



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Estado Actual del Hidrógeno Aplicado a Celdas de Combustible

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Enrique Flores Suárez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Eliseo Martínez Espinosa



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016

Índice

Nomenclatura

Capítulo 1. Introducción

Capítulo 2. Conceptos Básicos y Características.

2.1 Características del Hidrógeno

2.2 Producción

Procesos de Producción

Conversión Química

Procesos de Reformado

Reformado con Vapor de Agua

Oxidación Parcial

Reformado Autotérmico

Procesos de Pirolisis

Procesos de Gasificación

Termólisis

Electrólisis

Procesos de Producción en México

2.3 Almacenamiento

Trabajos de Almacenamiento de Hidrógeno en México

2.4 Transporte y Distribución de Hidrógeno

2.5 Seguridad

2.6 Ventajas y Desventajas del uso de Hidrógeno

2.7 Características Principales

2.8 Métodos de Producción de Hidrogeno

2.9 Almacenamiento de Hidrogeno

Capítulo 3. Aplicaciones en Celdas de Combustible

3.1 Partes Principales

3.2 Principio de Funcionamiento

3.3 Ecuaciones de Comportamiento

3.4 Curva de Polarización

3.5 Tipos de Celdas de Combustible

Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEM)

Celdas de combustible de Metanol (DMFC)

Celdas de Combustible Alcalinas (AFC)

Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

Celdas de Combustible de Carbonato fundido (MCFC)

Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

3.6 Ventajas y Desventajas de las Celdas de Combustible

3.7 Comparación de las Celdas de Combustible con Otros Sistemas Convencionales de Generación de Energía

3.8 Rendimiento de las Celdas de Combustible

3.9 Desarrollo de Celdas de Combustible en México

3.10 Aplicaciones de las Celdas de Combustible

3.11 Materiales Ocupados Como Electrocatalizadores en Celdas de Combustible

3.12 Perspectivas de las Celdas de Combustible

Capítulo 4. Celdas de Combustible de Baja Temperatura

4.1 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEM)

Principio de Funcionamiento

Componentes de la Celda PEM

Ventajas y desventajas

4.2 Celda de Combustible Alcalina (AFC)

Principio de Funcionamiento

Componentes de una celda tipo AFC

Ventajas e Inconvenientes

4.3 Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

Principio de Funcionamiento

Componentes de una celda tipo PAFC

Ventajas e inconvenientes

Conclusiones

Recomendaciones Y Trabajos futuros

Anexos

Nomenclatura

Trabajo	\bar{W}
Calor	\bar{Q}
Número de moles de los productos	n_p
Entalpía de los productos	\bar{h}_p
Número de moles de los reactivos	n_r
Entalpía de los reactivos	\bar{h}_r
Trabajo generado por la celda de combustible	\bar{W}_e
Entropía de los reactivos	\bar{s}_r
Entropía generada	\bar{s}_{gen}
Entropía de los productos	\bar{s}_p
Temperatura ambiente	T_{amb}
Eficiencia térmica	η
Cambio de energía de Gibbs	ΔG
Cambio de entalpía	ΔH
Eficiencia ideal de una celda de combustible	η_{ideal}
Eficiencia real de una celda de combustible	η_{Real}
Tensión de la celda	V_{celda}
Tensión ideal	V_{ideal}

Objetivo General

Establecer un estudio bibliográfico de la situación actual del hidrógeno para su aplicación al desarrollo de celdas de combustible.

Capítulo 1. Introducción

El mundo tiene un apetito voraz por la energía. Los recursos económicos y abundantes han alimentado los avances tecnológicos producidos desde la Revolución Industrial hasta nuestros días. Para que ese crecimiento continúe se requerirá un abastecimiento continuo de energía de bajo costo, que no es sustentable con los recursos actuales. [1]

La contaminación provocada por los automóviles, sobre todo en grandes ciudades, es la responsable de más de la mitad de las emisiones de gases de efecto invernadero, una fracción significativa de otros contaminantes liberados a la atmósfera y del consumo de dos tercios de los recursos energéticos [2]. Actualmente existen en circulación en todo el mundo alrededor de 750 millones de automóviles, y para el año 2050, se espera que esta cifra se triplique, debido principalmente a las demandas chinas e indias [3]. Es por eso que la demanda de vehículos de cero emisiones ha aumentado, y la industria automotriz enfrenta fuertes críticas por no abordar el problema. La solución más simple para reducir las emisiones es crear un vehículo más eficiente, en el cual se encuentran trabajando varios fabricantes de automóviles.

El 75% de la electricidad producida en nuestro país proviene de los combustibles fósiles, y su utilización genera una gran cantidad de contaminación. Un estudio reciente del Instituto Nacional de Ecología reporta que los daños ecológicos producidos por una termoeléctrica en el estado de Veracruz ascienden a 9 millones de dólares anuales [4].

Según la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA), el consumo de petróleo se ha triplicado desde 1960, lo que ha generado serias dudas sobre las reservas disponibles para el futuro [1]. Este aumento coincide con el incremento de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera y la aparición de fenómenos como el efecto invernadero o la lluvia ácida que están convirtiéndose en graves problemas medioambientales e incluso de salud pública [5].

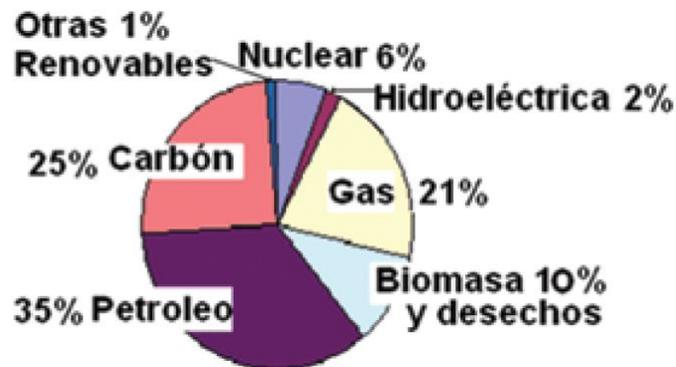


Figura 1. Consumo de energía en el mundo, año 2004 [4].

Los sistemas energéticos actuales están perdiendo validez debido a que ocasionan daños a la salud y a los ecosistemas. Esto hace necesario implementar nuevos sistemas energéticos que limiten las emisiones de efecto invernadero y que permitan mejores condiciones de vida a las naciones como México. Una opción muy atractiva es la utilización del hidrógeno, el combustible del futuro, que al quemarse con aire, que contiene oxígeno y nitrógeno, produce agua y una pequeña cantidad de óxidos nitrosos; en cambio, si la energía del hidrógeno se obtiene en una celda de combustible, al recombinarse con el oxígeno sólo produce agua y calor.

Las reservas oficiales mexicanas de petróleo son de alrededor de 24 mil millones de barriles, (aproximadamente petróleo para 32.8 años) y se podría duplicar su duración al emplear una tecnología como las celdas de combustible al disminuir el consumo actual de casi dos millones de barriles diarios reportado para 1998 [6], en la generación de energía eléctrica, así como en autos y en la industria.

En relación con los beneficios ambientales y de salud, en Estados Unidos se proyecta que si sólo 10% de los autos de ese país fueran movidos por celdas de combustibles, se reduciría un millón de toneladas al año de contaminantes, y 60 millones de toneladas de dióxido de carbono (uno de los gases causantes del efecto invernadero) serían completamente eliminados [6]. Nuestro país tiene en urbes como la ciudad de México la mayor concentración de autos movidos por motores de combustión interna, y todo indica que la quema de combustibles como la gasolina seguirá en aumento, al igual que las concentraciones de emisiones. Así, programas como el de “no circula” tendrán que ir en aumento al mismo tiempo que el número de vehículos se incremente.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo y en la Tierra; combinado con el carbón forma los hidrocarburos y con el oxígeno forma agua. Por lo anterior, para ser utilizado necesita recuperarse de los compuestos que lo contienen. En este combustible se están depositando muchas esperanzas y al que se está dedicando un gran esfuerzo investigador. Por una parte tiene unas propiedades físicas y químicas bastante diferenciadas de los demás combustibles; por otra, no es un recurso natural, es decir, no se encuentra de forma aislada en la naturaleza, sino que se encuentra combinado en otros compuestos, como los hidrocarburos o el agua, lo que obliga a tener que obtenerlo por distintos procedimientos [7], por este motivo no se considera a este elemento como una fuente de energía, sino que es más bien un vector energético (es decir, un portador de energía).

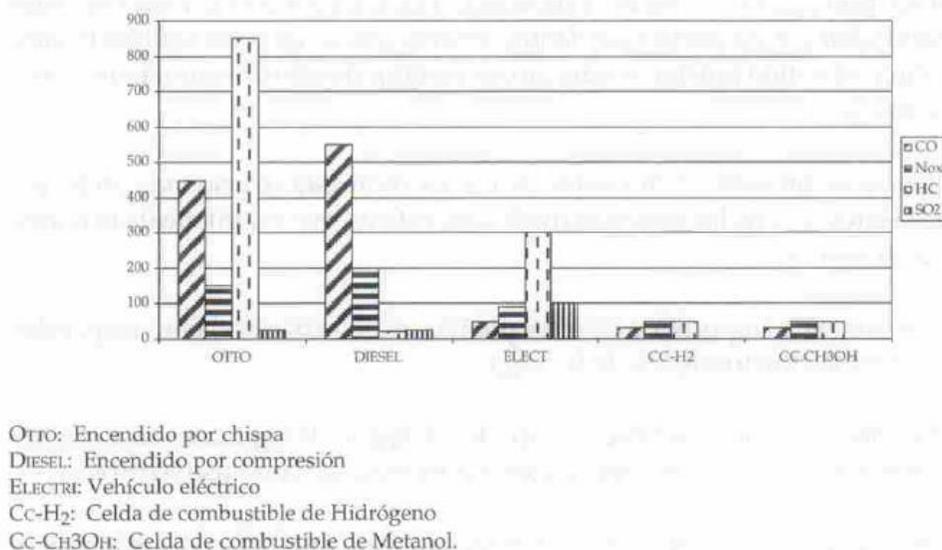


Figura 2. Cuadro comparativo de emisiones contaminantes (mg/km) [8].

Para que el hidrógeno se convierta en una parte importante de la economía energética, se deben enfrentar diversas cuestiones tecnológicas fundamentales. Los gobiernos, las instituciones dedicadas a la investigación y los negocios, incluyendo la industria del petróleo y el gas, deben desempeñar roles importantes para la resolución de los problemas relacionados con la producción, almacenamiento y distribución del hidrógeno [1]. Además, también existen restricciones tecnológicas y económicas en lo que a producción, almacenamiento y seguridad del hidrógeno se refiere. Podemos concluir que a pesar de sus ventajas medioambientales, el hidrógeno aún tiene que resolver un par de desafíos más: reducir costos y elevar eficiencia.

La obtención del hidrógeno es uno de los campos en los que se están invirtiendo más recursos, ya que utiliza métodos bastante costosos y dependiendo del procedimiento de obtención podrán verse afectadas las ventajas de su uso. Una vez producido, sus peculiares propiedades físicas y químicas dificultan en gran medida las tareas de manipulación, especialmente las relacionadas con su almacenamiento, transporte y distribución [7].

Diferentes naciones alrededor del mundo están dando demasiado apoyo al uso del hidrógeno en cuestiones energéticas a pesar de los inconvenientes que lo rodean y las razones para creer en el hidrógeno como combustible del futuro son muy poderosas:

- **Razones de eficiencia energética.** La energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en energía eléctrica, sin el paso intermedio del accionamiento térmico de un ciclo de potencia. La supresión del ciclo termodinámico intermedio permite superar las limitaciones impuestas por el rendimiento de Carnot, alcanzándose así elevados rendimientos energéticos. La energía eléctrica producida puede emplearse tanto con fines estacionarios (electricidad como energía final para consumidores industriales, domésticos y de servicios) como con fines de transporte, mediante su uso en vehículos eléctricos. Incluso se puede emplear en aplicaciones portátiles.
- **Razones de dependencia energética.** En la actualidad hay una fuerte dependencia de los combustibles fósiles, de los que quedan cantidades finitas. Así, las reservas de petróleo se estiman en 40 años, las de gas natural en 60 y las de carbón en 200 [9]. Esto obliga a voltear hacia otras fuentes energéticas. Si bien el hidrógeno no es una fuente energética puede ser producido a partir de fuentes renovables y nucleares, por lo que puede jugar un papel importante en cuanto a la reducción de la dependencia energética, que también se ve favorecida por el elevado rendimiento en la conversión.
- **Razones medioambientales.** Aunque de manera indirecta las razones anteriores repercuten de manera favorable en el medio ambiente, existe una ventaja adicional para el uso con fines energéticos del hidrógeno: su combustión sólo libera vapor de agua, libre de CO₂.

Las celdas de combustible en sus diferentes modalidades, se han presentado como la mejor opción sustentable para transformar la energía química del hidrógeno a energía eléctrica. Estos dispositivos tienen enormes ventajas sobre el motor de combustión interna que trabaja a base de derivados de hidrocarburos. Dado que las únicas emisiones de las celdas de combustible son agua y calor, se cumple con los estándares de seguridad ambiental y sanitaria que se plantearon en el protocolo de Kyoto (Actualmente se encuentra en su segundo periodo: desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre de 2020). Además usando el hidrógeno como combustible en motores de combustión interna, la transformación de energía química en mecánica es alrededor de 25 %. Pero utilizando en celdas de combustible la eficacia no está limitada por el ciclo de Carnot y es del 50-60 % [10].

En el caso de las celdas de combustible, su precio, fiabilidad e ingeniería supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, con un elevado precio de mercado, y los problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación [11]. Con respecto al electrolito en las celdas tipo PEMFC, el uso excesivo de Nafion ha detenido el desarrollo e investigación de nuevas alternativas.

Capítulo 2. El Hidrógeno. Conceptos básicos y características

2.1 Características del Hidrógeno

El concepto de la “Economía del Hidrógeno” ha existido por muchos años. Julio Verne fue el primero en proponer una economía basada en el hidrógeno en su novela “La Isla Misteriosa” en 1874 [12]. El hidrógeno es normalmente un gas. Es el elemento más abundante en el Universo y es el combustible de las estrellas y, evidentemente, del Sol, por lo que la energía que éste nos envía es la base de todos los procesos fisicoquímicos y biológicos que tienen lugar en la Tierra [13]. En primer lugar, el hidrógeno molecular no existe naturalmente en altas concentraciones; es sólo un 0.00005% del aire [14]. El hidrógeno se encuentra normalmente ligado en otras moléculas, siendo el agua y los hidrocarburos las más comunes, pero a pesar de su abundancia no está disponible para nosotros.

Como combustible, el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido y no tóxico, es el más ligero de los gases y tiene una densidad de 0.0899 kg/m^3 a temperatura y presión ambiente, lo que equivale a 7% de la densidad del aire. Su punto de ebullición es de -253°C por lo que requiere de mucha energía para mantenerlo en estado líquido. El hidrógeno produce la mayor cantidad de energía por peso, pero no por volumen; su poder calorífico es de 23 Kcal/mol, dos veces el del gas natural que es de 12 Kcal/mol y 2.2 veces el de la gasolina, que es de 11 Kcal/mol. [4] Además, puede ser utilizado como portador de energía de las fuentes alternas, que son intermitentes, entre las que podemos citar las energías solar, eólica, geotérmica y mareomotriz, con la ventaja de que al ser transformadas en hidrógeno y almacenadas, pueden ser utilizadas en cualquier momento para la generación de energía [15]. Su principal ventaja es que su combustión produce solo agua, lo que significa que no emite gases de efecto invernadero, como ocurre con los combustibles fósiles e incluso con la biomasa. Esto le hace particularmente apropiado para sustituir a los derivados del petróleo. La sustitución de éstos, sin embargo, tiene el grave inconveniente de no ser un combustible primario. Hay que producirlo con otros.

En realidad el hidrógeno es un portador de energía, aunque errónea y comúnmente se le ha denominado como combustible.

Símbolo químico	H
Peso molecular	2.016 g/mol
Punto de ebullición (1 atm)	-253°C
Punto de fusión	-259°C
Poder calorífico	23 kcal/mol
Densidad en estado gaseoso a 0°C y 1 atm	0.08987 kg/m^3
Densidad en estado gaseoso a 21.1°C y 1 atm	0.0834401 kg/m^3

Tabla 1. Principales propiedades del Hidrógeno.

2.2 Producción

Uno de los grandes beneficios del hidrógeno es que puede ser producido por diferentes fuentes de energía como son el agua, los combustibles fósiles y materia orgánica. Cada uno de los métodos de producción tiene sus ventajas y desventajas las cuales deben ser tomadas en cuenta para términos de emisiones, costo y viabilidad.

En los últimos años se ha incrementado la investigación enfocada al desarrollo de tecnologías económicamente viables para la producción de hidrógeno, impulsado por la posibilidad de incorporar al hidrógeno como combustible en vehículos eléctricos [16].

Si el hidrógeno es obtenido de un combustible fósil, como el carbón o el gas natural, se producirá CO₂. Este tipo de hidrógeno se le denomina hidrógeno sucio, debido a la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Si se produce hidrógeno a partir del agua y con ayuda de energías renovables no se producirá CO₂. En el caso de la energía nuclear resulta algo complejo ya que no produce CO₂ pero produce residuos radiactivos.

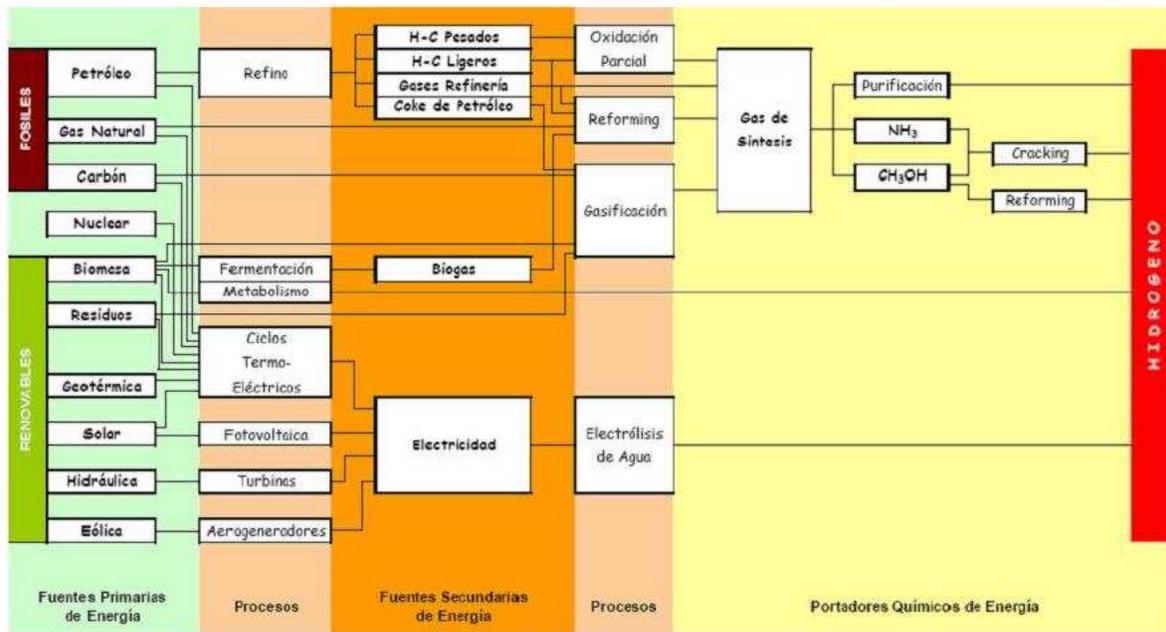


Figura 3. Vías de producción de hidrógeno [17].

La eficiencia térmica de un proceso de producción de hidrógeno se puede definir como el poder calorífico inferior del hidrógeno producido dividido entre la energía suministrada al sistema desde todas las fuentes. El hidrógeno útil es aquel que llega al consumidor, por lo tanto los costos de purificación y almacenamiento también deberían ser considerados a la hora de estimar el costo total. Sin embargo, los mayores costos de la producción de hidrógeno resultan de la energía suministrada. El costo de los materiales, suministro de agua, gas natural u otros hidrocarburos, y los procesos finales, la purificación y el almacenamiento, no son especialmente significativos [18].

Actualmente se producen en el mundo aproximadamente 41 millones de toneladas de hidrógeno, que representan un valor energético de 5000 TJ [15]. La demanda de energía primaria mundial en 2003 fue de 9.741 Mtep $\approx 4 \times 10^8$ TJ. Esto significa que con el hidrógeno producido en el mundo se cubrirían apenas 12 ppm de las necesidades mundiales de energía primaria [7]. Una economía mundial que utilice hidrógeno como un portador energético fundamental requerirá un incremento enorme de ese volumen de producción, además de una compleja infraestructura nueva para el transporte y la provisión de hidrógeno a los usuarios.

En la última década se ha llevado a cabo un importante esfuerzo investigador en métodos alternativos para la producción de hidrógeno. Estas metodologías, no siempre nuevas, tienen como denominador común un planteamiento en la línea del “Desarrollo sostenible”: por un lado utilizar el hidrógeno

como fuente energética de bajo impacto en el medio ambiente (reducción de la concentración atmosférica de CO₂ en el mayor grado posible). En segundo lugar, proporcionar un método viable, eficaz y seguro de generación distribuida de energía, en lugar de generarla de forma localizada en grandes centros de producción [19] (como lo son en la actualidad las centrales de generación de energía eléctrica en cualquiera de sus formas).

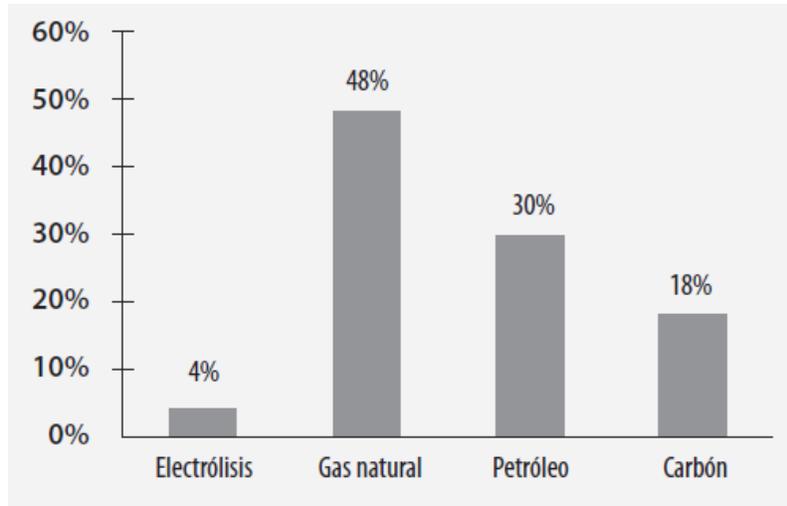


Figura 4. Origen del hidrógeno producido en la actualidad [7].

