuos que no están dispuestos a pagar, se observa un primer grupo que aglutina a un 46% de la población con una disposición adicional a pagar baja

(alrededor de 2.400€) caracterizados por un uso diario del coche muy reducido. Los dos grupos con disposición a pagar más elevada (alrededor de 5.000 y 8.300 euros) y que representan alrededor de un 15% y un 18% respectivamente, se caracterizan por poseer un mayor conocimiento sobre los VEC. El caso del grupo con mayor disposición a pagar adicional se caracteriza además por tener unos ingresos mayores en comparación con el grupo de referencia.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo muestra la heterogeneidad existente en la población de conductores españoles al preguntárseles por su disposición a pagar adicional por un VEC frente a un vehículo convencional de similares características. La mayoría de la población está dispuesta a pagar unas cantidades nulas (21%) o muy pequeñas (46%). Los ingresos y el nivel de conocimiento que los individuos poseen sobre los VEC parecen ser variables claves a la hora de declarar disposiciones a pagar más elevadas. Este resultado justifica aún más la necesidad de realizar campañas de información entre la población sobre las ventajas y características de los VEC frente a los vehículos convencionales.

Agradecimientos

Este trabajo se ha sido financiado por FEDER/ Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades-Agencia Estatal de Investigación dentro del proyecto "Sostenibilidad energética y medioambiental en el transporte en España (II): evaluación de estrategias para el fomento de los vehículos de emisiones cero" (ECO2017-89452-R).

Bibliografía

- [1] European Alternative Fuels Observatory (2018), accesible en: <https://www.eafo.eu/>
- [2] J. J. Brey, R. Brey, I. Contreras, A. F. Carazo, *Int J Hydrogen Energy* 39(8) (2014) 4116-4122.
- [3] V. Melnykov, R. Maitra. Finite mixture models and model-based clustering. *Statist. Surv.* 4 (2010), 80-116. doi: 10.1214/09-SS053

Percepción de los consumidores de las principales barreras a la compra de vehículos eléctricos de batería y de hidrógeno

Abel Rosales¹, J.Javier Brey², Ana F. Carazo¹, Raúl Brey¹,

¹Departamento de Economía, Métodos Cuantitativos e Historia Económica, Universidad Pablo de Olavide, de Sevilla, 41013 Sevilla; ESPAÑA

²Departamento de Ingeniería; Universidad Loyola Andalucía; Campus Palmas Altas, C/ Energía Solar 1; 41014 Sevilla; ESPAÑA

RESUMEN: *Los Vehículos de Emisiones Cero (VEC) ya están en el mercado; sin embargo, a pesar de sus evidentes ventajas medioambientales, su aceptación aún es limitada en muchos países. A partir de los resultados de una encuesta, este trabajo analiza las barreras que existen para la entrada de este tipo de vehículos en el mercado español.*

ABSTRACT:

Zero Emissions Vehicles (ZEV) are already in the market; however, despite its obvious environmental advantages, its acceptance is still limited in many countries. Based on the results of a survey, this paper analyzes the entry barriers for this type of vehicles in the Spanish market.

Palabras clave: *vehículos eléctricos de batería, vehículos de pilas de combustible, barreras a la compra, España.*

Keywords: Battery electric vehicles, hydrogen electric vehicles, barriers to purchasing, Spain.

1.INTRODUCCIÓN

Los vehículos de emisiones cero (VEC) se han convertido en muchos países en una alternativa real para solucionar los problemas medioambientales y energéticos derivados del empleo de vehículos con combustibles fósiles. Sin embargo, en España estos vehículos presentan tasas de penetración muy bajas, con menos de 5000 VEC vendidos en el año 2016 en todo el territorio nacional [1] (Asociación Española de Fabricantes de Automóviles y Camiones 2018).

No obstante, sí parece que en España existe una apuesta clara por este tipo de tecnología. En este sentido, destacan por su ambición y su reciente aparición el borrador del Anteproyecto de Ley de Cambio Climático y Transición y el borrador del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030, que establecen como objetivo que a partir del año 2040 solo se matriculen turismos y vehículos comerciales ligeros con cero emisiones en España. La importancia de estos borradores no radica tanto en las fechas sino en que centra los esfuerzos en los VEC.

Los VEC pueden dividirse básicamente en dos grandes grupos: los vehículos eléctricos que almacenan la energía en una batería (vehículos eléctricos de batería, VEB), y los vehículos eléctricos en los que la energía se almacena en forma de hidrógeno (vehículos de pilas de combustible, VPC). Ambos grupos presentar emisiones contaminantes nulas y permiten además la posibilidad de producción local del combustible, evitando así la dependencia de otras regiones. Sin embargo, poseen diferentes prestaciones que hacen que sus ventajas comparativas sean diferentes a la hora de imponerse en el mercado a los vehículos convencionales.

Actualmente, los VEB parecen ser la alternativa dominante en España dentro de los VEC, ya que la totalidad de las ventas de VEC corresponden a VEB en el año 2018. Sin embargo, tampoco estos han terminado de penetrar significativamente en el mercado español.

Este trabajo estudia, mediante una encuesta, cómo los consumidores españoles perciben las principales barreras a las que se enfrentan los VEC para lograr una introducción significativa en el mercado automovilístico español, poniendo así de manifiesto sus ventajas comparativas, ya que dichas barreras no han de influir de igual manera en las decisiones de compra de VEB o VPC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Este estudio de las preferencias de los consumidores se basa en una encuesta realizada en España en el año 2017 a 1.474 conductores, con el propósito de estudiar su disposición a comprar vehículos de emisiones cero (VEC). El muestreo se realizó de manera estratificada atendiendo al sexo y edad. La muestra se obtuvo de cinco ciudades españolas consideradas idóneas [2] para el inicio del despliegue de este tipo de vehículos: Madrid, Barcelona, Valencia, Sevilla y Zaragoza. El reparto de la muestra entre las ciudades se realizó asegurando un mínimo tamaño muestral en cada ciudad y, a partir de ahí, proporcionalmente a la población de cada ciudad.

El cuestionario se centraba en el vehículo que el conductor conducía habitualmente y en su próxima decisión de compra para sustituirlo. En concreto, el cuestionario incluía 23 preguntas sobre las características del vehículo habitual y los desplazamientos que se realizaban con él, nivel de concienciación del encuestado sobre los problemas derivados del empleo de vehículos con combustibles convencionales, su nivel de conocimientos sobre los VEC, y su disposición a adquirir este tipo de vehículos y a pagar una cantidad extra para su adquisición. También incluía varias preguntas socioeconómicas.

Este trabajo se centra en las respuestas proporcionadas por los encuestados en relación a las principales barreras a las que se enfrentan los VEC para lograr una significativa penetración en el mercado: precio de los vehículos, disponibilidad del combustible, autonomía y tiempo de repostaje. Evidentemente, estas barreras no tienen por qué influir de igual manera en las decisiones de comprar de VEB o VPC.

Con este propósito, primero se identificó a aquellos individuos que estaban dentro del mercado potencial de los VEC, es decir, aquellos individuos que

estaban dispuestos a considerarlos en su próxima opción de compra, para sustituir a su vehículo habitual. Para ello, se incluyó en la encuesta la siguiente pregunta:

P12. ¿Estaría dispuesto a considerar los vehículos de emisiones cero si tuvieran características (velocidad, autonomía, etc.), y precios similares a los convencionales de gasolina o diésel como una opción en su próxima compra **cuando decida sustituir a su vehículo actual?**

Sí (ir a P13) No (ir a P12B) No sabe/No contesta (ir a P13)

Los individuos que respondían negativamente a esta pregunta (76 individuos) fueron eliminados del análisis, al considerar que se trataba de individuos que estaban fuera del mercado potencial de los VEC, ya que ni siquiera en un escenario en el que el VEC se presentaba como una alternativa dominante frente a los vehículos convencionales (mismas características además de sus ventajas medioambientales y energéticas) estaban dispuestos a considerarlos.

En relación a la barrera del coste del vehículo, la disposición a pagar se planteó como un coste adicional con respecto a un vehículo convencional de similares características:

P13. Suponga que desea sustituir su vehículo actual (decir marca y modelo del coche declarado en P3). Se le plantea la opción de comprar un vehículo de emisiones cero (es decir, sin emisiones contaminantes o acústicas, y cuyo combustible puede ser producido en nuestro país). El resto de características de este vehículo serían iguales a las de su vehículo actual (velocidad, tiempo necesario para repostar, autonomía, coste del combustible por cada 100km, etc.), **PERO** su precio de compra sería mayor.

En este caso, ¿estaría dispuesto a pagar más dinero para adquirir ese vehículo de emisiones cero?, y si es así, ¿cuánto pagaría **de más?**

Sí. P13A. ¿Cuánto **de más?** _____ (€) (ir a P14)
 No (ir a P13B)
 No sabe/No contesta (ir a P13B)

A continuación, se le planteaba al encuestado que, a pesar de sus ventajas, a veces los VEC no ofrecen las mismas prestaciones o suponen los mismos costes que los vehículos de gasolina o diésel, recogiendo acto seguido las preguntas correspondientes a la disponibilidad del combustible, autonomía y tiempo de repostaje:

P14. Para considerar la compra de un vehículo de emisiones cero **como sustituto de su vehículo actual**, usted querría **como mínimo** una red de estaciones de repostaje de combustible alternativo que garantizase una estación a una distancia **en coche** desde cualquier punto de su ciudad de...

Menos 5 min	Entre 5 y 15 min	Entre 15 y 30 min	Más de 30 min
-------------	------------------	-------------------	---------------

P15. ¿Cuál es la autonomía mínima del vehículo, es decir, el **número mínimo de kilómetros** que sería posible recorrer tras llenar el depósito, que estaría dispuesto a aceptar para considerar la compra de un vehículo de emisiones cero **como sustituto de su vehículo actual**?