2.2.1 Procesos de Producción

Podemos encontrar hidrógeno en la naturaleza, pero siempre está en forma enlazada en compuestos orgánicos y en el agua. El hidrógeno puede producirse de diferentes fuentes, como son: carbón, gas natural, gas licuado de petróleo (LP), propano, metano, etanol, gasolina, biomasa, nuclear, así como del agua. En nuestros días la mayor cantidad de hidrógeno se produce de combustibles fósiles como gas natural, petróleo y carbón. Una mínima cantidad de hidrógeno se obtiene de las refinerías de petróleo como subproducto de algunos procesos. La capacidad de producción de hidrógeno se ha incrementado mucho en los últimos años. El 96% del hidrógeno se obtiene por reformación con vapor de agua (76% de gas natural), mientras que con gasificación se obtiene un 4% [20].

a) Conversión química:

En todos estos procesos se produce CO₂ en mayor o menor medida, siendo posible confinarlo. Esto resulta necesario si el proceso se aplica a un combustible fósil de cara a lograr la limpieza medioambiental atribuible al hidrógeno. Si el proceso se aplica a biomasa la captura de CO₂ produciría una emisión negativa de CO₂, aunque quizás el costo económico no se vea justificado [7].

Los principales procesos son:

- Reformado
- Pirolisis
- Gasificación

Procesos de Reformado

Estos procesos son los más habituales hoy en día para la obtención de hidrógeno. Se pueden clasificar en endotérmicos y exotérmicos. Los primeros requieren el aporte de calor desde una fuente externa, como en el reformado con vapor de agua; los segundos liberan calor en la reacción, siendo el caso de la oxidación parcial. En el reformado autotérmico se produce una combinación de los dos procesos, obteniéndose un balance neto de calor nulo.

- **Reformado con vapor de agua**

El proceso de reformado con vapor de agua (SMR, “Steam Methane Reformer”) se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLP, hidrocarburos líquidos, etc) y alcoholes. De todos ellos el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural.

Aunque minoritario, también es posible aplicar el reformado con vapor de agua a alcoholes y a gasolinas. La utilización de alcoholes, especialmente de metanol, resulta menos endotérmica que la del gas natural y se verifica a temperaturas mucho más bajas (200 a 300°C), alcanzándose conversiones próximas al 99% [7]. Este hecho hace que este tipo de reformado sea interesante para producir hidrógeno embarcado en aplicaciones de transporte a partir de metanol mediante un reformador.

La reformación con vapor es una tecnología confiable y muy eficiente. Su eficiencia corresponde al 80% del valor ideal del equilibrio termodinámico [20].

- **Oxidación parcial**

La oxidación parcial (POX, “Partial OXidation”) consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, donde sólo se oxida el carbono (y sólo hasta CO), quedando libre el hidrógeno.

El hecho de que la reacción sea exotérmica y de que se active con facilidad abre una expectativa interesante a la POX como medio para producir hidrógeno embarcado en aplicaciones de transporte, al poder utilizar así la experiencia de vehículos alimentados con gas natural. En este caso no sería factible la captura de CO₂.

La eficiencia del proceso es de alrededor del 70% en grandes producciones industriales. Para el caso de hidrocarburos pesados se produce con una eficiencia del 86%, para el carbón con un 50% y para la biomasa un 65% [21].

- **Reformado autotérmico**

El reformado autotérmico (ATR, “Auto-Thermal Reforming”) se trata de un método que combina el SMR y el POX, de modo que el calor liberado en el segundo se aproveche para el primero, dando lugar a un balance neto nulo. El CO producido es desplazado con agua para producir más hidrógeno y CO₂. La eficiencia del proceso es similar a la del método de oxidación parcial.

Procesos de Pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de calor (normalmente a unos 450°C para la biomasa y 1200°C para el carbón) en ausencia de oxígeno [7]. Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza del combustible

empleado, de la temperatura y presión de la operación y de los tiempos de permanencia del material en la unidad. Los productos que se pueden obtener son:

- Gases compuestos por H_2 , CO, CO_2 e hidrocarburos (normalmente metano).
- Líquidos hidrocarbonados.
- Residuos carbonosos (coque).

La pirólisis ha sido utilizada hace bastante tiempo para obtener el llamado “gas de hulla”, en el que se introduce la hulla en un horno sin aire a $1200^\circ C$, lográndose la descomposición de ésta en coque y un gas con 50% de H_2 , 10% CO, 2% de CO_2 , 30% de CH_4 , 4% de N_2 y 4% de otros hidrocarburos [7].

Procesos de Gasificación

El proceso de gasificación consiste en una combustión con defecto de oxígeno en la que se obtiene CO, CO_2 , H_2 y CH_4 , en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. La gasificación puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón. Si la reacción se verifica con aire se obtiene un “gas pobre” (gas de gasógeno) que en el caso de proceder de carbón contiene entre un 25 al 30% de CO, 65 al 70% de N_2 y algo de O_2 y CO_2 [7]. Para obtener hidrógeno sería necesario efectuar una reacción de desplazamiento sobre dicho gas. Por el contrario, si la reacción se verifica con oxígeno y vapor de agua se obtiene un gas de síntesis (H_2 y CO) que puede ser empleado, además de para producir hidrógeno, para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina.

El caso de la gasificación a partir de carbón merece una exposición algo más detallada, pues resulta un procedimiento masivo para la producción de hidrógeno en el que la captura de CO_2 resulta rentable si se realiza en instalaciones centralizadas (constituyendo entonces el 5% de los costes de inversión) [22]. En concreto, la gasificación de carbón se puede integrar adecuadamente en un ciclo combinado al que además se puede dotar de captura de CO_2 . De este modo se puede hablar de una nueva forma de cogeneración: la producción simultánea de electricidad e hidrógeno. Una vez que se ha limpiado de compuestos de azufre y cenizas el gas obtenido en el proceso de gasificación se somete a una reacción de desplazamiento con lo que se llega a una mezcla de H_2 y CO_2 [7]. Éste último es separado para finalmente purificar el H_2 dejándolo con una pureza del 99.99%. Su baja difusión se debe a los altos costos de construcción para una planta de este tipo de proceso. Aunque es muy probable que los procesos de gasificación se incrementen a corto plazo debido a la necesidad de instalar grandes plantas de producción de hidrógeno.

b) Termólisis

Los procesos de termólisis implican la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor. La consideración de estos procesos como métodos químicos o termolíticos depende de la fuente de calor empleada. Así, se habla de procesos químicos cuando el calor para el proceso se extrae de la propia materia prima a través de una combustión; por el contrario, se habla de procesos de termólisis cuando el calor procede de una fuente externa, como la energía solar concentrada o la energía nuclear de alta temperatura.

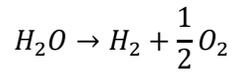
Los principales tipos de procesos termolíticos se pueden agrupar en función de la temperatura de operación en tres clases de procesos, tal como aparecen recogidos en la Tabla 2. El proceso que mayor temperatura requiere es la termólisis directa del agua, que se verifica a partir de 2500 K y por tanto resulta inabordable en la práctica. A temperatura intermedia (Clase II) se tienen los procesos de descarbonización (pirólisis, gasificación y reformado), situados todos alrededor de 1000 K. Por último, a “baja temperatura” (entre 900 y 1000 K) [7] se verifican ciertos ciclos termoquímicos, de los que el de yodo-azufre es el más prometedor.

Tabla 2. Clases de termólisis [23].

Clase I $T \leq 1\ 000\ K$			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas “moderadas”	Ciclos de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $H_2SO_4(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$T \approx 1\ 000$
	Ciclos del tipo UT-3	Hidrolisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro $CaBr_2(s) + H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + 2HBr(g)$ $3FeBr_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HBr(g) + H_2(g)$	$T \approx 900$
Clase II $1\ 000\ K \leq T \leq 2\ 500\ K$			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas “elevadas”	Reducción óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_xO_y \rightarrow xM(g) + y/2O_2$	$T \approx 2\ 500$
	Pirólisis (cracking)	Descomposición térmica de hidrocarburos $C_xH_y \rightarrow xC(g) + y/2H_2$	$T \approx 1\ 000$
	Reformado	Descarbonización de hidrocarburos ligeros $C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + (y/2 + x)H_2$	$T \approx 1\ 000$
	Gasificación	Descarbonización de hidrocarburos pesados $C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + (y/2 + x)H_2$	$T \approx 1\ 100$
Clase III $T > 2\ 500\ K$			
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Termólisis directa del agua		Disociación del agua $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	$T \approx 2\ 500$

- **Electrólisis**

La electrolisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica. Cuando ocurre en condiciones ambiente (25°C y 1 atm) se trata de un proceso poco interesante, como muestra el balance energético de la siguiente ecuación:



El hidrógeno se forma en el cátodo, mientras que el oxígeno lo hace en el ánodo. Para mejorar esta producción puede variarse la composición del agua, por ejemplo, si se añaden sales, la velocidad de reacción aumenta.

Si lo que se desea es producir hidrógeno puro la electrolisis es muy efectiva aunque se produzca sólo en pequeñas cantidades. El proceso de electrolisis tiene una eficiencia generalmente de 75%. La eficiencia de producción de energía eléctrica varía dependiendo del medio por el que se produzca ésta. Lo que significa que la eficiencia total para la producción de hidrógeno mediante electrolisis se encuentra entre el 25-45% o incluso menos si es producido por fuentes de energía renovable [24].

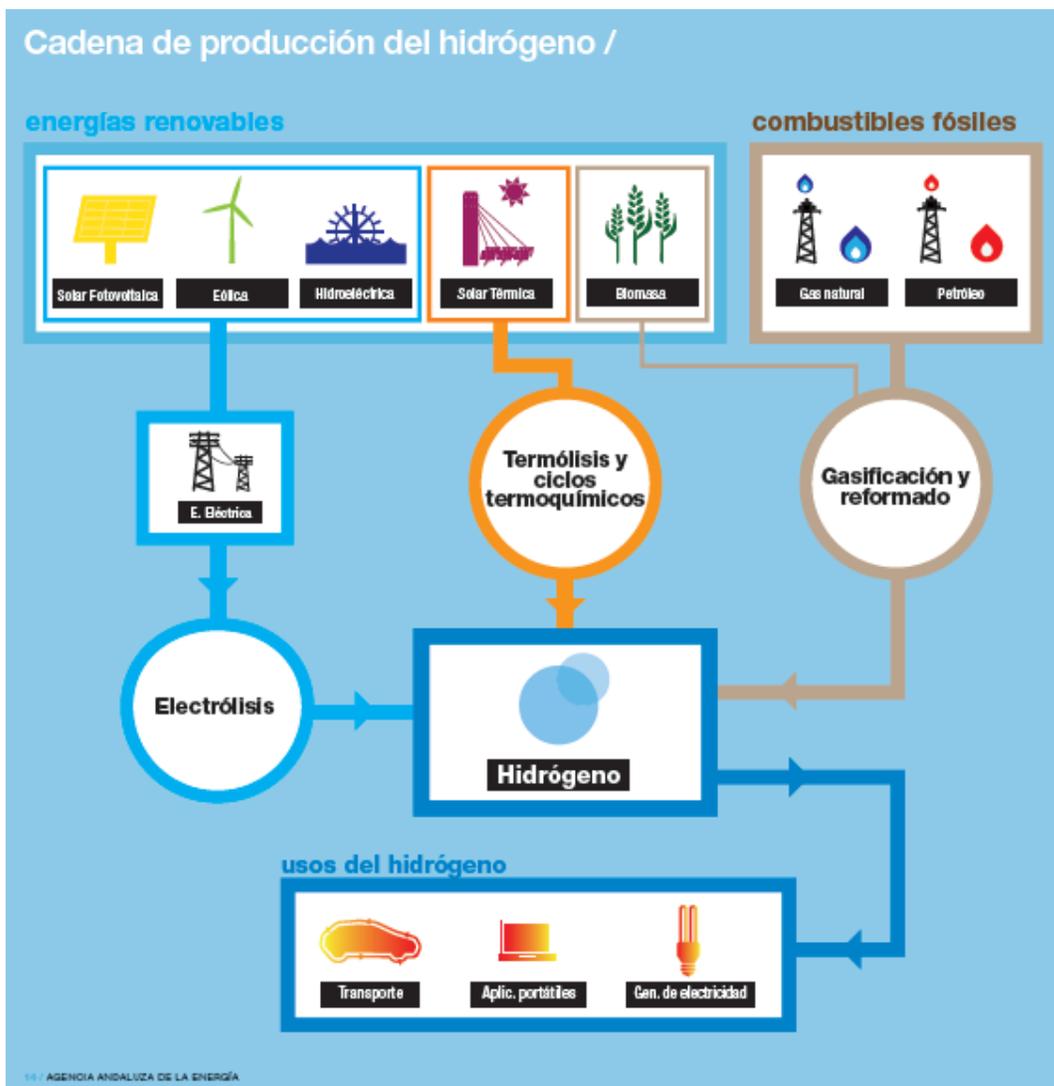


Figura 5. Cadena de producción del hidrógeno [25].

Evolución de los sistemas de producción de hidrógeno

Diversos estudios señalan que a medio y corto plazo, la principal vía de producción de hidrógeno seguirá siendo el reformado con vapor de forma centralizada, en segundo lugar el reformado con vapor pero de forma descentralizada. Cabe destacar que el uso de fuentes renovables y la captura de CO₂ se consideran probables hasta el año 2025.

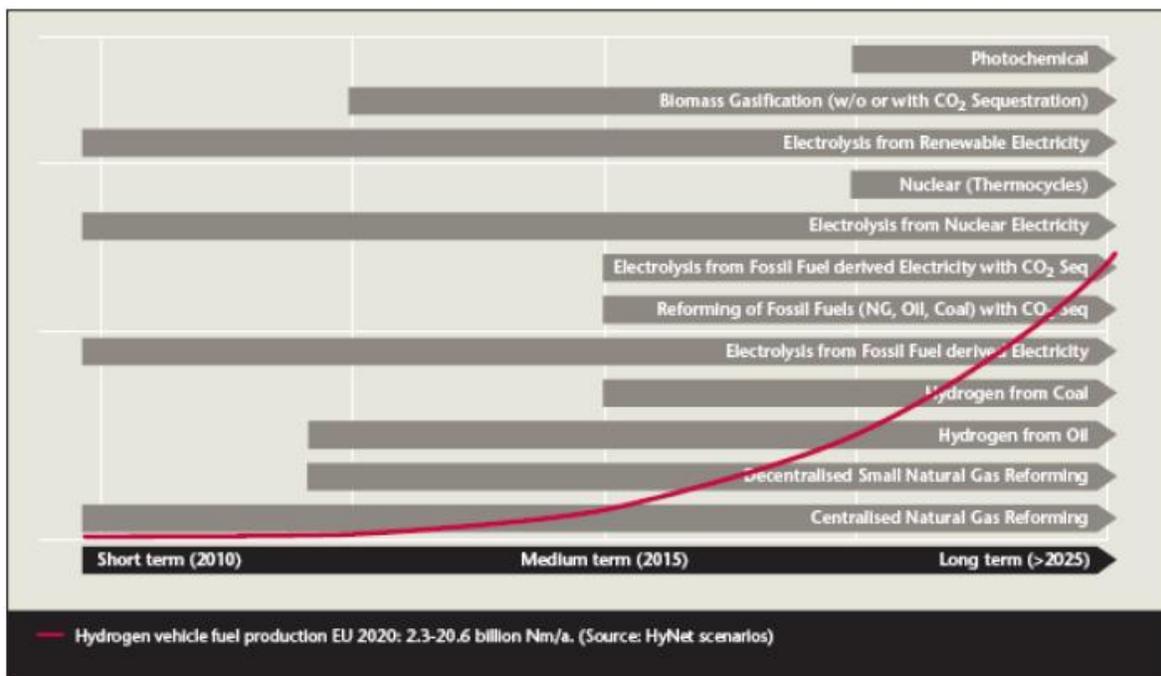


Figura 6. Evolución de la implantación de los sistemas de producción de hidrógeno.

The European Thematic Network on Hydrogen (HyNet): Towards a European Hydrogen Energy Roadmap, prepared by the HyNet partners. 2004. www.HyNet.info

Procesos de Producción en México

En México se empiezan a desarrollar procesos alternativos para la producción de hidrógeno. Los proyectos más destacados y donde se han obtenido mejores resultados son:

- Proceso de fotólisis de agua para obtener hidrógeno, desarrollado en la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional.
- Producción de hidrógeno a partir de la reformación de bioetanol con vapor, proyecto trabajado en el Instituto de Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- Producción de hidrógeno mediante la descomposición del metano empleando catalizadores de níquel y de rodio, en el Instituto Mexicano del Petróleo.
- Obtención de hidrógeno a partir de desechos de frutas y verduras, en el Instituto Tecnológico de Toluca.
- Producción de hidrógeno vía fermentación, en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, BC.

- Proceso electrolítico alcalino para producción de hidrógeno, en el Instituto Tecnológico de Toluca.
- Reformación de etanol a baja temperatura para la producción de hidrógeno por vía catalítica, desarrollado en la Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa.
- Producción de hidrógeno mediante la relación de desplazamiento de agua (WGS) combinada con absorción de CO₂, desarrollado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados de Chihuahua, México.
- Producción de hidrógeno a partir de subproductos lignocelulósicos, del Centro de investigación científica y de educación superior de Ensenada, BC.
- Producción fermentativa de biohidrógeno mediante biopelículas desarrolladas en opuntia imbricada utilizando agua residual láctea, de la Universidad Autónoma de Coahuila.
- Producción de hidrógeno mediante la combinación de las reacciones de desplazamiento de agua y carbonatación de un absorbente de CO₂, del Centro de Investigaciones en materiales avanzados, Chihuahua, México.

Fuente: CONACYT

2.3 Almacenamiento

El hidrógeno puede ser almacenado como gas comprimido, líquido o metal, o como hidruro químico. De todos estos, el hidrógeno líquido es el que posee mayor densidad de energía [26]. Alrededor de un tercio del contenido de energía se pierde en la licuefacción [27]. Por razones de seguridad, y para evitar el incremento de presión, se debe permitir la purga del gas de hidrógeno de manera que el hidrógeno líquido no constituye una solución viable para el almacenamiento a largo plazo en aplicaciones móviles. Los materiales potencialmente útiles como medio de almacenamiento de hidrógeno deben tener las siguientes características:

- La cantidad máxima posible de almacenamiento de hidrógeno por unidad de volumen o de masa.
- La rapidez de las reacciones de captura (hidruración) y liberación (deshidruración) del hidrógeno.
- Las temperaturas y presiones requeridas para la captura y liberación del hidrógeno.
- La vida útil (duración) del medio de almacenamiento
- La disponibilidad y costo de los materiales y de las tecnologías de producción

En el caso del empleo de hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es la falta de los medios adecuados para su almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costos, y las características de suministro requeridas. El Departamento de Energía de Estados Unidos establece como objetivos a conseguir en el almacenamiento de hidrógeno al menos una eficiencia en peso (relación entre el hidrógeno almacenado y el peso del sistema de retención) del 6%, o expresado en densidad, 60 kg/m³ ya que un vehículo con una pila de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de unos 500 km [28].

Los métodos tradicionales para almacenar hidrógeno son:

- Almacenamiento en forma gaseosa

El almacenamiento como gas es el más sencillo, aunque las densidades energéticas conseguidas son las menores a menos que se emplee alta presión, ya que la densidad energética depende linealmente de la presión si se asume un comportamiento como gas ideal. Las presiones de trabajo actuales son de 200 bares, llegando a 700 bares en los equipos más avanzados [7]. El consumo energético de este procedimiento viene dado por la necesidad de comprimir el hidrógeno.

Dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa y sus aplicaciones suelen requerir que se encuentre en este estado la vía más simple podría ser su almacenamiento a alta presión [29]. Este tipo de almacenamiento (presiones superiores a 20 MPa) requiere que los depósitos sean pesados y voluminosos, además de plantear cuestiones de seguridad tanto en los vehículos como en los depósitos de almacenamiento, distribución y carga de hidrógeno.

En los últimos años se han desarrollado materiales avanzados, siguiendo varias líneas (aluminio, compuestos, polímeros, fibras, etc.), que presentan un peso muy inferior al acero manteniendo unas buenas propiedades mecánicas de resistencia. Además estos materiales consiguen almacenar hidrógeno a más alta presión [30]. Este procedimiento de almacenamiento resulta común en flotas de autobuses, estando favorecido por la experiencia con vehículos de gas natural.

Una desventaja es que el material utilizado para este tipo de almacenaje es sometido a grandes esfuerzos que pueden ocasionar fatiga, provocando grietas y volviéndolo quebradizo, debido a que el hidrógeno se introduce en el material en el que están hechos.

- Almacenamiento en forma líquida

La opción del almacenamiento de hidrógeno en estado líquido en recipientes criogénicos requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas (21.2 K), haciendo inevitable su pérdida por volatilización incluso empleando las mejores técnicas de aislamiento. Además, el alto consumo energético asociado al enfriamiento, aproximadamente el 30% de la energía almacenada [31], hace que esta opción resulte inviable en la práctica, desde el punto de vista económico, salvo en aquellas aplicaciones donde el costo de hidrógeno no sea un factor crítico y este sea consumido en cortos periodos de tiempo (por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales).

La temperatura de saturación del hidrógeno a 1 atm es de unos 20 K (-253°C). Esa es la máxima temperatura a la que el hidrógeno existe como líquido a presión ambiente [7], y que por tanto debe ser mantenida para poder almacenarlo en ese estado. Esto presenta dos problemas: alcanzar esa temperatura y mantenerla.

Actualmente se está estudiando un sistema híbrido entre la compresión y la licuefacción, el llamado hidrógeno “crio-comprimido”. Se trata de hidrógeno gaseoso a presión pero a temperatura criogénica (77 K, lograda mediante nitrógeno líquido) [32]. Este sistema presenta similares prestaciones volumétricas que el hidrógeno licuado pero reduce considerablemente las pérdidas por evaporación, así como la energía consumida.

- Combinación química (hidruros metálicos)

Los hidruros son compuestos en los cuales el hidrogeno está combinado químicamente y forma parte de una estructura cristalina junto con uno o varios otros elementos. Numerosos metales de transición, y sus aleaciones, pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos.

Estos hidruros se forman por reacción con hidrógeno, siendo éste absorbido en la estructura metálica, y pudiendo ser desorbido gracias a pequeñas variaciones de presión [33].

En el proceso de adsorción es preciso reducir la temperatura y retirar calor del hidruro, favoreciéndose así el proceso de carga de hidrógeno en el hidruro. Por el contrario, en el proceso de desorción es preciso calentar el hidruro y operarlo a una temperatura elevada, de modo que se favorece el proceso de liberación del hidrógeno contenido en el hidruro.

Estos materiales tienen la ventaja de ser almacenadores muy seguros, pues en caso de producirse una pérdida de presión provocada por una ruptura, se enfría el hidruro metálico y se inhibe la liberación adicional de hidrógeno. Y como desventaja, este tipo de materiales pueden deteriorarse debido al cambio de volumen que produce la emisión y absorción de calor asociadas al almacenamiento y liberación del hidrógeno.