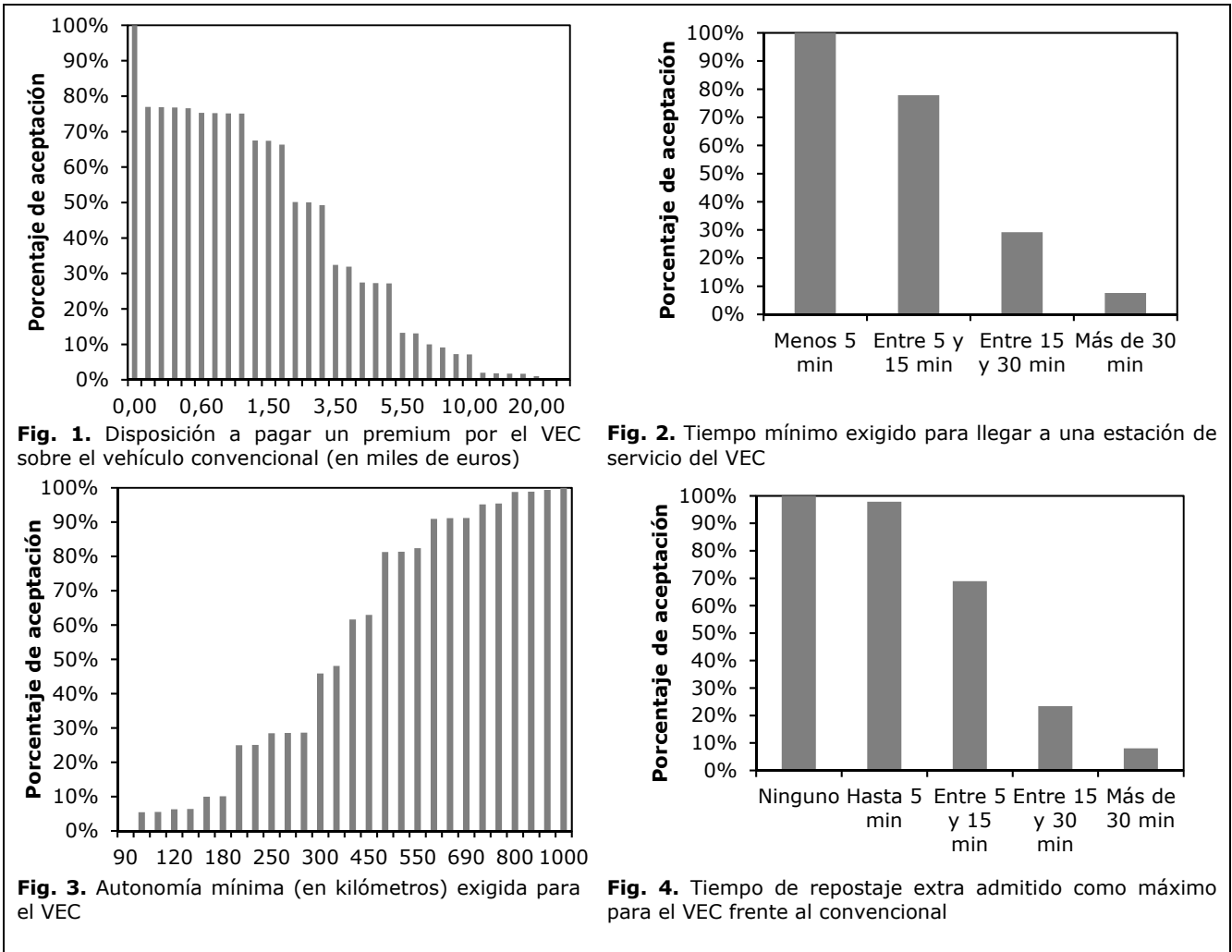
P16. ¿Cuál es el tiempo de repostaje **extra** (tiempo **adicional** en minutos necesario para recargar por completo el vehículo con respecto a un vehículo convencional) que estaría dispuesto a aceptar para considerar la compra de un vehículo de emisiones cero **como sustituto de su vehículo actual**?

Ninguno	Hasta 5 min	Entre 5 y 15 min	Entre 15 y 30 min	Más de 30 min
---------	-------------	------------------	-------------------	---------------

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados muestran que existe un 5.2% de la población que se muestra reacia a la adquisición de este tipo de vehículos, aunque tuvieran el mismo precio y las mismas características que los vehículos convencionales. Este porcentaje no difiere significativamente del 5.5% logrado en un estudio anterior para España [2] lo que confirma la existencia de dicho perfil. La principal razón declarada es la falta de confianza en esta tecnología.

Por otra parte, de los restantes encuestados, alrededor del 23% no estarían dispuestos a pagar ningún tipo de premium sobre los vehículos convencionales para comprar un ZEV (ver Fig. 1). Los figuras con las respuestas obtenidas a las restantes preguntas (P14, P15 y P16) aparecen recogidos a continuación (Fig. 2, Fig. 3 y Fig. 4, respectivamente).



4. CONCLUSIONES

Como puede apreciarse en las gráficas anteriores, la aceptación del VPC por parte del usuario potencial es muy alta; sus características son las solicitadas por la inmensa mayoría de los ciudadanos (su tiempo de recarga igual al de un vehículo convencional convence al 100% de los encuestados, y su autonomía - superior a los 750 km, en el caso del Hyundai Nexa-, convence al 95'42%); estos valores contrastan con la aceptación del VEB que, en promedio, es aceptado por una pequeña parte de la población (una autonomía de 300 km, habitual en este tipo de vehículos, sólo convence al 45'85% de la población, en tanto que un tiempo de recarga de más de 30 minutos sólo convence a un 8%) (Ver Fig. 3 y Fig. 4).

En el tema del precio, existen diferentes programas de ayuda que, en mayor o menor medida, ayudan a paliar las barreras de entrada económicas (Fig. 1).

¿Qué frena, entonces, la entrada del VPC y, en menor medida, la del VEB? Pues, sin duda alguna, la falta de infraestructura, que es el escollo que queda por salvar para permitir la entrada en masa de los VPC (Fig. 2).

Agradecimientos

Este trabajo se ha sido financiado por FEDER/ Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades-Agencia Estatal de Investigación dentro del proyecto "Sostenibilidad energética y medioambiental en el transporte en España (II): evaluación de estrategias para el fomento de los vehículos de emisiones cero" (ECO2017-89452-R).

Bibliografía

- [1] Asociación Española de Fabricantes de Automóviles y Camiones, 2018. Informe Anual 2017. Accesible en:
<http://www.anfac.com/memoria/memoriaAnfac2017.htm>
- [2] J. J. Brey, R. Brey, A.F. Carazo, *Int J of Hydrogen Energy* 42(19) (2017) 13382-13388.

Actividades del Comité Técnico de Normalización en Pilas de Combustible, CTN 206/SC105

Antonio M. Chaparro¹, Jesús J. Martín², José Antonio Jiménez³, J.L. Gutiérrez Iglesias⁴, Loreto Daza⁵

¹Presidente del CTN 206/SC105, CIEMAT

²Secretario del CTN 206/SC105, CNH2

³Representante de UNE en el CTN 206/SC105

⁴Miembro fundador del CTN 206/SC105, Consultor

⁵Primer Presidente del CTN 206/SC105, ICP-CSIC

RESUMEN: *Dentro de la Asociación Española de Normalización (UNE) se encuentra el comité técnico de normalización de producción de energía eléctrica (CTN 206), el cual se compone de once subcomités, uno de los cuales es el subcomité técnico de pilas de combustible (CTN 206/SC105). Lleva a cabo a nivel nacional las tareas del comité IEC/TC105 de la Comisión Electrotécnica Internacional (sus siglas en inglés IEC) sobre elaboración, revisión y optimización de normativa referente a pilas de combustible. La normativa se ha hecho en distintos aspectos de esta tecnología, como terminología, seguridad, rendimiento, montaje, métodos de ensayo, y análisis de ciclo de vida. Además la normativa cubre distintos niveles, monocelda, módulo, sistema, y distintas aplicaciones, estacionarias, móviles y portátiles. El CTN 206/SC105 ha contribuido al desarrollo de las normas que promueve el IEC/TC105, introduciendo propuestas de modificaciones y comentarios a las mismas, y participando en las votaciones para su aprobación. Hasta el momento CTN 206/SC105 ha aceptado 27 documentos normativos, de los que 16 están vigentes.*

ABSTRACT: *The Spanish national normalization subcommittee in fuel cells (CTN 206/SC105) belongs to the normalization committee for energy production (CTN 206) of the Spanish Association for Standardization (UNE). It performs in Spain the standardization activities of the IEC/TC105 committee of the International Electrotechnical Commission about generation, review and optimization of normative documents around fuel cell technology, including safety, installation, performance, testing, and life-cycle analysis. Normative covers from single cells to modules and systems, in stationary, portable, and automotive applications. CTN 206/SC105 has contributed to the normative promoted by IEC/TC 105, including modifications, comments, and voting. The committee has, so far, accepted 27 normative documents, of which 16 are active at present.*

Palabras clave: *normativa, UNE, IEC, CTN 206/SC105*

Keywords: *normative, UNE, IEC, CTN 206/SC105.*

1.INTRODUCCIÓN

La normalización, que es el proceso de elaborar, revisar y optimizar las normas que se aplican a las diferentes actividades científicas, industriales y económicas con la cooperación de todos los involucrados y para el beneficio de los mismo y de la sociedad, es un aspecto esencial en el despliegue de cualquier nueva tecnología. Según la Asociación Española de Normalización, UNE, [1],

"...la Normalización tiene por objeto contribuir a la competitividad y seguridad de las empresas, sus productos y servicios y procesos, la protección de las personas, de los consumidores y del medio ambiente, la integración de las personas con discapacidad, la promoción de la Responsabilidad Social y la mejora del control de los riesgos empresariales, contribuyendo con ello a la consecución de la excelencia empresarial y al bienestar de la sociedad."

En un mundo globalizado en el que las etapas del ciclo de vida de un producto tienen lugar muchas veces en distintas localizaciones, incluyendo investigación, desarrollo, fabricación de componentes, montaje, integración, distribución, comercialización, usuario final, y hasta destino final o reciclaje, la existencia de una normativa internacional, consensuada, que vele por la seguridad de las personas y del medio ambiente, así como por la calidad de cada proceso es un requisito esencial. Por esta razón existen organismos internacionales independientes no gubernamentales que promueven y elaboran normativas, como la International Electrotechnical Commission (IEC), constituido por asociaciones nacionales y dedicada al desarrollo de normativa para las ramas industriales de electricidad, electrónica y tecnologías relacionadas, y la International Standard Organization (ISO), constituida también por asociaciones nacionales y dedicada al desarrollo de normativa para la fabricación, comercio y comunicación para todas las ramas industriales excepto la electricidad y electrónica. Ambos buscan tres objetivos generales: simplificación, unificación y especificación.

Estos organismos supranacionales tienen sus correspondientes en las distintas administraciones. Así, a nivel europeo existe CEN/CENELEC, y a nivel nacional español es UNE. Dichos organismos locales organizan la actividad de IEC e ISO con una estructura similar en comités de normalización, colaboran en la preparación de las normas, y las adoptan tal cual, o modificadas en función de reglamentos o normativas locales. Una vez elaboradas, las normas son adoptadas de forma voluntaria por las distintas administraciones y pasan a ser de obligado cumplimiento en el territorio en cuestión.