La tabla 3 muestra los principales tipos de hidruros que se pueden emplear para almacenar hidrógeno [34]. El elemento A normalmente es una tierra rara o un metal alcalino y tiende a formar un hidruro estable. El elemento B suele ser un metal de transición y sólo forma hidruros inestables. El níquel se suele usar como elemento B por sus propiedades catalíticas para la disociación de hidrógeno.

<u>Compuesto intermetálico</u>	<u>Hidruros</u>
AB_5	$LaNi_5H_6$
AB_2	$ZrV_2H_{5.5}$
AB_3	$CeNi_3H_4$
A_2B_7	$Y_2Ni_7H_3$
A_6B_{23}	$Ho_6Fe_{23}H_{12}$
AB	$TiFeH_2$
A_2B	Mg_2NiH_4

Tabla 3. Principales familias de hidruros metálicos para almacenar hidrógeno [7].

- Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono)

Este tipo de almacenamiento es del tipo molecular, ya que la molécula de hidrógeno (H_2) queda almacenada por medio de enlaces débiles con la estructura del medio sólido.

Recientemente, se ha planteado la posibilidad de llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción en un sólido poroso, lo que presentaría la ventaja de ser una forma más segura y sencilla de manejar el hidrógeno [11], reduciéndose drásticamente la presión necesaria para su almacenamiento.

Actualmente se están investigando diversos hidruros metálicos o químicos para almacenar el hidrógeno. La ventaja de este método es su seguridad y estabilidad, en comparación con el almacenamiento de líquido o gas comprimido. No obstante, introducir el hidrógeno en el hidruro en forma oportuna aun no es posible y para extraerlo actualmente es necesario calentar el hidruro a altas temperaturas.

Formas de Almacenamiento de Hidrógeno Desarrollados en México

En México, se están realizando esfuerzos notables en la síntesis y caracterización de materiales para almacenamiento de hidrógeno en sus distintas formas. Algunos de los trabajos en el tema de almacenamiento de hidrógeno se desarrollan actualmente en algunos de los principales centros de investigación del país, y son:

- **Absorción de hidrogeno en la aleación Mg1.95, Ti0.05, Ni0.95, Cu0.05 preparada por aleado mecánico y tratamiento térmico**

Juan Bonifacio Martínez, Fernando Ureña Nuñez

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Depto. de Química, Carretera México-Toluca, s/n. La Marquesa, Ocoyoacac. C. P. 52750

- **Almacenamiento de hidrógeno en el sistema Ti-Zr**

J. Salmones¹, B. Zeifer², M. Ortega-Avilés³, J. L. Contreras-Larios⁴, V. Garibay-Febles⁵

¹Instituto Politécnico Nacional, Lab. de Catálisis y Materiales, ESIQIE. C.P. 07738, México D. F.

²Instituto Politécnico Nacional, DIM, ESIQIE, UPALM, C.P. 07738, México D. F.

³Instituto Politécnico Nacional, CNMN, UPALM, C.P. 07738, México D. F.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180. C.P. 02200, México D. F.

⁵Instituto Mexicano del Petróleo, LMEUAR, Eje Central L. Cárdenas No. 152, 07730, D.F. México.

- **Producción y caracterización de nanopartículas de níquel sobre nanotubos de carbono por electroless y su aplicación en el almacenamiento de hidrógeno**

Mayra Zyzlila Figueroa-Torres¹, Carlos Domínguez-Ríos¹, José Gerardo Cabañas-Moreno², Karina Suarez-Alcántara², Alfredo Aguilar-Elguézabal¹.

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Depto. de Química de Materiales. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, CP. 31130, Chihuahua, Chihuahua, México.

²Departamento de Ciencia de Materiales, ESFM-IPN UP-ALM, Apdo. Postal 21-408, C.P. 04021, México, DF, México

- **Zeolita natural mexicana, material para su posible uso en el almacenamiento de hidrógeno**

J. L. Iturbe-García, B. E. López Muñoz

Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

- **Almacenadores de hidrógeno del tipo MBH4(H2)_n M = Li, Na, K, Rb, Cs**

María Esther Sanchez-Castro¹, Mario Sanchez-Vazquez²

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey. Km 13, Ramos Arizpe, Coahuila, México.

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, PIIT. Apodaca, NL 66600

- **Materiales para almacenamiento de hidrogeno base Mg-Ni producidas por aleado mecánico**

A. A. Zaldívar-Cadena¹, M. León Santiago², K. Suárez Alcántara², J. Morales-Hernández², J. G. Cabañas Moreno²

¹Depto. de Ecomateriales y Energía – FIC, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66450 San Nicolás de los Garza, N.L.

²INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, UPALM, Col. Lindavista, 07738, México, D. F.

Fuente: CONACYT

2.4 Transporte y Distribución de Hidrógeno

Una vez almacenado el hidrógeno es posible que el consumidor final demande un servicio de distribución. En la actualidad y para la demanda exclusivamente industrial de hidrógeno el transporte se realiza de dos maneras:

- Por carretera en botellas presurizadas.
- Por ferrocarril o barco en botellas presurizadas o depósitos criogénicos.

Desde hace unos 50 años existen aproximadamente 1,500 km de “hidrogenoductos” en Estados Unidos, Alemania y Francia, principalmente. Los gaseoductos convencionales para gas natural admiten una mezcla de hidrógeno en gas natural de entre el 5 y el 30% [7]. Y la construcción de gaseoductos para hidrógeno no supone un gran inconveniente ni técnico ni económico.

El proyecto HyWAYS de la Unión Europea [35] prevé diferentes formas de distribución de hidrógeno atendiendo a las aplicaciones:

- Hidrogeneras con servicio de hidrógeno presurizado. A nivel de transporte por carretera estarían dedicadas al vehículo privado y autobuses urbanos, así como a camiones y furgonetas de reparto. Todas estas aplicaciones serían en mercados masivos. También se aplicaría este suministro al transporte ferroviario, siendo un nicho de mercado de corto plazo el de transporte de viajeros. En cuanto al transporte marítimo, se produciría un mercado a corto plazo en embarcaciones destinadas a ríos y lagos.
- Hidrogeneras con servicio de hidrógeno líquido. El mercado se establecería a corto plazo para motocicletas, suministrando el hidrógeno en cartuchos.
- Hidrógeno canalizado. Se destinaría a aplicaciones estacionarias, tanto para el sector residencial/comercial con pilas de combustible de menos de 200 kW, como para aplicaciones de generación distribuida con pilas de más de 200 kW [7].
- Suministro en botellas a presión. Se destinaría a la aviación y vehículos de gran uso, siendo ambos campos nichos de corto plazo. Bajo este formato se suministraría el hidrógeno también a aplicaciones portátiles, en sustitución de las actuales baterías.

2.5 Seguridad

No existe combustible que esté exento de ciertos riesgos. De hecho, las propiedades que convierten a una sustancia en un buen combustible son las mismas propiedades que lo convierten en una sustancia potencialmente peligrosa. Por lo general cuanto mejor sea un combustible, mayores son las medidas de seguridad con las que hay que manejarlo. Y el hidrógeno no es una excepción.

El hidrógeno es considerablemente menos denso que el aire. Además, se difunde en el aire más rápidamente que otros combustibles, esto es, que el hidrógeno que fuga se eleva rápidamente y se dispersa en tanto no se trate de un lugar cerrado. El hidrógeno es inodoro, lo que dificulta la detección de fugas; pero, en la medida que se disponga de oxígeno suficiente, no resulta tóxico. Además es un gas altamente volátil e inflamable, y en ciertas circunstancias la mezcla de hidrógeno y aire puede llegar a ser explosiva. Las implicaciones para el diseño de los sistemas de celdas de combustible son obvias, y las consideraciones de seguridad deben ser muy tenidas en cuenta [1]. Además, cabe mencionar, que una llama de hidrógeno es prácticamente invisible. Se necesitan sensores de hidrógeno que proporcionen advertencias ante situaciones peligrosas.

2.6 Ventajas y Desventajas del uso de Hidrógeno

Existen algunas ventajas que hacen al hidrógeno una buena alternativa como fuente de energía, entre las que podemos destacar:

- Es extremadamente volátil, lo que provoca que tienda a difundirse (hacia arriba) a gran velocidad, así se evitan grandes concentraciones. Esta propiedad lo hace seguro cuando no se trabaja en espacios cerrados o confinados.
- No es tóxico, por lo que si no existe combustión no hay riesgo para la salud humana.
- Tiene una baja densidad energética por unidad de volumen, por lo que la energía liberada por la combustión de un cierto volumen de hidrógeno a una cierta presión es menor que la de otros combustibles (esta propiedad que dificulta el almacenamiento de hidrógeno, es una ventaja desde el punto de vista de la seguridad).
- Como tiene bajos niveles de inflamabilidad y detonación, es más difícil que se produzca la combustión con concentraciones pobres.
- La alta temperatura de combustión espontánea del hidrógeno es otra ventaja adicional.

Aunque también existen algunos inconvenientes en contra, entre los que podemos mencionar:

- Su alta densidad energética por unidad de masa lo convierte en un buen combustible, pero es una desventaja en cuanto a seguridad.
- Tiene una muy baja energía de activación comparado con otros combustibles, es decir hay que añadir muy poca energía a una mezcla potencialmente inflamable para que se inicie la combustión. Esto es una gran ventaja en procesos de combustión y sobre todo en procesos electroquímicos, pero es una gran desventaja desde el punto de vista de seguridad, ya que cualquier chispa puede activar la reacción no deseada.
- Su baja temperatura de licuefacción complica no sólo funcionalmente el almacenamiento y uso del hidrógeno líquido, sino también la seguridad asociada.

- Debido al pequeño tamaño de su molécula, el hidrógeno puede fugarse fácilmente, por lo que las instalaciones de almacenamiento y distribución de hidrógeno deben estar especialmente bien selladas y correctamente inspeccionadas para detectar las fugas.
- El hecho de que sea invisible e inodoro hace que los escapes sean indetectables con los sentidos por lo que se requiere tener equipos de detección.
- Su llama es invisible, lo cual supone un peligro extra.
- Por sus altos rangos de inflamabilidad y detonación, es más peligroso que otros combustibles.

Hay algunos datos que avalan la seguridad asociada al hidrógeno, siendo el principal el hecho de que su producción y uso industrial es una tecnología relativamente madura, que puede presumir de un pequeño índice de accidentes y siniestros. No ha habido muchos accidentes en casi 100 años de producción industrial, a la que se dedica un 1.8% del consumo energético mundial para producir 50,000 millones de metros cúbicos al año [7].

En México, la tecnología del hidrógeno empieza a dar sus primeros frutos importantes, ya que existen grupos de investigación distribuidos a lo largo del país que están enfrentando y resolviendo problemas relacionados con la producción, almacenamiento, distribución y desarrollo de pilas de combustible y sus aplicaciones. Además empiezan a surgir grupos importantes dedicados a estudios teóricos a través de modelamiento y simulación molecular de materiales para celdas de combustible. La revisión de normas para el uso del hidrógeno empieza a desarrollarse también en México.

Capítulo 3. Celdas de Combustible

Una celda de combustible es un sistema de flujo estable, en el cual el combustible y el oxidante se suministran desde una fuente externa que provee un medio de transformar energía química en eléctrica, sin combustión y sin contaminar el aire ni el agua, en un proceso continuo y directo mediante reacciones de reducción y oxidación en presencia de un catalizador, y elimina los productos de la reacción [36].



Figura 7. Celda de Combustible [37].

A diferencia de las máquinas de combustión cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y limitada por la temperatura, la eficiencia teórica de las celdas de combustible está dada por las leyes de Faraday, que relacionan directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de material reactivo, es decir, con la cantidad de combustible. La mayor ventaja de las celdas de combustible descansa realmente en el hecho de que no están limitadas por la temperatura, lo cual les otorga el gran beneficio de alcanzar altas eficiencias [38].

Para la mayoría de las aplicaciones, el hidrógeno gaseoso ha sido seleccionado como combustible debido, principalmente, a su alta reactividad, a su alta densidad de energía almacenada y a su posible obtención a partir de diversas fuentes. Por otra parte, el oxidante más común es el oxígeno, el cual puede ser obtenido del aire y almacenado fácilmente. La elección de hidrógeno y oxígeno en una celda de combustible obedece, además, al favorable hecho de que, en este caso, los únicos productos de reacción son agua, corriente eléctrica y calor útil.

3. Historia

Las primeras noticias que se tienen sobre celdas de combustible son de Sir Humphrey Davy, que creó en 1802 una celda de combustible muy simple, aunque el resultado de sus experimentos no está bien documentado.

El principio de la celda de combustible fue descubierto por el científico Christian Friedrich Schönbein en Suiza en 1838 y publicado en la edición de enero de 1839 del "Philosophical Magazine".

En 1839, el galés William Grove, hizo público un experimento que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Su experimento consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrolito. Grove

comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica que se podía usar a su vez para generar hidrógeno y oxígeno.

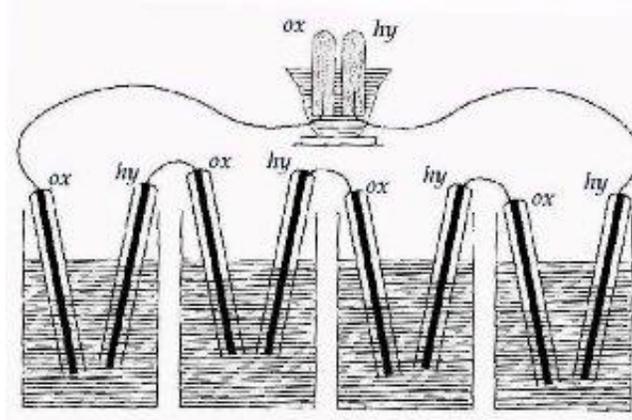


Figura 8. Esquema de la celda de Grove [39].

Tanto William Grove como Christian Friedrich Schönbein denominaron su experimento, en principio, como “batería de gas”.

En 1889 los químicos británicos Ludwig Mond y Charles Langer utilizaron aire y gas de industrial procedente del carbón en un intento por construir una versión práctica de la batería de gas de Grove y llamaron a este dispositivo "celda de combustible".

En 1932 surgieron los primeros prototipos relacionados con las pilas de combustible de los ensayos llevados a cabo por Francis Thomas Bacon, ya que logró mejorar los costosos catalizadores de platino empleados por Mond y Langer, usando para ello un electrolito alcalino de alta corrosión y unos electrodos de níquel. Pero no fue sino hasta 1959 cuando se logran vencer los retos tecnológicos y Bacon finalmente creó un dispositivo capaz de producir una cantidad considerable de energía. Su dispositivo producía 5 kW que alimentaban una máquina de soldadura.

A principios de la década de 1960, la NASA necesitaba una forma de proporcionarles electricidad a los vuelos espaciales tripulados y las celdas de combustible eran la solución. Eran más seguras que la energía nuclear, más barata que la solar y más liviana que las baterías.

En 2008 Honda comienza la venta del vehículo eléctrico con pilas de combustible, FCX Clarity y además Panasonic se convierte en la primera empresa en el mundo en vender la pila de combustible para uso doméstico.

En 2013, se presenta una pila de combustible que podría representar la transición a las pilas asequibles. La empresa británica "ACAL Energy" desarrolló una pila de combustible que ha alcanzado un tiempo de operación de 10,000 horas en las pruebas de resistencia de una pila de combustible utilizando su tecnología FlowCath. A diferencia del diseño de una pila de combustible convencional de hidrógeno, la tecnología FlowCath no se basa en el platino como catalizador, ofreciendo así una alternativa de coste potencialmente menor. El platino ha sido sustituido por un catalizador líquido patentado que actúa como refrigerante y catalizador para las células y mejora radicalmente la durabilidad de la pila de combustible al tiempo que reduce el coste del sistema.

Historical development of the Fuel Cell

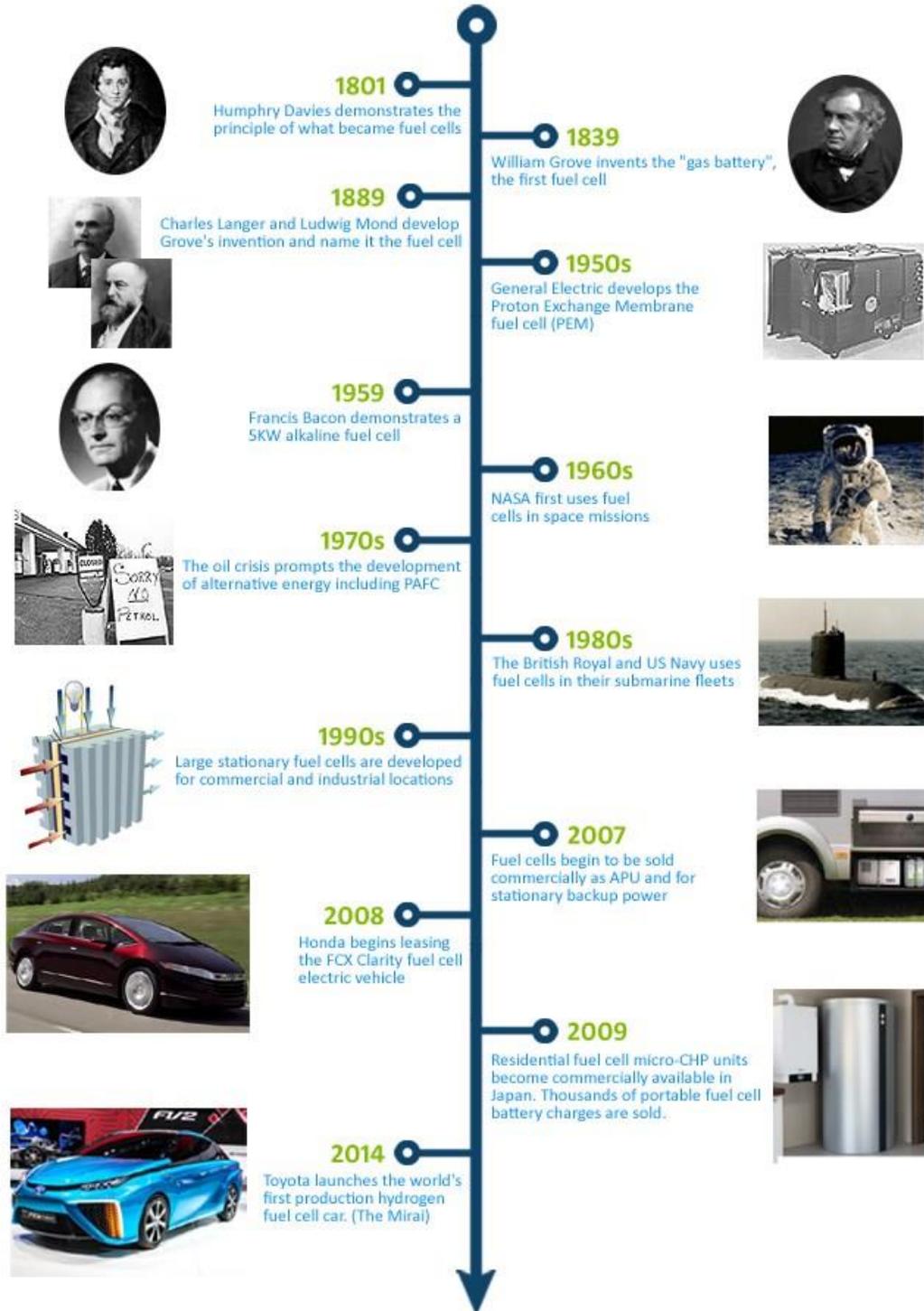


Figura 9. Línea del tiempo de las Celdas de Combustible [40].

3.1 Partes Principales

Una celda de combustible está constituida por las siguientes partes:

- **Los electrodos.** El ánodo, que suministra los electrones al circuito externo, y el cátodo, que los recibe del circuito externo. Los electrodos separan al combustible y al oxidante del electrolito, y están hechos de materiales porosos para incrementar el área sobre la cual ocurre la reacción. El material debe ser electrocatalítico para así incrementar la velocidad de reacción de transferencia electrónica.
- **El electrolito.** El tipo de electrolito usado clasifica a las celdas de combustible, y determina el flujo de iones y la temperatura de operación de la celda; puede ser ácido, transportando iones positivos H^+ , o alcalino, transportando iones negativos OH^- . Puede ser, además de acuoso, líquido y también sólido, que son los adecuados para las celdas que funcionen a elevadas temperaturas.
- **El combustible.** Los combustibles utilizados en las celdas de combustibles son el hidrógeno, el gas natural, hidrocarburos ligeros, etc.; sin embargo el hidrógeno gaseoso es el único que podría ser el de mayor aplicación. El hidrogeno tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible, y en caso de accidente se dispersa rápidamente. Cuando reacciona con el oxígeno en las celdas de combustible, este puede producir electricidad directamente.

Otros combustibles no son tan reactivos, por lo cual requieren catalizadores metálicos; o son tóxicos, y por tanto inseguros. En las celdas de combustible utilizadas como fuente de energía móvil, el uso de metano o metanol, en lugar de hidrógeno puro, reduce drásticamente el volumen de almacenamiento para un rango de operación requerido.

- **Catalizadores.** La tecnología de las celdas de combustible fue en sus principios limitada por los catalizadores, ya que en las celdas de combustible de baja temperatura que usan electrolitos acuosos se requerían metales nobles caros, tales como el platino, para aumentar la velocidad de la reacción en los electrodos.
- **Oxidante.** Aunque el oxígeno es el gas oxidante, no es necesario utilizarlo puro, ya que para muchas de las aplicaciones se usa el aire como el oxidante.



Figura 10. Componente de una celda de combustible [41].

3.2 Principio de Funcionamiento

En una celda de combustible, el combustible y el oxidante reaccionan isotérmicamente, por lo cual se produce una reacción en cada electrodo por separado. Primeramente el combustible y el aire son introducidos en la celda, el combustible usado alimenta el ánodo de la celda y el oxígeno del aire (que siempre es uno de los reactivos) actúa como oxidante en el cátodo. En contacto con un catalizador, las moléculas de hidrógeno se descomponen en electrones y protones, H^+ . Los iones de hidrógeno se trasladan a través del electrolito, que impide el paso de electrones, y al llegar a la otra cara del electrolito se unen al oxígeno contenido en el aire que alimenta al cátodo [4]. El catalizador combina los protones con los electrones y el oxígeno del aire para formar agua y las emisiones se reducen a vapor de agua. Entre los dos polos de la celda se genera así una diferencia de potencial eléctrico.

El electrolito no sólo transporta hacia el electrodo los reactivos disueltos, sino también conduce la carga iónica entre los electrodos y, por lo tanto, cierra el circuito eléctrico, además de proporcionar una barrera física entre los gases combustibles y oxidantes que evita que se mezclen directamente. Por otra parte, las funciones de los electrodos porosos son:

- a) proporcionar sitios superficiales en los cuales se lleven a cabo las reacciones de transferencia electrónica;
- b) conducir los iones desde o hacia la interface una vez que estos son formados, y
- c) establecer una barrera física para separar la fase gaseosa y el electrolito.

Está implícito que el material del electrodo debe ser electrocatalítico, con el fin de incrementar la velocidad de la reacción de transferencia electrónica, además de ser poroso y conductor. La porosidad del electrodo debe ser tal, que permita la debida permeabilidad al electrolito y a los gases reactivos, pero al mismo tiempo debe impedir una fácil inundación por el electrolito o el secado por los gases de una manera unilateral.

Mientras la pila se esté alimentando con los elementos necesarios se obtendrá corriente eléctrica de manera continua, y dado que el saldo final de las reacciones anódica y catódica es exotérmico, se generará calor en el interior de la celda que será preciso evacuar para mantener la reacción dentro de unos límites establecidos con objeto de optimizar la eficiencia y no degradar el electrolito.

Un aspecto importante en el funcionamiento de una celda de combustible es realizado por la interface formada entre los reactivos gaseosos, el electrolito y el catalizador en los electrodos porosos. Actualmente, una buena cantidad del esfuerzo de investigación en celdas de combustible se dedica a reducir el espesor de los componentes de la celda y, al mismo tiempo, a refinar y mejorar la estructura del electrodo y la fase del electrolito, con el fin de obtener un mejor rendimiento electroquímico mientras se disminuyen los costos.

3.3 Ecuaciones de Comportamiento

La reacción global de la pila, considerando de manera conjunta ambos electrodos, es la reacción de combustión del hidrógeno, aunque a diferencia de en un proceso de combustión, en una pila esta reacción se verifica en condiciones relativamente próximas a la reversibilidad pues el combustible y el comburente no entran en contacto dando lugar a una reacción de combustión, sino que verifican una reacción electroquímica, con irreversibilidades menores. Por otra parte, el trabajo eléctrico se

obtiene de forma directa, sin necesidad de transformar el calor liberado en la reacción en trabajo mecánico previamente.

El balance energético para un sistema abierto que opera en régimen permanente viene dado por la siguiente ecuación, en la que todos los flujos energéticos se refieren a 1 Kmol de combustible, “p” designa los diferentes productos de la reacción, “r” los reactivos y todos los términos se consideran positivos.

$$-\bar{q} - \bar{w} = \sum n_p \bar{h}_p - \sum n_r \bar{h}_r$$

$$\sum n_r \bar{h}_r = \bar{q} + \bar{w} + \sum n_p \bar{h}_p$$

Despejando \bar{w} de la ecuación:

$$w_e = \sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p - \bar{q}$$

El balance de entropía para el mismo sistema, considerando que para operar de forma isoterma disipa calor al ambiente, a temperatura T_{amb} , se muestra en la siguiente ecuación:

$$\sum n_r \bar{s}_r + \bar{s}_{gen} = \frac{\bar{q}}{T_{amb}} + \sum n_p \bar{s}_p$$

Por reversibilidad la entropía generada es muy baja, y para fines del modelado matemático se desprecia, por lo tanto:

$$\bar{q} = \left(\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p \right) T_{amb}$$

Sustituyendo \bar{q} en la ecuación obtenemos el trabajo generado por una celda de combustible:

$$\bar{w}_e = \sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p - T_{amb} \left(\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p \right)$$

Donde el trabajo será máximo cuando la celda opere de forma internamente reversible.

3.4 Eficiencia

La eficiencia térmica de un aparato de conversión energética se define como el cociente de la cantidad de energía útil producida y el cambio de energía química almacenada (comúnmente denominada energía térmica) y que se produce cuando un combustible reacciona con un oxidante.

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H}$$

En el caso ideal de una celda de combustible, el cambio en la entalpía ΔH de la reacción es aprovechable como energía eléctrica útil a una temperatura de la conversión. La eficiencia ideal de una celda de combustible, operando reversiblemente, es entonces:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

La eficiencia más utilizada de una celda de combustible está basada en el cambio de entalpía derivada de la combustión del hidrógeno en oxígeno y donde se tiene como producto de la reacción agua en estado líquido.

En condiciones estándar, es decir a 25°C, concentraciones de productos y reactivos 1 M y 1 atm de presión, la energía calorífica del sistema en la reacción tiene un valor de -286 kJ/mol y es denominado como HHV (higher heating value).

El máximo cambio de energía libre de Gibbs a condiciones estándar en una celda hidrógeno es de $\Delta G = -237.2$ kJ/mol, por tanto, la eficiencia termodinámica de una celda de combustible ideal operando reversiblemente con hidrógeno y oxígeno puros en condiciones estándar es:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-237.2 \text{ kJ/mol}}{-286 \text{ kJ/mol}} = 0.83$$

La eficiencia real de una celda de combustible, se puede expresar como la relación entre la tensión de la celda en operación y su tensión ideal. La tensión real de la celda es menor que la tensión ideal debido a las pérdidas asociadas con las polarizaciones de activación, óhmicas y de concentración de la celda.

$$\eta_{Real} = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Potencia útil}}{\left(\frac{\Delta G}{0.83}\right)} = \frac{\text{Tensión real} \times \text{corriente}}{\text{Tensión ideal} \times \frac{\text{corriente}}{0.83}}$$

La eficiencia real en una celda de combustible se puede expresar finalmente como:

$$\eta_{Real} = \frac{0.83 \times V_{Real}}{V_{ideal}}$$

La tensión ideal de una celda reversible con hidrógeno y oxígeno puros a 1 atm de presión y 25 °C es: 1.229 V. Por lo tanto, la eficiencia térmica de una celda real funcionando a tensión de V_{celda} , basado en el poder calorífico superior del hidrógeno, está dada por:

$$\eta = 0.83 \times \frac{V_{celda}}{V_{ideal}} = \frac{0.83 \times V_{celda}}{1.229} = 0.675 \times V_{celda}$$

Una celda de combustible puede operar a diferentes densidades de corriente (expresadas en A/cm²). La tensión de celda correspondiente determina entonces la eficiencia de la celda, una disminución en la densidad de corriente aumentaría la tensión de salida de la celda y de ese modo se incrementa la eficiencia de la celda. Si se reduce la densidad de corriente, el área de celda activa se debe aumentar para obtener la potencia requerida. Por lo tanto, al elevar la eficiencia de la celda, el costo de capital aumenta, pero disminuye el costo de operación.

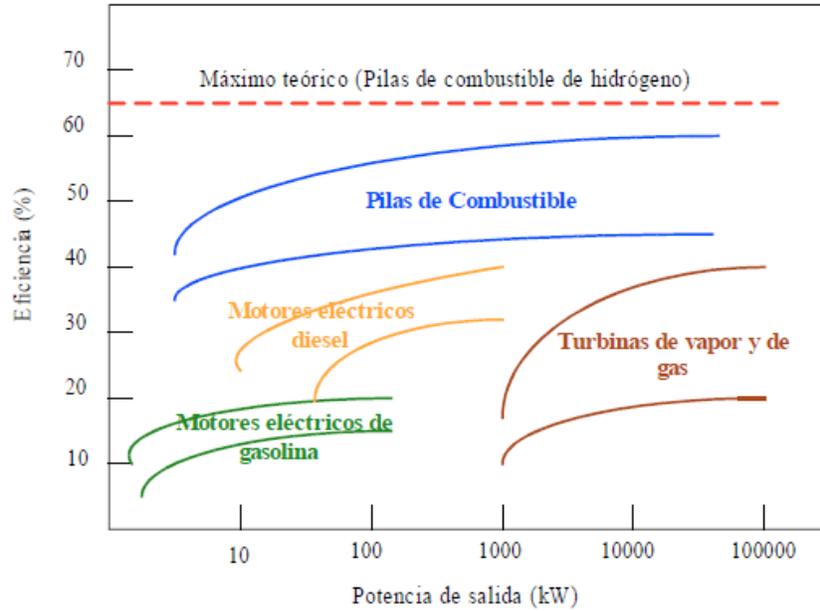


Figura 11. Comparación de eficiencias de sistemas de generación de potencia eléctrica [42].

3.4 Curva de Polarización

La curva de polarización representa la relación entre el potencial real producido por una pila y la corriente que la atraviesa. Esta curva representa la eficiencia electroquímica de la celda para todo rango de operación.

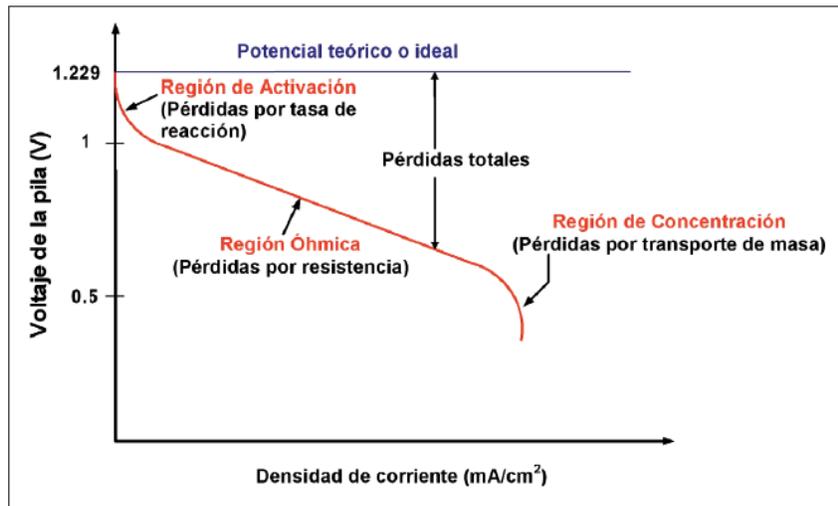


Figura 12. Curva típica de polarización (funcionamiento real) de una celda de combustible [43].

La potencia real de la celda es menor a la potencia ideal debido a las diferentes tipos de pérdidas irreversibles. En la curva de polarización podemos observar como a densidades de corriente baja, la pérdida por la polarización de activación es dominante, para valores intermedios prevalecen las pérdidas resistivas, pero a densidades mayores de corriente se puede observar que las pérdidas por

concentración superan a las anteriores. Todas estas pérdidas son provocadas por múltiples fenómenos, como son:

- **Pérdidas por activación:** Se derivan de la activación de energía en las reacciones electroquímicas en los electrodos. Estas pérdidas dependen de las reacciones realizadas, del material del electrocatalizador y su microestructura de las actividades de los reactantes, y de la disminución de la densidad de corriente.
- **Pérdidas Óhmicas:** Son causadas por la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, la resistencia electrónica en los electrodos, la corriente en los colectores e interconexiones, y la resistencia de contacto. Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente, dependen de la selección del material y la geometría del “Stack”, y de la temperatura.
- **Pérdidas por transporte de masa:** Es el resultado por las limitaciones en el transporte de masa de los reactivos y depende fuertemente de la densidad de corriente, de la actividad de los reactantes, y de la estructura del electrodo. Estas pérdidas son más acusadas para valores altos de corriente. La caída de tensión se debe principalmente al exceso de concentración de reactivos que existe próximo a las superficies catalizadoras.

La curva de polarización varía con la temperatura y la presión a la que opere la celda, así, si variamos cualquier parámetro que provoque un aumento en la tensión de polarización será beneficioso porque se conseguirá una mayor potencia y mayor eficiencia electroquímica. Cuando la presión de operación aumenta, la tensión de polarización también aumenta. Esto es debido a que la relación de reacciones químicas es proporcional a las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno. Con las variaciones de temperatura, la curva de polarización aumentará cuando la temperatura de operación también aumente. El aumento de la temperatura propicia la transferencia de masa y reduce la resistencia interna de la celda.

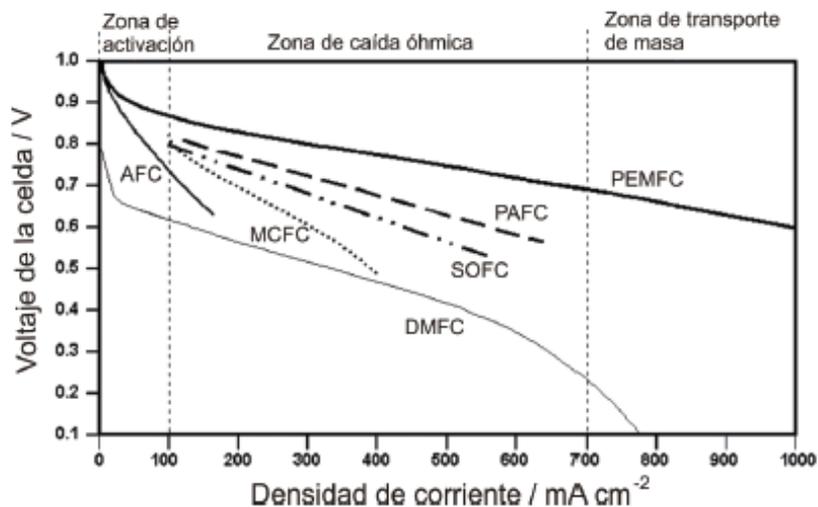


Figura 13. Curvas de polarización de diferentes celdas de combustible [44].

3.5 Tipos de Celdas de Combustible

Existen diferentes clases de celdas de combustible según el tipo de electrolito utilizado, ya sea sólido o líquido. La naturaleza del electrolito les confiere diferentes pautas de funcionamiento y características, como pueden ser la temperatura de operación, los gases reactantes, los materiales utilizados para su construcción, o incluso su vida útil y área de aplicación.

Como todas las celdas operan a diferentes temperaturas se puede hablar de celdas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a 200°C y las de baja temperatura, cuya operación puede llegar sólo hasta los 200°C. La clasificación de alta y baja temperatura es quizá la más adecuada, debido a las aplicaciones que unas y otras celdas tienen. En general, las celdas de combustible de alta temperatura tienen como objetivo principal la generación de energía eléctrica para una potencia mayor a 1 MW, mientras que las de baja temperatura se están diseñando para salidas menores a 1 MW [38].

Las celdas de combustible de alta temperatura están diseñadas para aplicaciones de generación donde se requiere mucha potencia debido a su mayor eficiencia comparada con las de baja temperatura. Esto se debe gracias a que las reacciones de oxidación y reducción no necesitan de materiales electrocatalizadores ya que estas ocurren con mayor facilidad. Cuando las reacciones son a baja temperatura es necesario el uso de electrocatalizadores basados en metales nobles como el platino.

Las celdas de combustible más conocidas son las siguientes:

- **Celda de Combustible de Membrana de intercambio protónico (PEM)**

Tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial de energía bastante importante, tal como en el caso de los automóviles.

En general, el desempeño de las celdas PEM es muy variado, ya que éste depende de la presión, temperatura y calidad de los gases, entre otros parámetros. El desempeño actual de las celdas PEM está representado por resultados del laboratorio nacional de Los Álamos, Estados Unidos, en donde se han mostrado valores de 0.78 V por celda a corrientes de 200mA/cm² a presiones de 3atm de H₂ y 5atm de aire, usando cargas de Pt de 0.4mg/cm² [38].

Dos tipos de cadenas de fluorocarbonos son los polímeros más empleados, el Nafión (DuPont) y los ionómeros perfluorosulfonatos de Dow Chemical Co. El Nafión funciona hasta una temperatura de 85°C y la membrana de Dow puede emplearse en forma conveniente hasta cerca de 100°C.

Principales características:

- Electrolito: membrana de polímero sólido
- Catalizador: platino
- Temperatura de operación: alrededor de los 80-95°C
- Eficiencia eléctrica: 40-60%

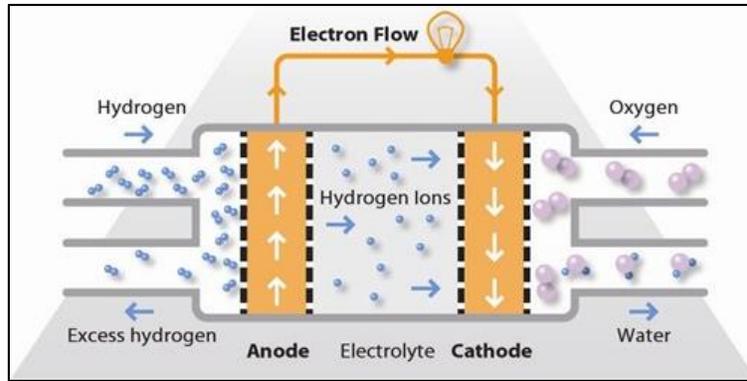


Figura 14. Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico [45].

- **Celda de combustible de Metanol (DMFC)**

Las celdas de combustible de metanol directo no tienen muchos de los problemas de almacenamiento que tienen otras celdas, ya que el metanol tiene mayor densidad energética que el hidrógeno. Como el metanol es líquido, es también fácil de transportar y suministrar al público.

Dado que la temperatura mínima de operación de este tipo de celdas es baja, se pueden utilizar en aplicaciones de pequeño tamaño, como en teléfonos móviles, cargadores de batería, etc.

La ventaja de estas celdas es su funcionamiento a baja y media temperatura, debido a que el metanol es un combustible líquido a temperatura normal. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el metanol es producto del gas natural, y no se estaría evitando el uso de combustibles fósiles para la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Principales características:

- Electrolito: membrana de polímero sólido
- Catalizador: platino
- Temperatura de operación: alrededor de los 50-120°C
- Eficiencia eléctrica: por encima del 40%

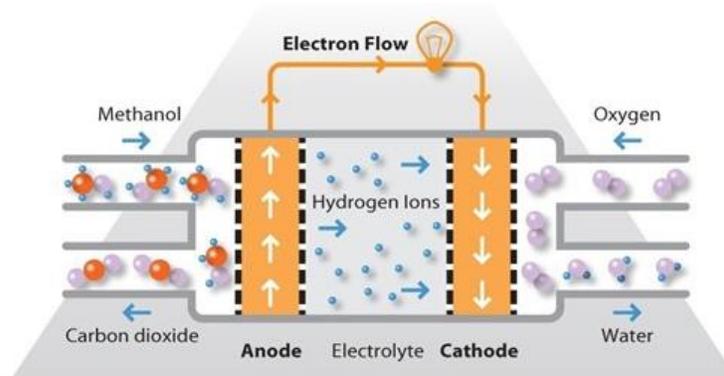


Figura 15. Celda de combustible de Metanol [46].

- **Celdas de Combustible Alcalinas (AFC)**

Utilizadas por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta un 70% [38]. El electrolito en estas celdas es KOH (hidróxido de potasio) concentrado al 85% si es operada a altas temperaturas ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) y entre 35 y 50% si se opera a bajas temperaturas ($< 120^{\circ}\text{C}$). La ventaja principal en las AFC es que no son necesarios electrocatalizadores de metales nobles, y se pueden usar Ni, Ag, óxidos metálicos y hasta algunos complejos de Co [47].

Un factor adverso de estas celdas es el efecto nocivo que el CO_2 produce al reaccionar con el hidróxido presente, lo que genera la necesidad de un combustible altamente puro, ya sea como hidrógeno puro o bien mediante sistemas caros de limpieza de combustible reformado capaces de reducir al máximo la concentración del gas carbónico en el flujo del combustible.

Principales características:

- Electrolito: solución de hidróxido de potasio concentrado al 85%
- Catalizador: Ni, Ag, óxidos metálicos
- Temperatura de operación: entre $105\text{-}245^{\circ}\text{C}$
- Eficiencia eléctrica: 60-70%

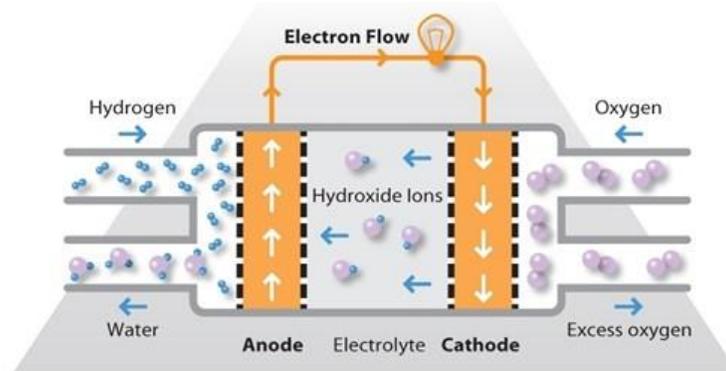


Figura 16. Celdas de Combustible Alcalinas [48].

- **Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)**

Es el tipo de celda de combustible más desarrollado a nivel comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas, etc. Además genera electricidad a más del 40% de eficiencia y puede alcanzar un 85% si el vapor que produce es empleado en cogeneración [38]. También pueden ser utilizadas por vehículos grandes como autobuses y locomotoras ya que en el mercado existen unidades de alrededor de 200kW

Posee la ventaja de que el CO_2 no reacciona con el electrolito, de manera que pueden emplearse, en forma directa, varios combustibles reformados y aire como oxidante. El calor generado por su operación puede ser empleado en un sistema de reformado del combustible o para proporcionar calefacción y/o agua caliente.

Principales características:

- Electrolito: ácido fosfórico líquido

- Catalizador: platino sobre base de carbono
- Temperatura de operación: entre 180-205°C
- Eficiencia eléctrica: 36-42%

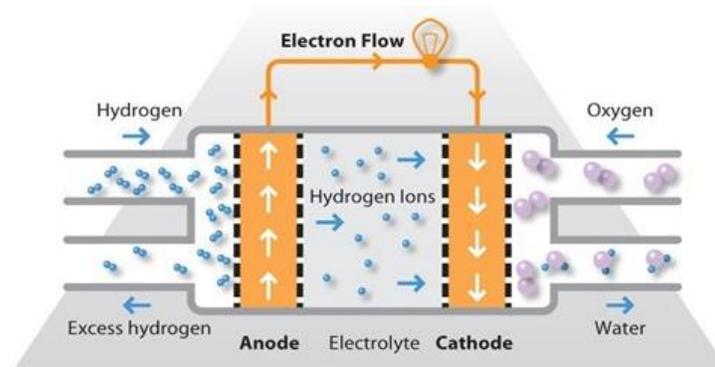


Figura 17. Celda de Combustible de Ácido Fosfórico [49].

- **Celda de Combustible de Carbonato fundido (MCFC)**

Este tipo de celdas prometen altas eficiencias combustible-electricidad y la habilidad para consumir combustibles a base de carbón.

El electrolito empleado es una mezcla de carbonatos alcalinos (Na y K) retenida en una matriz cerámica de LiAlO_2 . En el cátodo el oxígeno reacciona con CO_2 y con electrones para formar iones carbonato, por otra parte en el ánodo la oxidación del hidrógeno consume iones carbonato y forma vapor de agua y dióxido de carbono. Usualmente, en una celda de carbonato fundido, el CO_2 generado en el ánodo es reciclado al cátodo en donde es consumido, esto requiere de algún dispositivo para el transporte y/o aporte de CO_2 .

Las altas temperaturas empleadas permiten alcanzar alta eficiencia global en el sistema y una mayor flexibilidad en el uso de los combustibles disponibles. Pero, por otro lado, para estas condiciones se crea un ambiente químico agresivo que puede minar la estabilidad a la corrosión del sistema y la vida misma de las celdas.