Para el desarrollo de una norma primero se ha de acordar la necesidad de su desarrollo y existencia, lo que viene originado desde el exterior: la industria, miembros de un sector económico concreto o desde consumidores. Una vez establecida la necesidad, se constituye un comité técnico (TC-Technical Committee). Luego los miembros del IEC deciden si forman parte del mismo y de

qué forma, como miembro pleno u observador. En ese momento empieza el proceso de desarrollo de la norma en cuestión. En el proceso de elaboración de una norma a nivel internacional implica buscar el consenso del mayor número de expertos implicados en cada nación. Hay 6 pasos básicos hasta que se publica una norma o parte de la misma: Fase preliminar, Fase de propuesta, Fase de preparación, Fase de Comité, Fase de encuestas/información y Fase de aprobación final.

En el campo de pilas de combustible, puede decirse que ha tenido ya lugar el despegue en la comercialización de aplicaciones estacionarias, de transporte y portátiles, lo que hace indispensable el desarrollo de estándares en este primer momento, que faciliten el comercio e intercambio internacionales, y armonizar los procedimientos de ensayo de las unidades. Desde luego, todo ello sin restringir el desarrollo de esta tecnología. Igualmente se quiere evitar el que haya estándares puramente nacionales. Se espera que el mercado mundial de pilas de combustible alcance varios billones (10^9) de dólares en 2025, con una distribución geográfica de 40% Asia/Pacífico, 25% Norteamérica, 25% Europa, y 10% resto del mundo. Se estima que el hidrógeno representará el 18% de la energía primaria mundial en 2050, lo que crearía 30 millones de puestos de trabajo y evitaría enviar a la atmósfera 6 GigaTons de CO_2 . Las aplicaciones con hidrógeno serán tractores elevadores (65%), autobuses (40%), coches (35%), trenes (14%), aviones (5%), generación de potencia en edificios (4%), y calefacción (17%).

2. El IEC/TC105 y el comité nacional CTN 206/SC105

La normativa referente a las pilas de combustible la elabora el comité IEC/TC105, cuyo objetivo es [2]:

"To prepare international standards regarding fuel cell (FC) technologies for all FC types and various associated applications such as stationary FC power systems for distributed power generators and combined heat and power systems, FCs for transportation such as propulsion systems (see note below), range extenders, auxiliary power units, portable FC power systems, micro FC power systems, reverse operating FC power systems, and general electrochemical flow systems and processes. NOTE: Projects with applications in the field of road vehicles will be coordinated with ISO TC 22 and its relevant SCs using the cooperation modes defined in the ISO/IEC Directives."

La normalización y estandarización aplicada al desarrollo e implantación de las pilas de combustible es necesaria e interesante debido a tres aspectos. Primero, son tecnologías multidisciplinares, con diferentes materiales, procesos de funcionamiento y de fabricación, diversidad de potencias y aplicaciones. Segundo, la normalización puede facilitar economías de escala y curvas de aprendizaje que

reduzcan costes de desarrollo e implantación y plazos de los mismos para estas tecnologías. Y tercio, existe el peligro de soluciones únicas que no sean las que se están desarrollando particularmente, quedando “fuera de juego”. Por tanto se consideran actividades esenciales para conseguir la economía del hidrógeno lo más extendida y rápida posible frente a otras opciones de almacenamiento y gestión de energía.

A nivel internacional destacan dos entidades para pilas de combustible: IEC y CEN/CENELEC (Comité Europeo de Normalisation). Dentro del IEC el comité técnico que aborda las tecnologías de pilas de combustible es el TC 105.

Dicho comité está integrado por 31 países, de los cuales 18 son miembros principales, con posibilidad de voto, y otros 13 son países “observadores” (Tabla 1). La presidencia la ostenta, Francia y la secretaría Alemania.

Tabla 1. Países que integran el comité IEC/TC105 sobre normalización en pilas de combustible (Junio-2019).

Country	Country Code	P/O Status	IEC Membership
Austria	AT	O-Member	Full Member
Belgium	BE	O-Member	Full Member
Brazil	BR	O-Member	Full Member
Canada	CA	P-Member	Full Member
Switzerland	CH	P-Member	Full Member
China	CN	P-Member	Full Member
Czech Republic	CZ	O-Member	Full Member
Germany	DE	P-Member	Full Member
Denmark	DK	P-Member	Full Member
Egypt	EG	P-Member	Full Member
Spain	ES	P-Member	Full Member
Finland	FI	P-Member	Full Member
France	FR	P-Member	Full Member
United Kingdom	GB	P-Member	Full Member
Israel	IL	O-Member	Full Member
Iran	IR	O-Member	Full Member
Italy	IT	P-Member	Full Member
Japan	JP	P-Member	Full Member
Korea, Republic of	KR	P-Member	Full Member
Netherlands	NL	P-Member	Full Member
Norway	NO	O-Member	Full Member
Poland	PL	O-Member	Full Member
Portugal	PT	O-Member	Full Member
Romania	RO	O-Member	Full Member
Serbia	RS	O-Member	Full Member
Russian Federation	RU	P-Member	Full Member
Sweden	SE	P-Member	Full Member
Thailand	TH	O-Member	Full Member
Turkey	TR	O-Member	Full Member
United States of America	US	P-Member	Full Member
South Africa	ZA	P-Member	Full Member

La primera reunión plenaria del IEC/TC105 tuvo lugar en Frankfurt/Main en 2000. Sus objetivos han sido reconsiderados regularmente con objeto de ir

adaptándose al desarrollo de la tecnología, los requerimientos de la industria y comercialización de pilas de combustible. El IEC/TC105 se estructura en este momento en 14 grupos de trabajo, 4 grupos ad-hoc, y un grupo de asesoramiento. Su descripción y objetivo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Grupos de trabajo del IEC/TC105 (Junio-2019).