Entre los principales problemas técnicos que enfrentan las MCFC está la caída óhmica producida por el electrolito y la pérdida de estabilidad estructural debida a la solubilidad de los electrodos a base de Ni o NiO en un medio carbonatado a altas presiones de CO_2 .

Principales características:

- Electrolito: carbonatos alcalinos sobre una matriz cerámica
- Catalizador: material de los electrodos (no platino)
- Temperatura de operación: alrededor de 650°C
- Eficiencia eléctrica: 50-60%

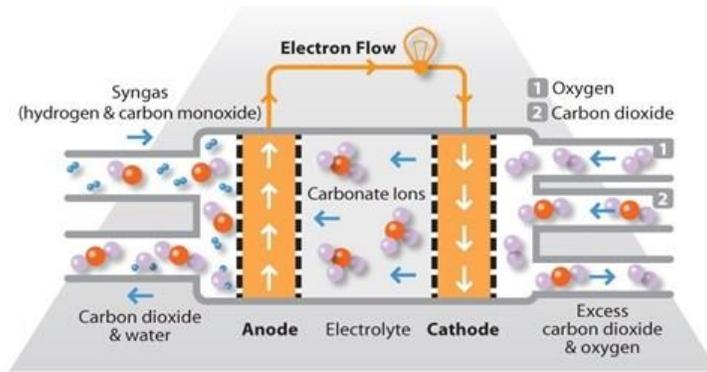


Figura 18. Celda de Combustible de Carbonato Fundido [50].

- **Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)**

Es una celda que puede ser utilizada en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial.

Este sistema normalmente utiliza un material duro cerámico en lugar de un electrolito líquido, permitiendo que la temperatura de operación alcance los 1000°C. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar un 60% [38].

Son sistemas de producción de energía totalmente sólidos que emplean zirconia estabilizada con ytria como electrolito. Como cátodo, se emplea manganita de lantano dopada con estroncio; en este electrodo el oxígeno es reducido para producir iones oxígeno, los cuales son transportados a través del electrolito hasta el ánodo de Ni- zirconia, en donde reaccionan con el hidrógeno para formar agua que libera electrones hacia el circuito exterior. Además de los compuestos anteriores, se emplea cromito de La dopado con Mg o Sr como material interconector entre celdas unitarias. Dado que están relacionadas cuatro capas de materiales cerámicos diferentes, el principal problema en estas celdas es la diferencia en sus coeficientes de expansión térmica, y, por otra parte, el sinterizado del sistema completo presenta problemas mecánicos. Así, uno de los principales retos es el desarrollo de materiales con características térmicas lo más similar posibles.

Una de sus principales ventajas es que presentan una mayor flexibilidad en cuanto al combustible que pueden emplear. Así, en principio, pueden ser utilizados diversos hidrocarburos, alcoholes como combustibles, inclusive CO.

Principales características:

- Electrolito: sólido cerámico u óxido metálico no poroso
- Catalizador: material de los electrodos (no platino)
- Temperatura de operación: 800-1000°C
- Eficiencia eléctrica: 50-60%

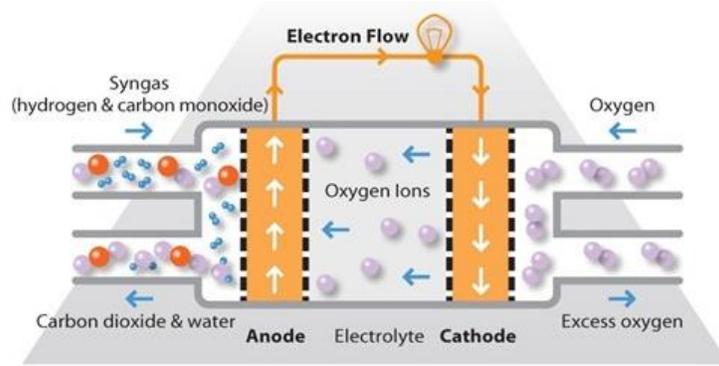


Figura 19. Celda de Combustible de Óxido Sólido [51].

Celdas de combustible y sus principales características

Celda de Combustible	Tipo de electrolito	Portador de carga	Catalizador anódico y catódico	Temperatura operación (°C)	Reacciones electroquímicas
Membrana de intercambio protonico (PEMFC).	Polimero solido	Protón o ion hidrógeno (H ⁺)	Pt - Ru, Pt	40 a 80	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ Reacción Anódica Reacción Catódica Reacción Global de la Celda
Alcalina (AFC)	Hidróxido de sodio NaOH o Hidróxido de potasio KOH	Ion hidróxido (OH ⁻)	Pt - Au, Pt, Ag	65-220	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ Reacción Anódica Reacción Catódica Reacción Global de la Celda
Metanol Directo (DMFC)	Polimero solido	Protón o ion hidrógeno (H ⁺)	Pt	20-90	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ Reacción Anódica Reacción Catódica Reacción Global de la Celda
Acido Fosfórico (PAFC)	Acido fosfórico	Protón o ion hidrógeno (H ⁺)	Pt Pt - Cr - Co Pt - Ni	205	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ Reacción Anódica Reacción Catódica Reacción Global de la Celda
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonato de litio Li ₂ CO ₃ o Carbonato de potasio K ₂ CO ₃	Ion carbonato (CO ₃ ²⁻)	Ni - Cr Ni	650	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ Reacción Anódica Reacción Catódica Reacción Global de la Celda
Oxidos Sólidos (SOFC)	Zirconia estabilizada con itrio	Ion oxígeno (O ²⁻)	NiZrO ₂ Ni	500-1100	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ Reacción Anódica Reacción Catódica Reacción Global de la Celda

3.6 Ventajas y Desventajas de las Celdas de Combustible

Bajo impacto ambiental

Al no haber combustión a alta temperatura, en los gases residuales no se producen ni hidrocarburos sin oxidar ni óxidos de nitrógeno. Tampoco se produce SO_x debido a que el sistema realiza la depuración previa del azufre contenido en el combustible para obtener una larga vida de las celdas electroquímicas. Se puede decir que la tecnología de las celdas de combustible origina niveles de contaminación inferiores al resto de los sistemas de producción basados en combustibles fósiles. El factor de reducción de estos contaminantes químicos varía entre el 99 y el 99,5% [52]. Asimismo, al ser un sistema de alta eficiencia, las emisiones de CO₂ por kWh se reducen drásticamente.

El bajo nivel de contaminación acústica de las pilas de combustible, debido a la inexistencia de partes móviles, permite su utilización en lugares densamente poblados. Un valor característico de ruido que pueden producir es de ≤ 45 db a 10 m [52].

El bajo impacto medioambiental y la flexibilidad de emplazamiento permiten a los sistemas de pilas de combustible ser destinados a la generación distribuida de energía a base de sistemas de baja y media potencia cercanos a los puntos de consumo, eliminando así los costes de transporte y distribución.

Flexibilidad de operación

Una sola celda de combustible normalmente genera una tensión de aproximadamente 0,5V a 1V [52] y puede ser conectada en serie con otras celdas para obtener la tensión deseada (son elementos de bajas tensiones y altas intensidades).

La eficiencia es relativamente constante en un amplio rango de carga (del 30% al 100%). En contraste, los sistemas convencionales son poco flexibles, ya que para optimizar su eficiencia ha de mantenerse la carga por encima del 80%, utilizándose en producción todo-nada. Como consecuencia, algunas unidades de punta operan únicamente durante cortos períodos al año.

Carácter modular

La disponibilidad de las pilas de combustible como módulos independientes incorpora ventajas adicionales. Un cambio de escala a potencias más elevadas se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos, proporcionando así una gran adaptación a la demanda. Se reduce así el coste del kW instalado y requerido en cada momento [52]. La construcción en forma modular implica una producción automatizada, consiguientemente más rápida y de costos reducidos.

Además, permite aunar las ventajas del escalonamiento o fraccionamiento de potencia necesario para optimizar el ahorro de energía con el de una mayor garantía de funcionamiento en caso de paro por avería o por tareas de mantenimiento de una o varias unidades del conjunto.

El rango de tamaños, la modularidad y la capacidad de seguimiento de la carga hacen de las pilas de combustible un atractivo candidato para la generación de energía en una amplia variedad de aplicaciones industriales y residenciales. Con un diseño modular y debido a que la eficiencia de las pilas de combustible es independiente del tamaño, pequeñas unidades pueden operar tan eficientemente como las grandes.

Eficiencia

Las pilas de combustible son más eficientes que cualquier sistema convencional de generación de energía; esto es debido a que no están sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot.

La eficiencia de las máquinas de combustión interna o de las máquinas de vapor, dos de los métodos más ampliamente utilizados en la generación de energía eléctrica, está limitada por las temperaturas a las cuales el calor es suministrado y evacuado, de acuerdo con el ciclo de Carnot.

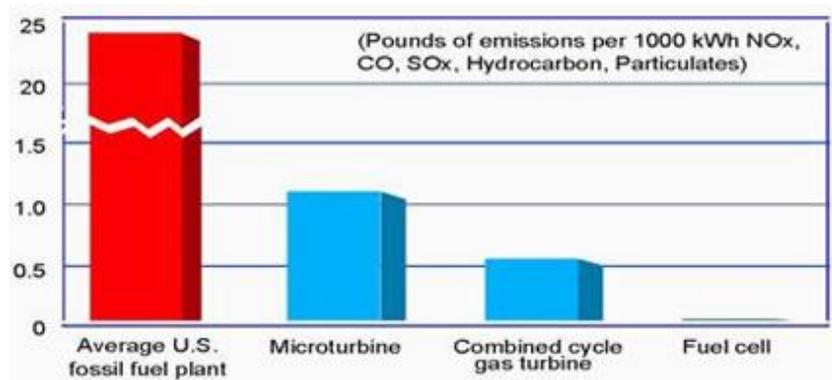


Figura 20. Emisiones contaminantes provocadas por la generación de energía [53].

Un problema importante actualmente planteado y que habrá de superarse antes de que esta nueva tecnología se haga realidad se refiere al uso de ciertos materiales implicados en el desarrollo de celdas de combustible:

- En primer lugar hay que tener en cuenta que la reacción química que se lleva a cabo en una celda de combustible necesita ser acelerada por la presencia de un material electrocatalizador, papel actualmente desempeñado por el platino. Aunque la mayoría de tipos de celdas de combustible usan platino como catalizador, en algunas se usa como catalizador el níquel metálico o un óxido de calcio y titanio con estructura tipo perovskita y fórmula CaTiO . La primera consecuencia del uso del platino catalizador es un incremento notable del costo de producción, la segunda apunta directamente al buen funcionamiento del dispositivo y su vida útil [54]. Cuando la celda de combustible se alimenta con otros combustibles distintos al hidrógeno, que tienen cierto contenido de impurezas que son reformados para generar hidrógeno in situ, hay que usar todavía más platino para favorecer la reacción de formación del hidrógeno y los productos de la reacción envenenan el catalizador disminuyendo el rendimiento de la celda de combustible, es por tanto importante conocer la pureza del combustible usado.

También el cátodo puede llegar a estropearse, con el O_2 con el que se alimenta cuando se alcanzan ciertas temperaturas. Por esto se están buscando otros materiales para sustituir al platino, tales como otros metales o aleaciones que sean capaces de trabajar desde temperatura ambiente sin que se estropee la celda de combustible. Y estos materiales además determinarán la temperatura de operación a la que puede trabajar la pila de combustible sin que se deteriore. Otra solución que están buscando algunos científicos sería el uso de hidrógeno metálico sólido estabilizado a temperatura ambiente, que podría irse transformando controladamente en hidrógeno gas, pero hasta el momento no se ha logrado obtener este material.

- Otra cuestión importante en lo referente a materiales de la celda de combustible es el que actúa como electrolito. En lo que respecta a vehículos de transporte parece que existe un amplio acuerdo en que la solución más adecuada es que el electrolito sea un sólido permeable a los iones positivos H^+ y conductor de ellos (celda tipo PEMFC). El sólido conductor protónico debe tener un espesor de tan solo unas décimas de milímetro pues se requieren ensamblados de electrodos y electrolito con espesores totales de menos de medio centímetro [54]. Esta es la causa por la que parte de las investigaciones se dirigen a materiales con buenas propiedades plásticas, como son los polímeros. Además las membranas actuales sólo pueden ser usadas en pilas que se alimenten de hidrógeno porque si se usan otros combustibles se requerirán temperaturas de funcionamiento más altas a las que las membranas no son estables. Es por ello que es necesario conseguir membranas más estables térmicamente. No hay que descartar que otro tipo de nuevos materiales como las cerámicas conductoras por protones, puedan también ser utilizadas para la construcción de membranas.
- Por último y también relativo a materiales, se están estudiando los componentes estructurales que conectan en serie a las celdas individuales y que distribuyen los gases, porque las placas de separación entre cátodo de una celda y ánodo de la siguiente suelen ser de papel de carbono y con la presencia del O_2 a ciertas temperaturas de trabajo pueden arder.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - Beneficios medioambientales <ul style="list-style-type: none"> a. Altas eficiencias en la utilización del combustible. b. Nula emisión de contaminantes. c. Reducción del peligro medioambiental inherente de las industrias extractivas. d. Funcionamiento silencioso. - Beneficios en la ingeniería de pilas de combustible <ul style="list-style-type: none"> a. Admisión de diversos combustibles. b. Altas densidades energéticas. c. Bajas temperaturas y presiones de operación. d. Flexibilidad de emplazamiento. e. Capacidad de cogeneración. f. Rápida respuesta a variaciones de carga. g. Carácter modular. - Seguridad energética - Ventaja sobre las baterías tradicionales 	<ul style="list-style-type: none"> - La producción y obtención del hidrógeno resulta muy costosa al no ser éste una fuente primaria - Alto costo destinado a los sistemas de almacenamiento y suministro - Alto peso de pilas de combustible para los prototipos actuales - Producción de algunos componentes, al no efectuarse a gran escala, implica un costo elevado. - Elevado gasto energético para licuar el hidrógeno - Tecnología emergente. Determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de las pilas de combustible, especialmente en lo que respecta a su vida útil. - Al tratarse de una tecnología en desarrollo y contar todavía con una baja demanda de unidades, su precio no puede, hoy en día, competir con el de las tecnologías convencionales.

Tabla 4. Ventajas y desventajas del uso de hidrógeno.

3.7 Comparación de las Celdas de Combustible con Otros Sistemas Convencionales de Generación de Energía

El hidrógeno y la tecnología de las celdas de combustible, son prometedores sustitutos de los combustibles fósiles para proveer de energía a las zonas rurales donde no hay acceso a la red pública o cuando el costo de cableado es enorme, así como la transferencia de electricidad.

Son precisamente las diferentes propiedades que tienen estos dispositivos las que las convierten en muy atractivas, sobre todo cuando se comparan con otras tecnologías convencionales de conversión de la energía. Éstas son:

- **Alta eficiencia:** la eficiencia de una pila es mucho más alta que la de los actuales motores de combustión interna, por lo que los dispositivos electroquímicos son muy prometedores para su uso en automóviles. Además, la eficiencia de un sistema de pila de combustible es tan alta como la de las centrales térmicas, por lo que pueden emplearse como sistemas de generación descentralizados.
- **Bajas emisiones:** al emplear hidrógeno como combustible, las emisiones resultantes de una celda son cero, si el mismo se produce mediante energías renovables o empleando energía nuclear, porque sólo generan como subproductos calor y agua. Esta característica las hace atractivas también para aplicaciones en espacios cerrados, así como en submarinos. Sin embargo, las tecnologías actuales para obtener hidrógeno hacen que existan emisiones de dióxido de carbono, pero muy inferiores a las producidas por combustión.
- **Estrategia política:** el hidrógeno necesario para operar un sistema de pila de combustible se puede obtener a partir de fuentes autóctonas de energía (energías renovables, nuclear, biomasa o carbón) [55]. Por ello, el uso de estos sistemas reduciría nuestra dependencia del petróleo y del gas natural. Sin embargo, el uso generalizado del hidrógeno tiene que venir aparejado con el desarrollo de toda la infraestructura necesaria para su producción y distribución, lo que se hace llamar ‘economía del hidrógeno’.
- **Simplicidad y (promesa de) bajos costos:** las pilas de combustible son sistemas extremadamente simples, compuestos de distintas ‘capas’ de elementos repetitivos y no tienen partes móviles. Debido a esto, las celdas tienen la posibilidad de ser producidas de forma masiva con unos costos iguales o menores que los de las tecnologías de conversión de energía actuales. Hoy en día, las celdas son caras debido al uso de materiales costosos como las membranas poliméricas y los metales nobles, como el platino, usados en los catalizadores.
- **Vida útil larga:** al no tener partes móviles, se puede esperar que las celdas sean muy duraderas. Los sistemas que se emplean actualmente en aplicaciones automotrices tienen una vida aceptable (3.000-5.000 horas), pero esta durabilidad debe aumentar en un orden de magnitud para que sean competitivas en sistemas estacionarios, donde se requieren entre 40.000 y 80.000 horas [55].
- **Modular:** por naturaleza, las celdas de combustible son modulares, pudiendo aumentar la potencia generada simplemente aumentando el número de unidades. Por ello, la producción masiva de los sistemas de pilas pueden ser significativamente menos costosos que las tradicionales centrales térmicas
- **Silenciosas:** esta propiedad hace a estos sistemas muy atractivos a una gran variedad de aplicaciones como unidades portátiles, sistemas de backup o aplicaciones militares.
- **Tamaño y peso:** existen pilas de combustibles de tipo PEM de todas las potencias, desde microwatts a megawatts. El tamaño y peso para aplicaciones en automóviles es similar al de

los motores de combustión interna, mientras que la relación potencia/peso es mucho mejor que la de otros sistemas como las baterías de plomo-ácido, por ejemplo.

	Motor alternativo: diésel	Generador de turbina	Fotovoltaica	Turbina de viento	Celda de combustible
Rango de capacidad	500 kW – 50 MW	500 kW – 5 MW	1 kW – 1 MW	10 kW – 1 MW	200 kW – 2 MW
Eficiencia	35%	29 - 42%	6 – 19%	25%	40 – 85%
Costo de capital (\$/kW)	200 - 350	450 – 870	6600	1000	1500 – 3000
Costo de operación y mantenimiento (\$/kW)	0.005 – 0.015	0.005 – 0.0065	0.001 – 0.004	0.04	0.0019 – 0.0153

Tabla 5. Comparación de celdas de combustible con otros sistemas de generación de energía.

3.8 Rendimiento de las Celdas de Combustible

Las celdas de combustible no tienen un rendimiento ideal debido a varios factores:

- **Área de la superficie de interfase en los electrodos.** En una celda de combustible real, el transporte de combustible, oxidante, electrolito y productos hacia y desde las superficies de los electrodos es, además de complejo, problemático. Para proporcionar una gran área de superficie se utilizan electrodos porosos para la interfase de los fluidos. Sin embargo, si entra mucho líquido o demasiado gas al electrodo puede desplazar a la otra fase del fluido, lo cual reduce el área de interfase entre las fases e impedir la reacción.
- **Concentración del producto.** Las concentraciones de productos se incrementan por la reacción, lo cual reduce la concentración de los reactivos en la zona de reacción, y esto, a su vez, retrasa la misma, pero se soluciona agitando los fluidos.
- **Difusión de especies químicas en la superficie del electrodo.** Los gradientes de concentración de las especies químicas originan la difusión, la cual se mantiene en la interfase del electrodo por la quimiabsorción, que requiere de una energía de activación para ser iniciada, lo cual reduce el trabajo de la celda.
- **Impedancias eléctricas en la celda de combustible.** La impedancia que aparece asociada al flujo de electrones en el proceso de difusión en la superficie del electrodo y las resistencias óhmicas en otros sitios de la celda reducen la FEM terminal y el trabajo de la celda.
- **Reacciones adicionales.** Las reacciones químicas y electroquímicas parásitas que tienen lugar en varios lugares de la celda también afectan su rendimiento.
- **Misceláneos.** Otras pérdidas resultan de la filtración de corriente eléctrica y de fluidos.

3.9 Desarrollo de Celdas de Combustible en México

En México, desde la década de 1980, el interés por las celdas de combustible ha venido en aumento. El Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) se ha convertido en uno de los pioneros en la materia; desde la década de 1990 intentó, mediante un proyecto demostrativo, integrar un sistema de generación eléctrica con una celda de combustible de ácido fosfórico de 200 kW [56]. Este proyecto

no pudo contar con financiamiento; sin embargo, sí permitió que sus participantes se involucraran en la ingeniería asociada con la integración de un sistema de esta naturaleza, lo que incluyó su instalación y su arranque.

A principios del nuevo milenio, el mismo instituto montó un laboratorio dedicado al desarrollo de tecnologías de hidrógeno y celdas de combustible; paralelamente formó un grupo dedicado al desarrollo de este tipo de tecnología. En la actualidad, entre otros proyectos, el Instituto se encuentra desarrollando prototipos de generadores de hidrógeno renovable con tecnología propia en electrolizadores de electrolito sólido, con miras a la generación distribuida del combustible.

Los principales avances en el desarrollo de celdas de combustible que se realizan en algunos centros de investigación en México son:

- **Evaluación del recubrimiento Cr₃C₂(NiCr) depositado sobre S4400 POR EL proceso HVOF para placas de flujo de celdas de combustible PEM**

M. Rendón Belmonte¹, J.T. Pérez Quiroz¹, J. Porcayo Calderón², G. Orozco³

¹Instituto Mexicano del Transporte, Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, 76703 México;

²Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Reforma 113, Palmira, CP 62490, Cuernavaca, Morelos, México.

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. Parque Sanfandila S/N, Pedro, Escobedo, CP. 76703, Querétaro, México.

El electrolito empleado fue una solución de H₂SO₄ 0,5 M + 2 ppm F⁻ a temperatura ambiente, como electrodo de referencia se empleó un electrodo de sulfato mercurioso (Hg₂SO₄) y como contraelectrodo una barra de grafito.

- **Transporte de masa en una pila a combustible tipo PEMFC utilizando combinaciones de platos monopolares y medios de difusión de reactivos.**

M. G. Araceli Rosas Paleta¹, C. Moisés Bautista Rodríguez², J. Antonio Rivera Marquez¹, Nancy Tepale Ochoa¹.

¹BUAP. Facultad de Ingeniería Química. Av. San Claudio y 18 Sur - CU. CP. 72590 Puebla, Puebla.

²Alter-Energías Grupo. Tepetitlán No. 63, Col. Lomas del Sur. CP 72470 Puebla, Puebla.

- **Síntesis y evaluación de membranas base poliestireno para uso en celdas a combustible**

R. Benavides¹, M.M.S. Paula², L. Da Silva², M. Fiori², J.C. Coronetti², W.F. Silvano², B.M. Huerta¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México,

²Lasicom, Universidade do Extremos Sul Catarinense (UNESC), Av. Universitaria 1105, Bairro Universitario, Criciuma, S.C. Brasil

- **Construcción y evaluación de un prototipo de celda a combustible (proton exchange fuel cell)**

L. Da Silva¹, M.M.S. Paula², M. Fiori², R. Benavides³, V. Santos¹

¹Laboratório de Pesquisa em Energia – LAPEN, Universidade do Vale do Itajaí, Rodovia SC 407, km 4, São José, SC, 88122-000, Brasil.

²Lasicom, Universidade do Extremos Sul Catarinense (UNESC), Av. Universitaria 1105, Bairro Universitario, Criciúma, S.C. Brasil.

³Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México, (estancia sabática en UNESC-Brasil).

- **Desempeño de PdNi y PdNiSe como cátodos en celdas de combustible tipo PEM.**

A. Santana, G. Ramos-Sánchez, G. Vázquez, O. Solorza-Feria.

Depto. Química, centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN, A.Postal 14-174, 07360 México D.F., México.

Estudios electroquímicos y de caracterización física han demostrado que los catalizadores PdNi y PdNiSe, tienen las propiedades adecuadas para poder ser utilizados como cátodos en celdas de combustible; sin embargo el desempeño de los materiales en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM), no solo depende de las propiedades del catalizador, sino también de la preparación adecuada del Ensamble Membrana Electrocatalizador.

- **Síntesis y caracterización electroquímica de catalizadores catódicos base paladio resistentes a la presencia de metanol**

José J. Salvador¹, Virginia H. Collins², Omar Solorza Feria¹

¹Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. IPN 2508, San Pedro Zacatenco. A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, C.P.31109, Chihuahua, Chih., México

- **Estudio de los procesos de inundación y deshidratación en una celda de combustible tipo PEM mediante la técnica EIS**

F. Loyola-Morales, U. Cano-Castillo

Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490.

- **Modificación de la porosidad en la capa catalítica de ensambles membrana-electrodo empleando agentes formadores de poros.**

J. Roberto Flores Hernández¹, Brenda Reyes², Romeli Barbosa P.³, Ulises Cano Castillo¹, Lorena Albarrán¹,

¹IIE. Gerencia de Energías No Convencionales. Av. Reforma 113 Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62490.

²UNAM. Facultad de Química, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F. C.P. 04510

³CIE-UNAM, Av. Xochicalco s/n, Col. Centro, 62580, Temixco, Morelos. México

3.10 Aplicaciones de las Celdas de Combustible

Actualmente el hidrógeno es ampliamente reconocido como un vector energético flexible y amigable con el entorno, cuyo potencial no atañe únicamente a la reducción sustancial de las emisiones de gases de efecto invernadero y consecuente mejora de la calidad del aire, sino que supone un sistema de suministro energético seguro. Asimismo, los combustibles que contienen hidrógeno se pueden emplear en sistemas estacionarios de pila de combustible, proporcionando una amplia flexibilidad para el uso de las pilas como sistemas combinados de producción de calor y electricidad. El desarrollo de este combustible proporcionará, además, una vía para la estabilización de los precios de la energía y la creación de importantes oportunidades para el crecimiento económico a través del desarrollo de un nuevo (y sustitutivo) negocio y equipamiento en las industrias [7]. En todo el mundo se están buscando estrategias con el objetivo de implantar un modelo económico y energético sostenible mediante un incremento del empleo de fuentes internas (renovables) y disponibles a escala local. Por su elevada eficiencia y su silenciosa operación, las celdas de combustible son capaces de adaptarse a un amplio rango de aplicaciones de consumo de energía, incluyendo pequeños aparatos portátiles, sistemas pequeños y grandes de cogeneración y trigeneración, así como aplicaciones al transporte.

Las aplicaciones de las pilas de combustible en sus distintas variantes pueden tomar formas muy diferentes:

- Por un lado, las celdas de combustible que trabajan a bajas temperaturas (AFC, PEMFC, PAFC), están destinadas a aplicaciones de pequeña y media potencia, abarcando potencias que oscilan entre 1kW (e incluso menores) y 500kW [52]. Sus objetivos se encuentran en el ámbito de las aplicaciones móviles, aplicaciones residenciales, aplicaciones remotas, en la automoción, en aplicaciones industriales y en aplicaciones de seguridad de suministro. Su aplicación es inmensa, en el caso por ejemplo de las aplicaciones portátiles van desde teléfonos, ordenadores, radios, etc. que algunos fabricantes como Nokia, Toshiba y Casio, ya tienen diseñados.
- Las tecnologías que operan a altas temperaturas (MCFC, SOFC), parecen en un primer momento destinadas a aplicaciones de gran potencia, en las cuales la conjunción de generación eléctrica y la obtención de calor da lugar a un rango de potencias variando entre los 100kW y los 50MW o incluso más [52]. Esto abarca las funciones correspondientes a la generación de energía a gran escala, el apoyo a centros de distribución o la regulación de tensión, entre otras muchas. Estos a su vez, como por ejemplo el desarrollo en el campo de los materiales, podrían dar lugar a aplicaciones a menor escala en las cuales se cubrieran también pequeñas, medianas y grandes potencias.

Aplicaciones en la industria automotriz

La aplicación de celdas de combustible en la industria automotriz pasa mayoritariamente por las celdas tipo PEMFC, que si bien presenta problemas técnicos, tales como una crítica gestión de la humedad de la membrana o problemas de vibraciones con la misma membrana, resulta muy adecuada dada su baja temperatura de operación, lo que facilita el período de arranque. Esta ventaja, sin

embargo, representa un problema, debido a que este tipo de pilas exige hidrógeno de elevada pureza, ya que su baja temperatura de operación impide un reformado interno.

Entre las diferentes alternativas para suministrar hidrógeno a la celda se ha estudiado el suministro de metanol, recurriendo a un reformado a bordo, pero esta opción está prácticamente desestimada por los problemas técnicos que supone embarcar esta planta. En su lugar, está ganando aceptación la celda tipo DMFC, es decir, una celda muy similar a la tipo PEMFC pero capaz de establecer sus reacciones a partir de metanol [7]. Si esta celda alcanzase su madurez tecnológica en poco tiempo facilitaría en gran medida la introducción de los vehículos con celda de combustible, ya que podrían utilizarse las infraestructuras de suministro de gasolina actuales.

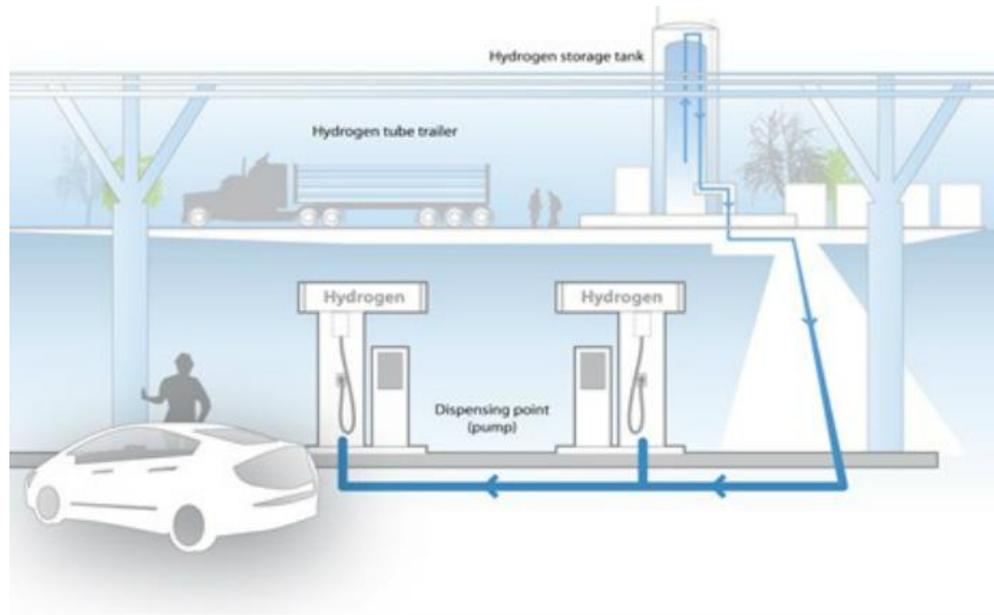


Figura 21. Forma de distribución de hidrógeno para automóviles [57].

Las celdas de combustible en el área automotriz son las unidades que proporcionan potencia de propulsión de un vehículo, directa o indirectamente. Esto incluye las siguientes aplicaciones para la tecnología:

- Montacargas y otros bienes de manipulación vehículos como camiones de equipaje aeropuerto, etc.
- Vehículos de dos y tres ruedas, como scooters, etc.
- Vehículos ligeros, como coches y furgonetas
- Autobuses y camiones
- Trenes y tranvías
- Ferris y barcos más pequeños y aviones ligeros tripulados
- Vehículos aéreos no tripulados y vehículos submarinos no tripulados, por ejemplo, para reconocimiento

Las celdas de combustible para vehículos ligeros han tenido, hasta ahora, un uso limitado, pero eso está cambiando, ya que la mayoría de los principales fabricantes de automóviles se plantearon que para el 2015 iniciarían las ventas comerciales de sus vehículos de pila de combustible. Para una distribución inicial de estas celdas es necesario concentrarse en lugares donde se tenga una gran

infraestructura, como por ejemplo, Japón, Alemania y los Estados Unidos y luego distribuir las en otros países.



Figura 22. Vehículos Hyundai con celda de combustible [58].

A partir de diversos estudios, la Plataforma Tecnológica Europea en hidrógeno y celdas de combustible espera que para 2020 las ventas anuales de vehículos con pila de combustible se sitúe entre 400,000 y 1,800,000 unidades, con un costo de la pila inferior a 100 €/kW; en Japón se espera alcanzar los 5 millones de vehículos y en Estados Unidos los 100.000 [15].

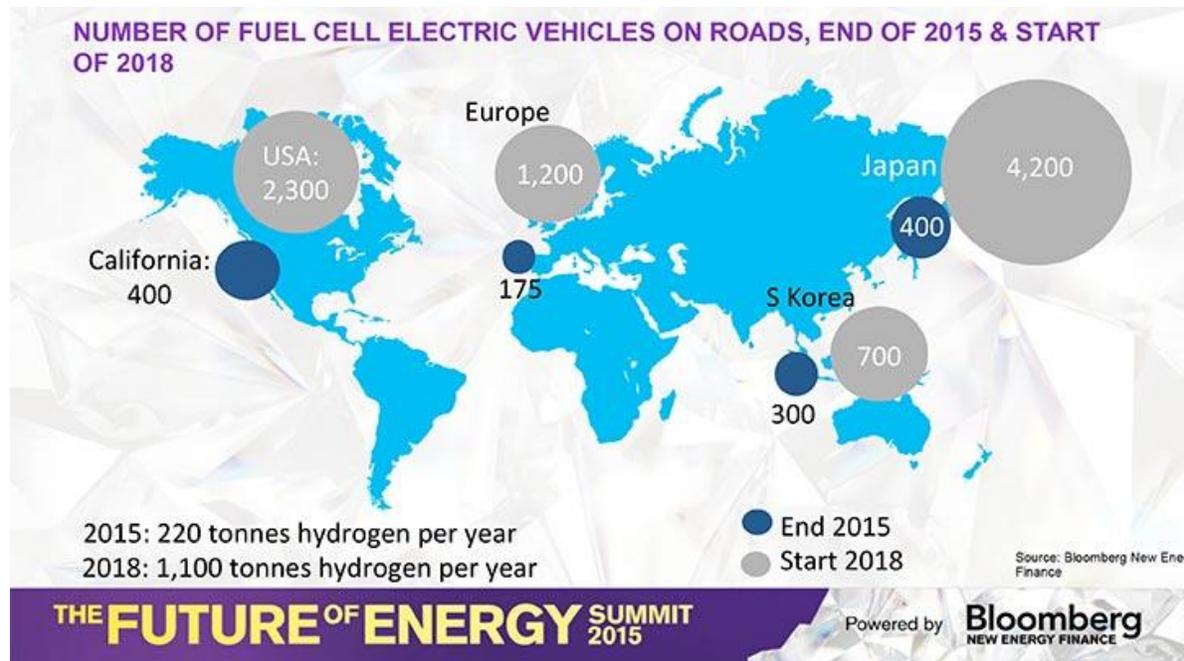


Figura 23. Perspectiva a futuro de vehículos movidos por celda de combustible a nivel mundial [59].

Los vehículos de celda de combustible se están moviendo desde el laboratorio a las salas de exposición, comenzando en Japón con los modelos de Toyota Motor Corp. y Honda Motor Co. Se tiene previsto que para 2018, Japón será el mercado más grande de vehículos de celda de combustible, con 4,200 coches en las carreteras, casi el doble que en los EE.UU., de acuerdo con Bloomberg New Energy Finance (BNEF).

Aplicaciones Portátiles

Las celdas de combustible para aplicaciones portátiles son aquellas que están incorporadas o sirven para poder cargar productos que están diseñados para su fácil movilidad. Estos incluyen equipos de aplicaciones militares, unidades auxiliares de potencia (por ejemplo, para el transporte por carretera), pequeños dispositivos electrónicos personales (reproductores de mp3, cámaras, etc.), grandes dispositivos electrónicos personales (laptops, impresoras, radios, etc.), kits educativos, juguetes, etc.

Para alimentar esta gama de productos, las celdas de combustible portátiles se están desarrollando en una amplia gama de tamaños que van desde menos de 5 W hasta 500 kW.

La diferencia entre los dispositivos electrónicos personales pequeños y grandes es que los dispositivos más pequeños, como cámaras o teléfonos móviles sólo se usan alrededor de 3 W de potencia, mientras que un ordenador portátil puede utilizar hasta 25 W, por lo que se requiere de una pila de combustible de mayor densidad de potencia.

En el año 2012 se lanzaron al mercado diversos cargadores electrónicos portátiles, incluyendo el myFC PowerTrek y el Horizon Minipak, los cuales funcionan con celdas de combustible.

En cuanto al sistema de suministro de combustible, éste puede ser en base a pequeños cartuchos de hidrógeno o a través de metanol líquido, de forma similar a como se cargan algunos mecheros.

Aplicaciones Estacionarias

Las celdas de combustible estacionarias pueden ser definidas como unidades que proporcionan electricidad, pero no están diseñadas para ser movidas y se consideran como una tecnología clave para proporcionar energía sostenible, dada su elevada eficiencia energética y su muy bajo impacto ambiental. Cuatro tipos de celdas sirven al mercado estacionario: SOFC, MCFC, PEMFC y PAFC.

Más de 200 sistemas de celdas de combustible han sido instalados alrededor del mundo (en hospitales, clínicas, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de potencia, etc, proporcionando potencia primaria o de respaldo). En grandes edificios, las celdas de combustible pueden reducir costos del servicio de energía entre un 20% y 40% sobre el servicio de energía convencional.

Las grandes unidades estacionarias son aquellas que suministran grandes cantidades de energía. Estas unidades son desarrolladas para sustituir la red eléctrica actual en áreas donde hay poca o ninguna infraestructura de la red, y también se pueden utilizar para proporcionar nodos de expansión de la red.

Pila	Aplicaciones	Potencia
AFC	Aplicaciones espaciales y militares.	1.5-15 kW
PEMFC	Transportes, aplicaciones domésticas y aplicaciones portátiles.	0.1-250 kW
PAFC	Cogeneración industrial y distric heating (generación distribuida de calefacción para edificios).	<500 kW
MCFC	Generación eléctrica.	100 kW –
SOFC	Aplicaciones domésticas y generación eléctrica.	50MW

Tabla 6. Principales aplicaciones y potencia de trabajo por tipo de pila de combustible [52].

3.11 Materiales Utilizados Como Electrocatalizadores en Celdas de Combustible

Platino

Es un metal escaso en la corteza terrestre, se encuentra siempre nativo, sea en granos, incluido en ciertos minerales o aleado con otros metales, frecuentemente junto con níquel y cobre. Es de color plateado, más pesado que el oro, dúctil y maleable, es prácticamente inatacable y se funde a temperatura muy elevada.

El platino es relativamente resistente al ataque químico, tiene unas buenas propiedades físicas a temperaturas altas, y unas buenas propiedades eléctricas [60]. Esto ha hecho que se utilice en distintas aplicaciones industriales.

El platino como catalizador es extremadamente sensible a contaminarse por CO, por lo que se necesita de un equipo para reducir su nivel en el combustible. Si el hidrógeno proviene del alcohol este problema se agudiza. Actualmente, se estudia remplazar los catalizadores de Pt por los de PtRuy, Osx(Co)n, Ruy(Co)n, OSxRuy(Co)n, ya que presentan más resistencia a la contaminación por CO.

Las celdas de combustible utilizan de unos 2.5 gramos a 3 gramos de platino por cada kW de capacidad de generación [61]. El platino es considerado como uno de los componentes caros de la celda, aunque avances en la ingeniería del diseño de los electrodos han permitido disminuir la cantidad del metal utilizado, a valores de unas 40 veces.

Plata

Es un metal escaso en la corteza terrestre, se encuentra nativo, en granos o vetas, y en algunos minerales. De color blanco, brillante, con sonoridad peculiar, muy dúctil y maleable y muy buen conductor de calor y electricidad. Presenta las mayores conductividades térmica y eléctrica de todos los metales, y se encuentra formando parte de distintos minerales (generalmente en forma de sulfuro) o como plata libre [60].

Su capacidad de conductividad eléctrica es superior a la del cobre, pero su elevado precio ha impedido que se utilice de forma masiva en aplicaciones eléctricas. La plata pura también presenta la mayor conductividad térmica, el color más blanco y el mayor índice de reflexión de todos los metales.

3.12 Perspectivas de las Celdas de Combustible

Para que las celdas de combustible sean económicamente viables, sus costos de producción deben ser reducidos de manera considerable. De acuerdo a estimaciones realizadas sobre celdas tipo PEM, cerca del 50% del costo total de una celda corresponde al catalizador basado en platino [62]. Para que sea factible su comercialización, deberá reducirse el impacto del costo del catalizador hasta un 14%. Por otra parte, para alcanzar la meta de aproximadamente \$50 US dl/kW, a partir del costo actual de \$200 dl/kW, debería mantenerse un alto volumen de producción de alrededor de 500 000 celdas por año [4], lo que implica cambios en el diseño de las celdas, así como reducir drásticamente la cantidad de materiales empleados en su construcción.

Además, para alcanzar los voltajes y potencias requeridos en las aplicaciones prácticas, las celdas de combustible deben ser ensambladas en conjuntos denominados stacks, lo que hace más complejo el diseño del sistema global. Además, éste debe incluir un sistema de alimentación de combustible y aire, un sistema de manejo de agua, un sistema de enfriamiento y una etapa de acondicionamiento de potencia que, generalmente, involucra convertidores CD-CD e inversores CD-CA. Estos componentes influyen en el diseño y costo de stacks de celdas de combustible y son factores que impactan la optimización global del sistema [63,64].

Finalmente, se puede señalar que el estudio e innovación en las pilas de combustible no está agotado, y, en los últimos años, aparte de la investigación en torno a la optimización de las celdas, se estudian nuevos aspectos y diseños que en breve podrían tener aplicación. Tal es el caso de las celdas de combustible de reactivos mezclados (MRFC), en las cuales, una mezcla de combustible y oxígeno es alimentada a través de un sistema poroso ánodo-electrolito-cátodo [65], en estas celdas el reto más importante es la obtención de catalizadores altamente selectivos, cuya especificidad evite la aparición de potenciales mixtos que disminuyan la eficiencia de la celda. Hasta el momento, se han obtenido resultados modestos empleando mezclas de metanol-aire, utilizando diferentes mezclas catalíticas en cátodo y ánodo. También están las celdas de combustible regenerativas unificadas, las cuales pueden funcionar como electrolizadores para obtener hidrógeno y oxígeno al suministrarles energía proveniente de una fuente renovable como la solar o eólica, o bien como celda de combustible para obtener energía eléctrica, todo en el mismo dispositivo.

Capítulo 4. Celdas de Combustible de Baja Temperatura

4.1 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)

4.1.1 Principio de Funcionamiento

Las celdas de combustible de tipo PEMFC se denominan así porque el electrolito está constituido por una membrana polimérica que separa la parte anódica y catódica de una celda. Se trata de un conductor protónico, que permite el paso a través de él de los iones H^+ , pero con la particularidad de ser impermeable al resto de sustancias. Básicamente, una celda está compuesta por tres zonas: un electrodo cargado negativamente (cátodo), un electrodo cargado positivamente (ánodo), y en medio la membrana electrolítica que separa físicamente los gases a ambos lados. El combustible, en este caso hidrógeno, es introducido por los canales mecanizados en la placa bipolar por el lado del ánodo y guiado a través de una capa difusora de material carbonoso hasta la capa catalítica, donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno. La capa difusora debe ser un material altamente poroso, de modo que facilite la difusión del hidrógeno para alcanzar más eficientemente las partículas de catalizador [55].

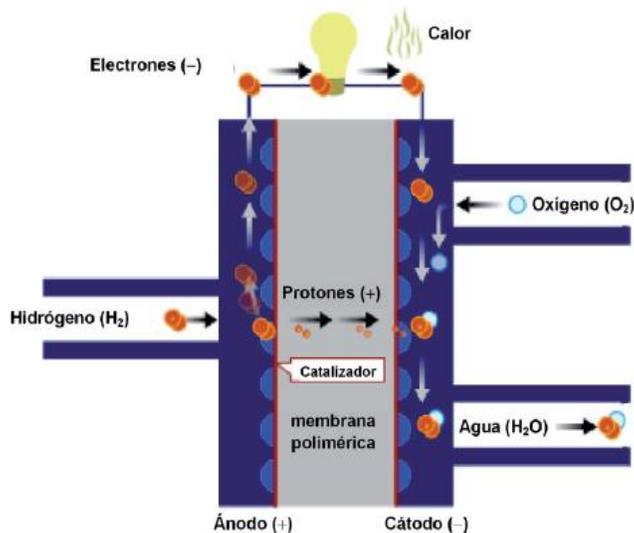
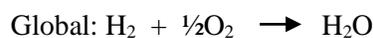


Figura 24. Configuración celda de combustible tipo PEM [55]

Los protones generados atraviesan la membrana polimérica de intercambio protónico, pero los electrones no pueden cruzarla, debido a que no es conductora electrónica y buscan la salida a través de un circuito alternativo: el formado por las capas difusoras (que al ser de un material carbonoso conducen la electricidad) y las placas, creando una corriente eléctrica disponible para la realización de un trabajo. Por la otra cara, el aire entra a través de los canales del cátodo, atraviesa la capa difusora y el oxígeno se combina en la capa catalítica con los protones que pasan a través de la membrana y los electrones del circuito exterior, generando agua y calor. Estos dos subproductos son evacuados a través del flujo de gases en el cátodo y, en el caso del calor, además por convección (natural o forzada) con el medio que rodea a la pila [55]. En el caso de una configuración de varias monoceldas apiladas (lo que constituye realmente una pila), la circulación electrónica varía, ya que los electrones generados en el ánodo de una celda no se recombinan en la reacción catódica de la misma celda, sino en el cátodo de la celda adyacente. Es el proceso continuo de generación y recombinación en celdas consecutivas lo que provoca una circulación electrónica global a través del sistema.