Tipo	Acron.	Descripción	Creación
Working Groups	WG 1	Terminology	2008-07-25
Working Groups	WG 2	Fuel cell modules	2008-07-25
Working Groups	WG 3	Stationary fuel cell power systems - Safety	2008-07-25
Working Groups	WG 4	Performance of Fuel Cell Power Systems	2008-07-25
Working Groups	WG 5	Stationary Fuel Cell Power Systems - Installation	2008-07-25
Working Groups	WG 6	Fuel cell power systems for propulsion other than for road vehicles, for range extenders and for auxiliary power units (APU)	2008-07-25
Working Groups	WG 7	Portable fuel cell power systems - Safety	2008-07-25
Working Groups	WG 8	Micro fuel cell power systems - Safety	2008-07-25
Working Groups	WG 9	Micro fuel cell power systems - Performance	2008-07-25
Working Groups	WG 10	Micro fuel cell power systems - Interchangeability	2008-07-25
Working Groups	WG 11	Single cell test methods for PEFC and SOFC	2008-07-25
Working Groups	WG 12	Stationary fuel cell power systems - Small stationary fuel cell power systems with combined heat and power output	2012-01-16
Working Groups	WG 13	Energy storage systems using fuel cell modules in reverse mode	
Working Groups	WG 14	Environmental Performance of FC Power Systems based on Life cycle	
ad-Hoc Groups	AHG 4	Monitoring the smart grid	2012-02-17
ad-Hoc Groups	AHG 8	Assessment of existing TC 105 safety standards	2019-01-07
ad-Hoc Groups	AHG 9	Questionnaire implementing TC 105 documents	2019-01-14
ad-Hoc Groups	AHG 10	Performance test methods including EMS control for multiple small stationary fuel cell CHP Systems	2019-06-07
Advisory Groups	AG 12	CAG - Chairman's Advisory Group	2010-03-03

Los objetivos estratégicos del IEC/TEC105 para los próximos (5) años son:

- Considerar las necesidades de estandarización de los sistemas de pilas de combustible, y su interacción con las distintas formas de almacenamiento eléctrico: baterías, volantes de inercia, condensadores, etc. También el intercambio con vehículos eléctricos.
- Seguridad regulada de dichos sistemas.
- Requisitos de instalación regulados.
- Procedimientos aceptables de ensayo de rendimiento.
- Estándares de seguridad de microsistemas con distintos tipos de combustible.
- Estandarizar sistemas de generación distribuida y sistemas combinados electricidad-calor.
- Necesidades de estandarización en distintas aplicaciones: barcos, trenes, aviones, UAVs, vehículos eléctricos.
- Hibridación de sistemas de pila de combustible con motores térmicos.
- Estandarización de microsistemas en aplicaciones médicas, almacenamiento de energía, y otros servicios industriales.

El comité nacional CTN 206/SC105 cuenta con la participación de expertos en pilas de combustible de distintos centros y empresas, integrado por 23 personas, que se reparten en 5 centros de investigación: CIEMAT (presidencia), CNH2 (secretaría), CSIC-ICP, CSIC-ICV, INTA; 1 universidad: UPM-ETSII; y 3 empresas y organizaciones empresariales: Abengoa Innovación, H2B2, UNESA.

3. Normativa actual en pilas de combustible

Los documentos elaborados por IEC se transforman en normas europeas (EN), y españolas (UNE), una vez aprobados por los correspondientes comités. En la Tabla 3 se resumen los documentos elaborados, vigentes, y los proyectos de futuras normas hasta Junio de 2019.

Tabla 3. Documentos normativos del IEC/TC105, y los correspondientes normativos europeos (EN) y españoles (UNE) (Junio-2019). (**Negrita:** vigente; **pr:** proyecto de norma)