Las reacciones electroquímicas descritas anteriormente pueden formularse como:



El funcionamiento descrito aquí está muy simplificado y, como es de esperar, en la práctica presenta muchas dificultades técnicas. La gestión del agua y el calor son actualmente los principales problemas que presentan estos dispositivos. Tanto un exceso como un defecto de agua o calor perjudican las propiedades de la membrana, afectando directamente el correcto funcionamiento de la pila.

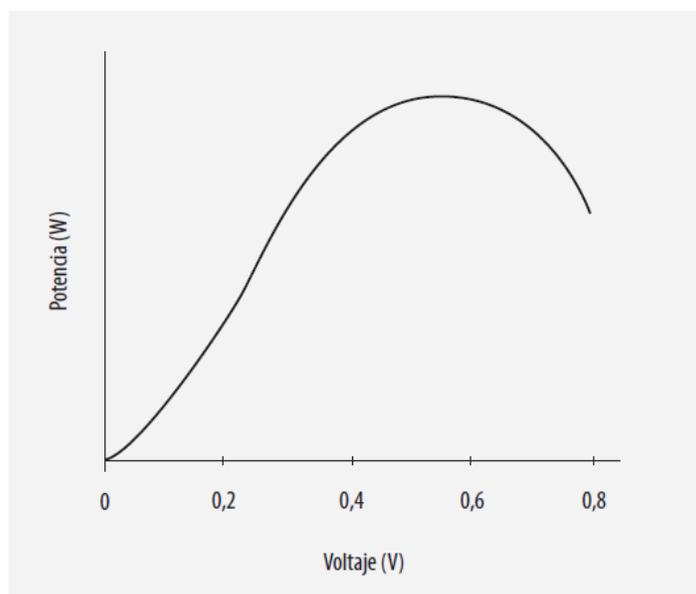


Figura 25. Curva de potencia típica de una celda de combustible PEM [7]

Gran parte del éxito mostrado por esta celda se debe a los avances en materiales con propiedades físicoquímicas más favorables para este sistema. También es en el área de materiales en donde se esperan mejoras adicionales, las cuales están concentradas principalmente en los electrocatalizadores tanto en su sustitución por otros menos costosos como en el mejor diseño de electrodos porosos para así bajar la carga del electrocatalizador. Otros componentes como los colectores de corriente, los cuales también juegan el papel de distribuidores de gases y las placas finales de la celda, son objeto de investigación en universidades e instituciones académicas [38], en donde se han convertido en principales contribuyentes y proveedores de los desarrollos tecnológicos clave para fabricantes de celdas.

Si empleamos la teoría electroquímica, para una pila de combustible de tipo PEM que emplee H_2/O_2 a 25°C , el potencial teórico que puede producir la misma será de 1,23 V, con una eficiencia del 83% [55]. Sin embargo, el potencial real de una pila disminuye respecto de su valor teórico (ideal) debido a las pérdidas irreversibles que tienen lugar. Aunque los ingenieros mecánicos y eléctricos prefieren usar el término de pérdidas de voltaje, los ingenieros químicos usan términos como polarización o sobrepotencial. Todas ellas tienen el mismo significado: la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio. Para los ingenieros químicos esta diferencia es la que controla la reacción,

y para los mecánicos y eléctricos representa las pérdidas de la potencia final entregada por la pila. Estas pérdidas se pueden distinguir en la curva de polarización de las celdas de combustible.

4.1.2 Componentes de una celda tipo PEM

Una pila de combustible tipo PEM está compuesta por varios elementos, los cuales deben de estar diseñados y optimizados para que se favorezca el desarrollo de los fenómenos físicos y químicos en el sistema. Aunque el sistema global de la pila incluya equipos auxiliares de suministro de reactantes, gestión de calor y control, en este apartado se van a describir brevemente los elementos que componen una celda propiamente dicha: el electrolito, los electrodos, las capas difusoras y las placas bipolares.

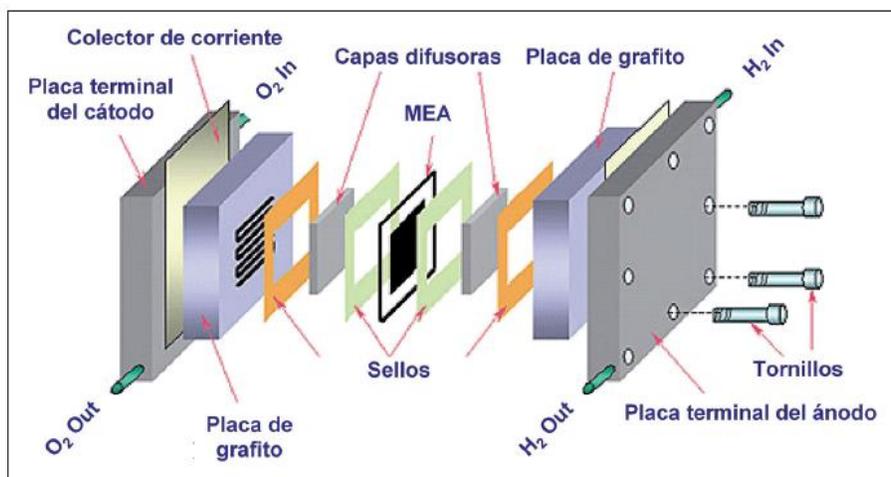


Figura 26. Elementos que componen una monocelda de una pila tipo PEM [55].

- **Electrolito**

Las pilas PEM se caracterizan precisamente por la naturaleza polimérica de su electrolito. Se trata de una membrana sólida compuesta por un polímero sulfonado de politetrafluoroetileno (PTFE). En las pilas de tipo PEM de baja temperatura, el electrolito comercial más común es el Nafion desarrollado por Dupont [55]. Estas membranas se caracterizan por poseer un alto grado de conducción protónica a través de ellas, ser impermeables a los gases y aislantes eléctricos. Sin embargo, todas estas características no se cumplen absolutamente, o se dan sólo en condiciones de operación específicas, convirtiéndose en las principales causas de pérdidas de voltaje en la pila. Aunque todavía no se tiene un conocimiento exacto de cuál es el mecanismo de transporte de los protones a través de la membrana, sí se ha comprobado que la cantidad de agua contenida en el polímero es determinante en el funcionamiento de una pila. Una correcta hidratación fomenta la circulación protónica al formarse mayor número de clusters conductivos o dipolos reorientados y, por tanto, disminuye la existencia de resistencias iónicas. Estos aspectos convierten la gestión del agua en una de las principales claves en el desarrollo de las pilas.

Nafion

La funcionalidad de las celdas de combustible depende mucho de las propiedades y características de la membrana, por la cual se permite el transporte de protones y agua, pero impide el paso de gases como el hidrógeno y el oxígeno. Una de las membranas más usadas es el Nafion, membrana producida por Dupont.

El nafion es un polímero perflorado (con átomos de flúor en lugar de hidrógeno) compuesto por cadenas de tipo teflón de las que derivan cadenas laterales con grupos iónicos. El precio elevado de este material y su baja estabilidad a temperaturas altas ha motivado que se busque su sustitución por otros materiales más baratos y resistentes [39]. Si hay presencia de agua, el material se convierte en un excelente conductor protónico.

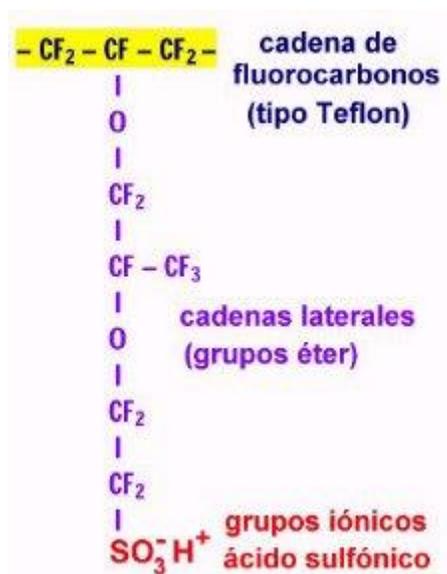


Figura 27. Estructura del Nafion [66].

Membrana	Grosor
Nafion 117	175 μm
Nafion 115	125 μm
Nafion 113	90 μm
Nafion 112	50 μm

Tabla 7. Grosor de las membranas de Nafion [67].

- **Capas catalíticas**

Básicamente el electrodo es una delgada capa catalítica localizada entre la membrana y las capas difusoras, tanto en el ánodo como en el cátodo. Los electrodos están formados por un material carbonoso altamente poroso (alta superficie específica) en el cual se soportan las moléculas de catalizador homogéneamente distribuidas. Es en estos centros activos donde se producen las reacciones electroquímicas del ánodo y del cátodo. En general, cuanto mayor sea el número de estos puntos de contacto, mayor número de reacciones podrán producirse simultáneamente, siendo el

voltaje efectivo obtenido también más alto. El soporte carbonoso debe poseer una elevada conductividad eléctrica, una alta porosidad y una alta estabilidad química y mecánica. Por otro lado, es necesario que la fase activa o catalizador tenga un elevado número de centros activos (deben ser partículas pequeñas y muy bien dispersas), así como una alta actividad intrínseca de los sitios activos para que sea capaz de superar los sobrepotenciales de reacción anódica y catódica, las resistencias óhmicas y las de transporte de masa.

- **Capas difusoras**

Las capas difusoras sirven de soporte mecánico a los electrodos. Están formadas de materiales porosos conductores de electricidad, de forma que distribuyan los gases uniformemente sobre las capas catalíticas, favorezcan la extracción del agua líquida de la capa catalítica catódica y sirvan de conexión eléctrica entre las capas catalíticas y las placas bipolares. Los principales parámetros que caracterizan a los materiales con los que se fabrican las capas difusoras son la porosidad, la compresibilidad, la permeabilidad y la conducción eléctrica y térmica. Normalmente se utilizan telas carbonosas o papeles carbonosos, capaces de dar el necesario soporte mecánico a la membrana y a la capa catalítica. Para evitar que se acumule el agua en su interior y bloquee la circulación de gases, suelen incorporar un material hidrófobo (normalmente teflón). Normalmente, estos tres elementos (membranas poliméricas, las dos capas catalíticas y las dos capas difusoras) forman una única unidad llamada “sistema membrana-electrodo” (MEA según la literatura inglesa) [55]. Las capas catalíticas se pueden depositar empleando diferentes métodos tanto sobre ambas caras de una membrana polimérica (formando una MEA de tres capas) o sobre las caras de las dos capas difusoras. En cualquiera de los dos métodos, para la formación de las MEAs de 5-capas hay que emplear sistemas de presión en frío o caliente.

- **Placas bipolares y monopolares, colectores de corriente y terminales**

En el caso de monoceldas únicamente existen dos placas que encierran entre sí al resto de componentes. En estos casos, estas placas deben poseer las conexiones de entrada y salida de gases, los canales para la distribución de gases en la superficie del electrodo, así como del sistema de cierre. Sin embargo, en pilas formadas por varias celdas la configuración de los elementos mecánicos se divide en diferentes tipos según su función. Éstos son:

- Placas bipolares y monopolares:

Son los elementos que forman las celdas ubicadas entre las placas terminales. A diferencia de las bipolares, las cuales tienen celdas a ambos lados, las monopolares son aquellas que sólo tienen una celda en una de sus caras, mientras que la otra está en contacto con el colector de corriente de una de las placas terminales. Sus principales funciones imponen los requisitos o características principales que deben tener los materiales. Algunos de los materiales más comunes son los electrografitos, los materiales compuestos (composites), el acero inoxidable y otros materiales metálicos, como el aluminio, a los que se aplican tratamientos superficiales con recubrimientos especiales para evitar la corrosión y la disolución de iones.

- Colectores de corriente:

Este elemento tiene como función cerrar el circuito eléctrico de la pila y permitir la conexión con la aplicación exterior que demande la corriente eléctrica generada. Incluso en el caso de monoceldas suelen ser un elemento independiente separado de las placas terminales. Por lo general, suelen estar

hechos de un material muy buen conductor, como cobre, o bien de otro metal recubierto con una fina capa de oro para mejorar la conducción.

- Placas terminales:

En los casos en los que existen colectores de corriente como elementos individuales, las placas terminales quedan exentas de esta función y pueden ser fabricadas en materiales no conductores. Sobre ellas recae la responsabilidad del cierre y hermeticidad de la pila, por tanto su diseño debe estar enfocado para permitir un apriete homogéneo de todos los elementos interiores. Un cierre ineficiente puede contribuir a la existencia de fugas al exterior de los gases reactantes con los consiguientes peligros que conlleva, y al aumento de las resistencias de contacto, disminuyendo la eficiencia global de la pila. Además deben incluir las conexiones para la entrada y salida de reactivos y productos.

- Sellos y juntas

Los sellos y juntas forman parte del sistema de sellado de las pilas. Son los elementos encargados de evitar las fugas de gas al exterior de la pila o el cruce de gases de una cara a otra de una misma celda. Pueden ser elementos individuales o componentes integrados en el propio electrodo. Los materiales más comunes para su fabricación son polímeros termoplásticos capaces de soportar las condiciones de operación de la pila, como el teflón (PTFE), caucho de etileno propileno dieno (EPDM), fluoruro de vinildieno (VDF), siliconas, etc [55].

4.1.3 Ventajas y desventajas

La principal ventaja es su adaptabilidad a un gran número de aplicaciones, desde mW hasta kW, ya sean portátiles o estacionarias, ya que la temperatura de trabajo no es un impedimento en ningún caso. Al trabajar con temperaturas relativamente bajas, su tiempo de encendido es bajo. Además pueden trabajar en cualquier orientación y tienen altas densidades de potencia, en comparación con otros tipos de pilas, lo que les hace idóneas para aplicaciones de transporte y portátiles.

Por otro lado, el funcionamiento de las celdas tipo PEM a bajas temperaturas hace que la cinética de las reacciones electroquímicas sea más difícil. Debido a esto es necesario utilizar materiales electrocatalizadores. Los materiales más utilizados suelen ser metales preciosos como platino o rutenio [7], lo que conlleva un aumento del coste de la pila. Además el combustible se restringe casi exclusivamente a hidrógeno de elevada pureza; si se quisiese utilizar cualquier otro combustible, como gasolina, gas natural, etc., éste debería pasar por una etapa previa de reformado para producir hidrógeno.

Otro factor determinante en el funcionamiento de las celdas tipo PEM, como en el de cualquier otra pila, es la necesidad de evacuar el calor producido con objeto de mantener las condiciones isotermas. Esto puede ser un problema en algunas aplicaciones, aunque puede constituir una ventaja en aplicaciones de cogeneración, donde además de la energía eléctrica producida por la pila se puede aprovechar el calor disipado.

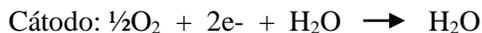
4.2 Celdas de Combustible Alcalinas (AFC)

4.2.1 Principio de Funcionamiento

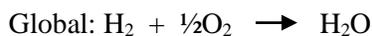
En una celda de celda de combustible alcalina hay disponibles iones hidróxido (OH^-). En el ánodo, éstos reaccionan con hidrógeno, liberan energía y electrones, y producen agua.



En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones extraídos del electrodo y el agua en el electrolito, formando nuevos iones OH^- .



La reacción global sería:



Los electrodos están separados por una membrana de amianto en ambos casos, estando éste absorbido en las paredes en el caso de aplicaciones estáticas.

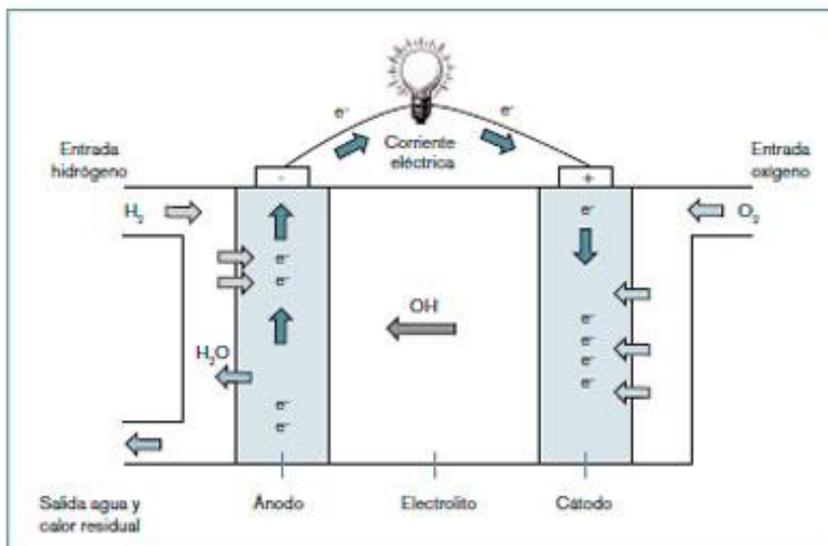


Figura 28. Esquema celda de combustible alcalina (AFC) [68].

Este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta un 70%. La utilización de aire en lugar de oxígeno puro reduce la eficiencia a valores cercanos al 50% [52]. Debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones que se producen en la celda, tiene el inconveniente que los gases que se utilizan deben ser puros, ya que el CO y CO_2 que acompañan al hidrógeno tras su reformado, al entrar en contacto con el electrolito, reacciona formando K_2CO_3 (carbonato), lo que produce el envenenamiento del electrolito, reduciendo la movilidad de los iones OH^- que atraviesan el electrolito y, por tanto, reduciendo el rendimiento [69]. Otro problema de este tipo de pilas es que producen una gran intensidad de corriente con una diferencia de potencial muy baja, la solución suele ser la conexión en serie para aumentar la tensión.

Las celdas de combustible alcalina funcionan en un rango de temperaturas entre los 60°C y los 90°C [52], aunque en un principio las temperaturas de operación eran bastante más elevadas. Relativo a la eficiencia, los aumentos de concentración de KOH suponen una mejora en los rendimientos a

temperaturas más elevadas y la operación a presión da lugar a una densidad de potencia más alta y a una reducción en volumen, aunque esto se ha de realizar a costa de un incremento de la complejidad.

El uso principal de estas celdas de combustible es en aplicaciones espaciales empleando hidrógeno y oxígeno puros. La NASA ha empleado celdas alcalinas en sus misiones espaciales, para aplicaciones terrestres, su utilización ha quedado restringida a aplicaciones en sistemas cerrados para generación estacionaria de energía.

La mejora que se está realizando en las pilas de combustible alcalinas por parte del centro francés, CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) consiste en sustituir el cátodo de la pila de combustible actual, por un cátodo de LiMnO_2 , que surge del depositado de Dióxido de Magnesio en Carbón negro y la posterior inserción del ion de Litio, proveniente de la disociación del electrolito alcalino LiOH , este componente se prevé que sustituya al actual electrolito alcalino actual KOH . Finalmente las mejoras afectarían a una mayor eficiencia termodinámica, una mayor estabilidad de la diferencia de potencial en los electrodos, mayor capacidad por superficie de electrodo y mayor tensión de servicio (pasando de 1V a 4,60V).

4.2.2 Componentes de una celda tipo AFC

Electrodos

Los electrodos modernos suelen estar formados por una malla de níquel rellena de una mezcla de PTFE (politetrafluoroetileno) y un catalizador de no platino (es decir, menos noble y caro que en las PEMFC) sustentado sobre polvo de carbono. El espesor total del electrodo es del orden de 0.2-0: 5 mm. Los electrones, al igual que en las pilas ácidas, deben pasar por un circuito externo para que la electricidad producida sea aprovechada. Los grupos hidroxilos atraviesan el electrolito para que la reacción se produzca de manera continua, al igual que la mitad de las moléculas de agua generadas en la reacción deben también pasar por él, pero en sentido inverso [44]. La forma de producir los electrodos de una celda de combustible alcalina impacta en el desempeño global de la celda, otra parte, muy importante es la remoción del agua y el calor generados durante la reacción para no perder eficiencia.

Electrolito

Debido a que el electrolito es atravesado por agua este debe de ser una solución alcalina, siendo el hidróxido sódico o potásico los más empleados, ya que son baratos, solubles y no excesivamente corrosivos.

El electrolito en estas celdas de combustible es KOH concentrado, al 85 % si opera a altas temperaturas ($\sim 250^\circ\text{C}$) y entre 35-50% si opera a bajas temperaturas ($< 120^\circ\text{C}$) y la presión de trabajo típica está entre 1 y 2 bares [4]. La ventaja principal de las celdas de combustible es que no son necesarios electrocatalizadores de metales nobles y se pueden usar Ni, Ag, óxidos metálicos y hasta algunos complejos de Co. Sin embargo el principal problema es la pureza de los gases, ya que se requiere la completa eliminación de CO_2 , debido a que aún cantidades de 350 ppm de este compuesto pueden reaccionar con el KOH para formar depósitos sólidos de carbonato de potasio sobre los electrodos porosos.

Para poder remover los productos generados la medida que más se aplica es la recirculación del electrolito, otra técnica que se aplica para aumentar la eficiencia es la recirculación de los gases

alimentados en exceso. Con estos sistemas de recirculación se tienen algunas ventajas: se elimina el exceso de agua formado, se elimina el calor generado, se limpian los electrodos y se eliminan contaminantes.

Placas bipolares

Ya que los electrodos están formados por una malla de níquel rellena de una mezcla de PTFE, y al ser el PTFE un material aislante, las conexiones entre los electrodos de diferentes celdas no pueden realizarse mediante placas bipolares. En su lugar se realizan por medio de cables entre los extremos de las mallas de níquel, lo que las proporciona una cierta flexibilidad en su disposición.

4.2.3 Ventajas e Inconvenientes

Las principales ventajas de este tipo de celdas son:

- Menores pérdidas de activación que sufren las reacciones de las pilas básicas frente a las ácidas gracias a reacciones más favorables (la mayor pérdida en pilas de baja temperatura), que le permiten trabajar con mayores voltajes.
- Menor costo y complejidad asociado al electrolito y electrodos.
- Presenta un amplio rango de catalizadores.
- Bajos costos de catalizadores.
- La cinética electródica de O_2 es mejor que en las PAFC.

Sin embargo, este tipo de pilas tiene el inconveniente de que el electrolito reacciona con cierta facilidad con el dióxido de carbono, provocando pérdidas de efectividad (por la reducción de la concentración del electrolito) y precipitados que aumentan las pérdidas de carga [7].

4.3 Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

4.3.1 Principio de Funcionamiento

Es la celda de combustible de más amplia aplicación y la única que está actualmente en comercialización. Posee la ventaja de que el CO_2 no reacciona con el electrolito de manera que pueden emplearse en forma directa varios combustibles reformados y aire como oxidante.