WG	Norma IEC	Norma EN	Norma UNE
WG 1	(IEC/TS 62282-1: 2013 Ed.3 "Fuel cell technologies-Part 1: Terminology")		UNE-IEC/TS 62282-1:2013 IN (IEC/TS 62282-1:2010 Ed.2) "Tecnologías de pilas de combustible. Parte 1: Terminología"; Editada (Junio 2013)
	IEC 60050-485 ED1: International Electrotechnical Vocabulary - Part 485: Fuel cell technologies		
WG 2	IEC 62282-2:2004 Ed.1 + A1:2007	EN 62282-2:2004 + A1:2007	
	IEC 62282-2:2012 Ed.2 "Fuel cell technologies - Part 2: Fuel cell modules"	EN 62282-2:2012	UNE-EN 62282-2:2012 "Tecnologías de pilas de combustible. Parte 2: Módulos de pila de combustible"; Editada (dic. 2012) Versión corregida (Feb. 2013)
	prIEC 62282-2-100 Ed.1 (safety)		
	IEC 62282-2-201 "Fuel cell technologies - Part 2-201: Fuel cell modules - Performance (PEFC)"		
WG 3	IEC 62282-3-1:2007 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 3-1: Stationary fuel cell power plants – Safety	EN 62282-3-1:2007	UNE-EN 62282-3-100:2012 "Tecnologías de pilas de combustible. Parte 3-1: Sistemas estacionarios de generación de energía por pila de combustible. Seguridad"; Editada (nov. 2012)
	IEC 62282-3-100:2012 Ed.1 y "Fuel cell technologies - Part 3-100: Stationary fuel cell power systems – Safety"	EN 62282-3-100:2012	
	prIEC 62282-3-100 Ed.2		
WG 4	(IEC 62282-3-2:2006 Ed.1)	EN 62282-3-2:2006	
	(IEC 62282-3-200:2011 Ed.1)	EN 62282-3-200:2012	UNE-EN 62282-3-200:2012 "Tecnología de pilas de combustible. Part 3-200: Sistemas estacionarios de generación de energía por pila de combustible. Métodos de ensayo de rendimiento"; Editada (nov. 2012)

	prIEC 62282-3-200 : 2015Ed.2	EN-62282-3-200:2016 "Fuel cell technologies: Stationary Fuel Cell Power Systems – Performance Test Methods"	UNE-EN 62282-3-200:2016 Fuel cell technologies: Stationary Fuel Cell Power Systems – Performance Test Methods
	IEC 62282-3-201:2013 "Fuel cell technologies - Part 3-201: Stationary fuel cell power systems - Performance test methods for small fuel cell power systems" IEC 62282-3-201 : 2017 Ed.2	EN 62282-3-201 : 2017	UNE-EN 62282-3-201:2013 "Tecnología de pilas de combustible. Parte 3-201: Sistemas estacionarios de generación de energía por pila de combustible. Métodos de ensayo del rendimiento de los pequeños sistemas estacionarios de generación de energía por pila de combustible" Editada febrero 2014 nueva UNE RATIFICAR
		EN 62282-3-3:2008 (IEC 62282-3-3:2007 Ed.1)	
WG 5	IEC 62282-3-300:2012 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 3-300: Stationary fuel cell power systems – Installation"	EN 62282-3-300:2012 (IEC 62282-3-300:2012 Ed.1) (pendiente de una modificación A1)	UNE-EN 62282-3-300:2013 "Tecnología de las pilas de combustible. Parte 3-300: Sistemas estacionarios de pila de combustible. Instalación"; Editada mayo de 2013.
	prIEC 62282-4-101:2014 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 4-101: Fuel cell power systems for propulsion other than road vehicles and auxiliary power units - Fuel cell power systems for industrial electrically driven forklift trucks - Safety" Target date extendida hasta 2020		UNE -EN 62282-4-101:2014 RATIFICADA Fuel cell technologies - Part 4- 101: Fuel cell power systems for propulsion other than road vehicles and auxiliary power units - Fuel cell power systems for industrial electrically driven forklift trucks – Safety
WG 6	IEC 62282-4-102 :2017 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 4-102: Fuel cell power systems for industrial electric trucks - Performance test methods" Target date extendida hasta 2021	EN 62282-4-102:2017 Ed.1	UNE-EN 62282-4-102:2017 Fuel cell technologies - Part 4- 102: Fuel cell power systems for industrial electric trucks - Performance test methods
	(IEC 62282-5-1:2007 Ed.1)	EN 62282-5-1:2007	UNE-EN 62281-5-1:2013 "Tecnologías de pilas de combustible. Parte 5-1: Sistemas de pilas de combustible portátiles – Seguridad"; Edición Junio 2013
WG 7	IEC 62282-5-1:2012 Ed.2 "Fuel cell technologies - Part 5-1: Portable fuel cell power systems – Safety" prIEC 62282-5-100 Ed.1	EN 62282-5-1:2012 prEN 62282-5-100	

WG 8	IEC 62282-6-100:2010 Ed.1 + Corrigendum 1:2011 + A1:2012 "Fuel cell technologies-Part 6-100: Micro Fuel Cell Power Systems – Safety"	EN 62282-6-100:2010 + A1:2012 (IEC 62282-6-100:2010 + A1:2012 Ed.1)	UNE 62282-6-100:2010 + A1:2012 ; Ratificada (no se traduce) Fuel cell technologies-Part 6-100: Micro Fuel Cell Power Systems – Safety
	prIEC 62282-6-101 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 6-101: Micro fuel cell power systems - Safety - General requirements". <i>Norma parada (105/438/CD (del año 2013))</i>	prEN 62282-6-101	
	IEC/PAS 62282-6-150:2011 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 6-150: Micro fuel cell power systems - Safety - Water reactive (UN Division 4.3) compounds in indirect PEM fuel cells"		
WG 9	IEC 62282-6-200:2016 Ed3 "Fuel cell technologies – Part 6-200: Micro fuel cell power systems – Performance test methods" Editada en septiembre de 2016.	EN 62282-6-200:2012 Ed3 (IEC 62282-6-200:2012 Ed.2) EN 62282-6-200 : 2017	UNE-EN 62282-6-200:2013 "Tecnología de pilas de combustible. Parte 6-200: Sistemas de micropilas de combustible – Métodos de ensayo de rendimiento"; Editada (feb. 2013). Vigente UNE-EN 62282-6-300:2017 RATIFICADA Fuel cell technologies – Part 6-200: Micro fuel cell power systems – Performance test methods" Editada en septiembre de 2016
WG 10	(IEC 62282-6-300:2009 Ed.1)	EN 62282-6-300:2009	
	IEC 62282-6-300:2012 Ed.2 ; Editada (dic. 2012) Stability date: 2021	EN 62282-6-300:2013 ; Editada en Julio de 2013.	UNE-EN 62282-6-300:2013 "Tecnologías de pilas de combustible. Parte 6-300: Sistemas de micropilas de combustible. Intercambiabilidad de los cartuchos de combustible"; Editada en Noviembre 2013
	prIEC 62282-6-400 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 6-400: Micro Fuel Cell Power System - Power and data interchangeability"		
WG 11	IEC 62282-7-1=2017 Ed2 (preview). new stability date: 2022		

	<p>IEC/TS 62282-7-2 Ed.1:2014"Fuel cell technologies – Part 7-2: Single cell/stack performance test methods for solid oxide fuel cells (SOFC)" new stability date: 2020</p>		
WG 12	<p>IEC 62282-3-400:2016 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 3-400: Stationary fuel cell power systems - Small stationary fuel cell power system serving as a heating appliance" new stability date: 2019</p>	EN 62282-3-400:2016	
WG 13	<p>prIEC 62282-8-101: Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 8-101: Energy storage systems using fuel cell modules in reverse mode - Solid oxide single cell and stack performance including reversing operation" prEN 62282-8-101</p>		
	<p>prIEC 62282-8-102: Ed1 "Fuel cell technologies - Part 8-102: Energy storage systems using fuel cell modules in reverse mode - PEM single cell and stack performance including reversing operation". prEN 62282-8-102</p>		
	<p>prIEC 62282-8-201:Ed1 "Fuel cell technologies - Part 8-201: Energy storage systems using fuel cell modules in reverse mode - Power-to-power systems performance" prEN 62282-8-201</p>		
WG 14	<p>prIEC 62282-9-101 Ed.1 "Fuel cell technologies - Part 101: Evaluation methodology for the environmental performance of fuel cell power systems based on life cycle thinking - Streamlined life-cycle considered environmental performance characterization of stationary fuel cell power systems for residential applications"</p>		

	<p>prIEC 62282-9-102 Ed.1. "Fuel cell technologies - Part 102: Evaluation methodology for the environmental performance of fuel cell power systems based on life cycle thinking - Product category rules for environmental product declarations of stationary fuel cell power systems and alternative systems for residential applications".</p>		
AHG 4	<p>IEC/TC 105/AHG 4 "Monitoring the smart grid and electrical energy efficiency (E3)"</p>		

La participación en el comité es voluntaria y no tiene retorno económico, sin embargo, no debe considerarse como una actividad altruista, ya que ofrece varias ventajas:

- Oportunidad de exponer las posiciones del sector y del país internacionalmente y de aumentar su influencia global.
- Participación en el proceso de desarrollo de normas técnicas de la IEC y de influir en el debate acerca de la utilización de normas técnicas y sistemas de evaluación de la conformidad para la facilitación del comercio internacional.
- Acceso a información de normativa cuando está en desarrollo.
- Acceso a grupos y contactos nacionales e internacionales (como por ejemplo a otros grupos regionales y otros comités nacionales).
- Mantiene un contacto personal entre los miembros, que puede favorecer intercambio de información, ideas, colaboraciones, entre otros beneficios profesionales.

4. CONCLUSIONES

El avance y despliegue comercial que la tecnología de pilas de combustible está teniendo en el presente hacen necesaria la existencia de una normativa que asegure la seguridad y calidad de los productos a todos los niveles de la cadena de producción, incluyendo al usuario final y al tratamiento de las unidades tras finalizar su uso una vez completado su ciclo de vida. Aun cuando es un proceso largo, la normalización es una actividad continua, muy interesante para el desarrollo de las tecnologías y sus aplicaciones y basada en el consenso. Para ello, el comité internacional IEC/TC105 está elaborando normas desde el año 2000 sobre distintos aspectos de la tecnología, principalmente seguridad, instalación,

ensayos, y ciclo de vida. A nivel nacional la actividad de dicho comité la lleva a cabo el CTN 206/SC105, integrada principalmente por centros públicos de investigación, y dos empresas (Abengoa Innovación y H2B2). Este comité ha contribuido al desarrollo de la normativa con comentarios y enmiendas a los documentos elaborados por IEC, y en su votación. Para los próximos años deberá fomentarse la participación del sector privado en el comité nacional, muy minoritaria actualmente, dado el esperado aumento en la actividad industrial y comercial en pilas de combustible, el cual no debería quedar ajeno a la elaboración de esta normativa.

Agradecimientos

Agradecemos a los integrantes del comité CTN206/SC105 que en sus casi 20 años de existencia han contribuido a los trabajos de normativa en pilas de combustible.

Bibliografía

- [1] <https://www.une.org/>
- [2] https://www.iec.ch/dyn/www/f?p=103:7:0::::FSP_ORG_ID,FSP_LANG_ID:1309,25