El calor generado por su operación puede usarse para calentar agua. Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo sobre partículas de electrocatalizador altamente dispersas sobre carbón. Como catalizador generalmente se emplea Platino o alguna aleación de este. Aunque la velocidad de reacción de la reducción de oxígeno es lenta en ácido fosfórico a bajas temperaturas, el empleo de temperaturas cercanas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ hace que la velocidad de reacción aumente considerablemente [44]. En estas condiciones el ácido fosfórico se encuentra predominantemente en estado polimérico como ácido polifosfórico, el cual está fuertemente ionizado, permitiendo así que la conductividad del electrolito sea relativamente alta.

Las celdas suelen trabajar a temperaturas comprendidas entre los 180°C y los 210°C , y para temperaturas por encima de los 190°C resiste corrientes de entrada de combustible con contenidos de hasta un 1% en CO [52]. A pesar de que contenidos superiores pueden provocar el envenenamiento del catalizador, el uso de tecnologías de reformado previene estas situaciones. La eficiencia de estas

pilas suele rondar el 40%, sin embargo debido a la temperatura de operación (la cual permite la obtención de vapor) la eficiencia puede alcanzar el 80% o incluso más.

Este tipo de celdas utilizan un electrolito ácido, hecho que le confiere una tolerancia moderada ante la presencia de CO_2 . Aún a pesar de ser un componente ácido, es más fácil de manejar que muchos de los ácidos inorgánicos tales como el sulfúrico o el clorhídrico, y demuestra buena estabilidad térmica, química y mecánica, manteniendo estas propiedades por encima de los 150°C . Como desventaja asociada, y al igual que todos los electrolitos ácidos, requiere un catalizador para mejorar las reacciones cinéticas del proceso electroquímico, siendo adecuado en este caso el empleo de metales nobles. El electrolito se sustenta en un sustrato de carburo de silicio soportado con PTFE. El gas con el que se alimenta la pila suele ser gas de síntesis producido por medio de un reformado de gas natural, y suele contener aproximadamente un 80% de hidrógeno y un 20% de CO_2 [52]. El hidrógeno se disocia en el ánodo y los iones viajan a través del electrolito. La recombinación en el cátodo da lugar a agua.

Los electrodos de las pilas de ácido fosfórico adoptan los mismos principios que los establecidos en la tecnología de pilas alcalinas: carbono activado para la reacción y como soporte, PTFE como capa hidrófoba para separar los reactivos y algo de platino actuando como catalizador de la reacción. Lógicamente la cantidad de platino ha disminuido drásticamente durante los años de desarrollo, pasando de valores cercanos a los 9 mg/cm^2 hasta los actuales valores de $0.1\text{-}0.5 \text{ mg/cm}^2$ [52]. Los electrodos se separan unos de otros por medio de una placa de carbón vítreo que permite la conducción eléctrica pero restringe la mezcla de los gases de la reacción, y un manifold externo suministra los gases al cátodo y ánodo. Con respecto a la operación de estas pilas a presión, el hecho de aumentar la presión incrementará su rendimiento debido al fortalecimiento de las reacciones que tienen lugar en el cátodo (mayores concentraciones de oxígeno). Sin embargo, esto provocará un incremento de la complejidad y también del coste.

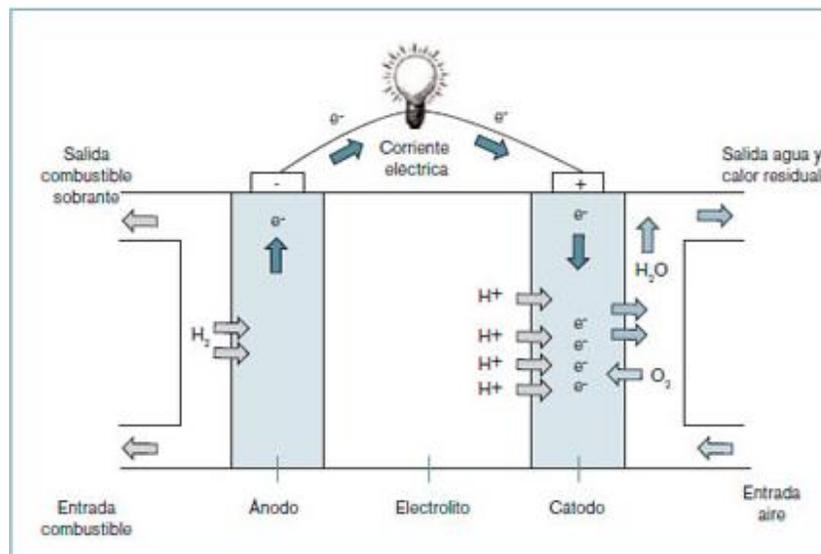


Figura 29. Esquema celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC) [68].

Estas celdas operan con un balance de agua a presión atmosférica, esto disminuye en gran medida la complejidad del sistema, mejorando la rentabilidad y las eficiencias generales del equipo. Se puede obtener una mayor eficiencia si se utilizan placas pequeñas en las celdas y una planta de alto voltaje para reducir los costos. Es importante mencionar que este tipo de celdas no compiten en aplicaciones

vehiculares terrestres, debido a su baja densidad de potencia y a su arranque lento, pero si tienen muchas aplicaciones en sistemas estacionarios de mediana y alta potencia como son edificios, industrias y zonas habitacionales.

4.3.2 Componentes de una celda tipo PAFC

Electrodos

Se usan electrodos para la difusión del oxígeno y del hidrógeno, así como catalizadores de platino o aleaciones de platino soportados sobre polvo de carbono.

Electrolito

El electrolito está compuesto por ácido fosfórico (H_3PO_4), el único ácido inorgánico común con baja volatilidad y alta estabilidad y que es tolerante con la presencia de dióxido de carbono. El electrolito está contenido por capilaridad en los poros de una matriz. Para evitar tensiones se mantiene a una temperatura superior a $42^\circ C$ (temperatura de solidificación) [7] y debe reponerse durante la operación por las pérdidas del mismo durante periodos largos a alta temperatura.

Matriz

Está compuesta de partículas de carburo silíceo con una pequeña cantidad de PTFE. La composición de la estructura consiste en una capa de PTFE con el electrolito a un lado y papel de carbón al otro, siendo ésta la zona de contacto con los gases. Suele darse un tratamiento de nitrógeno para evitar la corrosión del carbono.

Placas bipolares

La pila se forma por la unión de celdas mediante placas bipolares nervadas que suministran a los electrodos sus respectivos gases. Dichas placas bipolares están fabricadas de grafito con canales mecanizados a cada lado, que provocan un mejor reparto de los gases reactivos (hidrógeno y oxígeno), el cual se realiza por difusores de manera externa.

Refrigeración

La refrigeración se lleva a cabo mediante unos tubos colocados cada 5 celdas. Se puede hacer por aire, agua presurizada o dieléctricos.

4.3.3 Ventajas e inconvenientes

Los problemas de esta celda son, la pérdida de eficacia por la aglomeración del catalizador con el funcionamiento, y la reacción del electrolito con el carbono del electrodo a voltajes sobre $0,8 V$ [7].

También se pueden mencionar otros problemas tales como:

- El H_2 es el único combustible adecuado para la oxidación directa.
- El CO es un veneno anódico.
- Se deben emplear catalizadores de alto coste.
- La cinética del O_2 es irreversible.
- El electrolito es de baja conductividad.

Por otro lado, las PAFC también presentan ventajas:

- El electrolito rechaza el CO_2 .
- Presentan un alto rendimiento para aplicaciones de cogeneración.

Recomendaciones y trabajos futuros

Se recomienda involucrar a futuras generaciones con el uso del hidrógeno y las celdas de combustible, así como relacionarse con las fuentes de energía renovables, con el fin de despertar en ellos el interés necesario para dedicarse a buscar nuevas alternativas y soluciones para los problemas relacionados con la dependencia de los combustibles fósiles y el calentamiento global.

Investigar y desarrollar nuevos procesos de producción de hidrógeno sin la necesidad de recurrir a combustibles fósiles para asegurar que la tecnología de celdas de combustible sea libre de emisiones contaminantes, electrocatalizadores y sistemas de almacenamiento y distribución de hidrógeno

Incrementar la efectividad del hidrógeno para las celdas de combustible investigando sobre el desarrollo de electrolizadores, celdas de combustible y sistemas de producción, almacenamiento, distribución y uso del hidrógeno.

Investigación más profunda sobre los riesgos relacionados a la producción, almacenamiento, distribución y uso del hidrógeno.

Conclusiones

Se realizó un estudio de las distintas celdas de combustible existente y su funcionamiento y la celda tipo PEM es la idónea para poder fabricarla dado sus características, su estado actual, desarrollo y posibilidades futuras. Todas las celdas de combustible revisadas aún están en fase de investigación y ya cuentan con algunas aplicaciones, pero las tipo PEM son las que han tenido el mayor avance y desarrollo de todas.

Aunque la celda tipo PEM sea la de mayor desarrollo aún debe enfrentarse a problemas que afectan en su operación, como es el envenenamiento de sus electrodos, ya que es necesaria la utilización de hidrógeno puro.

Se realizó un análisis de las ventajas y desventajas de las celdas de combustible y es posible decir que las celdas de combustible son una gran alternativa a los equipos de generación de energía eléctrica que son usados actualmente, sin olvidar que estos pequeños dispositivos no utilizan combustibles fósiles y no producen gases de efecto invernadero, por lo que no sería extraño que un futuro la generación de energía eléctrica estará a cargo de celdas de combustible.

A pesar de los aspectos positivos que tienen las celdas de combustible es preciso decir que aun presenta ciertos inconvenientes. El principal problema es que las celdas necesitan hidrógeno puro, el cual no existe como tal en nuestro entorno, por lo que debe ser obtenido mediante procesos que pueden generar contaminación.

La infraestructura necesaria para el crecimiento de las celdas de combustible resulta muy cara actualmente, y se espera que en estos años el acceso a esta tecnología sea más fácil. Los materiales para su construcción son caros. Mucha investigación está centrada en buscar nuevas alternativas para sustituir los materiales caros.

El almacenamiento y la seguridad son dos de los obstáculos que aún debe enfrentar el hidrógeno. Primero, es complicado poder almacenar hidrógeno en estado líquido por qué es necesario un alto consumo de energía que por consecuencia reducirá la eficiencia global, pero ya se trabaja en diseñar nuevos contenedores que aumenten la densidad de energía que pueden almacenar, sin aumentar drásticamente la presión. Y segundo, el hidrógeno es un gas altamente inflamable y explosivo y debe trabajarse con precaución. Para evitar problemas relacionados con la seguridad es necesario implementar un plan de posibles riesgos y establecer medidas de seguridad ante ciertos problemas, además de contar con sensores de fugas y llamas en todos los equipos involucrados con el hidrógeno.

El principal obstáculo para la comercialización de las celdas de combustible es su costo de producción. Su costo de fabricación es más alto que el de otros equipos de generación de energía con tecnología convencional, pero esto se debe únicamente a que aún no existe una gran producción de unidades. Además, las unidades que se producen más actualmente son de baja potencia comparada con la potencia producida por otro tipo de equipos de generación. También debemos tomar en cuenta que aún no se han desarrollado técnicas para optimizar la producción de las celdas de combustible, aunque esto es entendible debido a la complejidad de los sistemas de celda de combustible y los dispositivos requeridos para operarlas. Un problema más es el provocado por los materiales utilizados para su construcción, especialmente el uso de metales preciosos para catalizar las reacciones internas, ya que son excesivamente caros. Otra barrera es la escasa flexibilidad respecto del combustible y es que se necesita hidrógeno puro para que la celda de combustible opere óptimamente.

En algunas partes del mundo ya se muestran avances importantes, compañías automotrices ya han lanzado a la venta vehículos que operan con celdas de combustible y que reducirán las emisiones contaminantes de una manera significativa. Por otro lado en las aplicaciones portátiles también hay avances significativos, como los cargadores para celular con celdas de combustible o las primeras baterías para computadoras portátiles.

En México se ha comenzado a trabajar en busca de nuevas tecnologías para el desarrollo de celdas de combustible, Sin embargo, hay poca gente interesada en esta tecnología y por tal motivo, México está lejos de países que ya se encuentran trabajando con prototipos o que ya cuentan con dispositivos lanzados al mercado.

Considero que los puntos clave para un mejor desarrollo de esta tecnología deben ser:

- a) Más inversión para investigación, ya sea para encontrar materiales más económicos o para diseñar un tipo nuevo de celda.
- b) Desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento de hidrógeno que no sean de gran tamaño para poder ser colocado en todo tipo de vehículos, pero que al mismo tiempo sea eficiente.
- c) Nuevos sistemas de producción o evolución de los sistemas actuales a uno mejor, esto traería como consecuencia que el hidrógeno tenga un precio competitivo, y que además esté al alcance de todo el mundo.

Anexos

Tablas:

Año	2005	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	10	10	10	10
Eficiencia eléctrica [%]	30	32	35	36
Consumo de combustible [termias/h]	28	28	25	23
Eficiencia global [%]	69	70	72	73
Calor disponible [kW]	12	12	12	9
Relación trabajo/calor [p.u.]	0,79	0,83	0,94	0,96
Rendimiento eléctrico artificial [%]	50	50	61	58
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	5.500	3.800	2.200	1.300
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	3,3	2,3	1,9	1,6

Evolución prevista para pilas PEMFC de baja potencia (5-10 kW) [70].

Año	2005	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	150	150	150	150
Eficiencia eléctrica [%]	35	36	38	38
Consumo de combustible [termias/h]	491	479	454	454
Eficiencia global [%]	72	73	75	75
Calor disponible [kW]	211	205	193	193
Relación trabajo/calor [p.u.]	0,95	0,98	1,04	1,04
Rendimiento eléctrico artificial [%]	43	44	46	46
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	3.800	2.700	1.700	1.100
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	2,3	1,5	1,2	1,1

Evolución prevista para pilas PEMFC de media potencia (200-250 kW) [70].

Año	2005	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	250	250	250	250
Eficiencia eléctrica [%]	43	45	49	49
Consumo de combustible [termias/h]	499	479	438	438
Eficiencia global [%]	65	68	72	72
Calor disponible [kW]	129	126	117	117
Relación trabajo/calor [p.u.]	1,95	1,98	2,13	2,13
Rendimiento eléctrico artificial [%]	56	59	65	65
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	5.000	3.400	2.100	1.500
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	3,2	2,6	2,0	1,2

Evolución prevista para pilas MCFC de media potencia (250 kW) [70].

Año	2005	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	2.000	2.000	2.000	2.000
Eficiencia eléctrica [%]	46	48	50	52
Consumo de combustible [termias/h]	3.730	3.583	3.437	3.306
Eficiencia global [%]	70	72	72	75
Calor disponible [kW]	1.043	999	879	879
Relación trabajo/calor [p.u.]	1,92	2,00	2,27	2,27
Rendimiento eléctrico artificial [%]	62	64	65	69
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	3.250	2.400	1.600	1.200
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	3,3	1,9	1,4	1,1

Evolución prevista para pilas MCFC de alta potencia (2000 kW) [70].

Año	2005	2010	2020	2030
Potencia nominal [kW]	100	100	100	100
Eficiencia eléctrica [%]	45	49	51	53
Consumo de combustible [termias/h]	202	176	169	161
Eficiencia global [%]	70	72	72	75
Calor disponible [kW]	56	47	41	41
Relación trabajo/calor [p.u.]	1,79	2,13	2,43	2,41
Rendimiento eléctrico artificial [%]	57	65	65	70
Coste total de instalación (\$/kW en 2003)	3.620	2.500	1.800	1.100
Costes de operación y mantenimiento (c\$/kWh en 2003)	2,4	1,6	1,5	1,3

Evolución prevista para pilas SOFC de media potencia (100-250 kW) [70].

Vehículos Movidos por Celda de Combustible

A continuación se presenta una lista con algunos de los vehículos más relevantes movidos por celdas de combustible:

Audi A7 H-Tron Quattro

El Audi A7 Sportback H-Tron Quattro con pila (stack) de combustible plug-in híbrido fue presentado en el Auto Show de Los Ángeles 2014 y sin duda ha causado gran impacto gracias a la utilización de la tecnología de celdas de combustible de hidrógeno. Es un vehículo con motor de hidrógeno que puede ir de 0 a 60 mph en 7.8 segundos y alcanzar una velocidad máxima de 112 mph.

Con un solo depósito, el A7 puede viajar hasta 311 millas y su motor de 230 hp ofrece una impresionante torsión de 400 lb-ft de torque. Además, tarda tan sólo 3 minutos en abastecerse de combustible completamente y hay incluso un sistema de frenado regenerativo que se añade a su eficiencia global.



Figura 1. Audi A7 H-Tron Quattro [71].

El A7 H-Tron Quattro no solo está alimentado por hidrógeno, sino que también trabaja con un sistema de baterías de plug-in de litio-ion eléctrica que ayuda con la eficiencia general.

El futuro del vehículo A7 Sportback H-Tron Quattro de celda de combustible (si se convierte en un vehículo de producción comercial) dependerá de la disponibilidad de estaciones de servicio de hidrógeno.

Aston Martin Rapide S Hydrogen Hybrid

Este modelo cuenta con un doble-turbocargador de 6,0 litros, motor V12 con 5935 cc. En términos de potencia, el Rapide S Hydrogen cuenta con 470 bhp, 350 kW y 477 PS. Tiene una caja de cambios automática Touchtronic, con el poder de seis velocidades. También cuenta con tracción trasera, y puede ir de 0 a 60 mph en poco más de 4,7 segundos, y alcanza un máximo de unos 190 mph.



Figura 2. Aston Martin Rapide S Hydrogen Hybrid [72].

De acuerdo con Aston Martin, "El sistema híbrido de hidrógeno (The Hybrid Hydrogen) consta de un tubo distribuidor de hidrógeno, tanques de almacenamiento y sistema de gestión de motor. Esto permite flexibilidad en el control del proceso de combustión de acuerdo con cada situación particular de conducción: hidrógeno puro, gasolina o una mezcla arbitraria de ambas pueden ser seleccionados para asegurar una potencia, una aceleración y una reducción de CO₂ óptimas. Este control da lugar a un sistema de propulsión potente y dinámico que ofrece un rendimiento de auto deportivo, pero con una huella de carbono más parecida a la de un automóvil compacto.

Chrysler ecoVoyager

La ecoVoyager de cero emisiones con conciencia ecológica utiliza una pila (stack) de combustible de 45 kW y un motor eléctrico de 268 hp (200 kW) más la "tecnología de vehículo eléctrico de Autonomía Extendida" para entregar al vehículo 300 millas antes de llenar el tanque. De acuerdo con Chrysler, la ecoVoyager es capaz de recorrer las primeras 40 millas con la batería de ion de litio de 16 KW por sí sola antes de necesitar la asistencia de la pila (stack) de combustible. Utiliza un sistema de frenado regenerativo para recargar la batería.



Figura 3. Chrysler ecoVoyager [73].

La Chrysler ecoVoyager puede ir de 0 a 60 mph en menos de 8 segundos con una velocidad máxima de 115 mph. Chrysler también presume que su vehículo puede correr el cuarto de milla en sólo 12,9 segundos.

GM Chevy Equinox

La Equinox con celda de combustible está impulsada por el más avanzado sistema de propulsión de celda de combustible que GM ha desarrollado hasta la fecha, y demuestra un importante avance en nuestro camino hacia el desarrollo de esta tecnología.

La Chevy Equinox de celda de combustible contiene un sistema de propulsión de cuarta generación desarrollado por General Motors que incluye una celda de combustible de 93 kW, además de 73 kW de tracción delantera del motor eléctrico asíncrono de 3 fases y la batería de hidruro metálico de níquel de 35 kW. La Equinox de celda de combustible utiliza 3 tanques de fibra de carbono para almacenar combustible a presión de 10000 psi y tiene un alcance de 200 millas antes de volver a llenar el tanque. Tiene una velocidad máxima de 100 mph y logra acelerar de 0 a 60 mph en 12 segundos.



Figura 4. GM Chevy Equinox [74].

En marzo de 2010, GM anunció que está introduciendo su nuevo sistema de celda de combustible para la producción de la Chevy Equinox de celda de combustible. Este nuevo sistema de celda de combustible es de 220 libras, más ligero que el viejo sistema y utiliza 1/3 menos de platino.

Cadillac Provoq

La Cadillac Provoq ha provocado mucho entusiasmo desde que General Motors mostró el concepto de celda de hidrógeno cruzado en el Consumer Electronics Show 2008 en Las Vegas. Utiliza un sistema de transmisión coaxial de 70 kW al frente y cada rueda trasera utiliza un motor de 40 kW, generando potencia y velocidad, tiene una velocidad máxima de 100 mph con una aceleración de 0 a 60 mph en sólo 8.5 segundos, lo que es bastante bueno para un vehículo de su tamaño.

La Cadillac Provoq tiene un alcance de 300 millas, con las primeras 20 millas completadas solo con la energía de la batería y las próximas 280 millas con los tanques de celda de combustible de hidrógeno. El prototipo lleva dos tanques de almacenamiento de hidrógeno a 10000 psi hechos de material compuesto.



Figura 5. Cadillac Provoq [75].

La Cadillac Provoq también utiliza una batería de ion de litio para las primeras millas del vehículo más una potencia adicional de 60 kw únicamente necesario en caso de subir colinas o pasar a otros vehículos en carretera.

BMW Hydrogen 7

A diferencia de otros autos de hidrógeno, que son alimentados por celdas de combustible, el Hydrogen 7 es impulsado por un motor de combustión interna de 12 cilindros. El BMW Hydrogen 7 también genera 260 hp, acelera de 0 a 60 mph en sólo 9.4 segundos y funciona con hidrógeno líquido en lugar de hidrógeno comprimido. La velocidad máxima del vehículo está limitada electrónicamente a 143 mph.

El BMW Hydrogen 7 es un vehículo de combustible dual capaz de funcionar con hidrógeno o gasolina con sólo pulsar un botón en el volante. El torque del motor y el rendimiento siguen siendo los mismos aun cuando se cambie el tipo de combustible. Si cualquiera de sus tanques se queda sin combustible el controlador integrado logra cambiar automáticamente de tanque.



Figura 6. BMW Hydrogen 7 [76].

El rango de autonomía combinada para el BMW Hydrogen 7 es de alrededor de 425 millas, el depósito de gasolina (16,3 gal) contribuye con 300 millas y el tanque de hidrógeno (17,6 lb) contribuye con 125 millas.

Ford Explorer FCV

La Ford Explorer SUV FCV, presentada por primera vez en el salón del automóvil de Los Ángeles en noviembre de 2006, muestra el compromiso de Ford en seguir una línea de vehículos impulsados por hidrógeno. Es importante mencionar que tiene un alcance de 350 millas por tanque.



Figura 7. Ford Explorer FCV [77].

La Ford Explorer FCV fue construida en cooperación con el Departamento de Energía de Estados Unidos, que continúa analizando la viabilidad de los vehículos de hidrógeno. Es un vehículo para 6 pasajeros y ya ha sido sometido a pruebas en carretera recorriendo 17000 millas, estableciendo un registro de 1556 millas recorridas en un período de 24 horas.

GM H2H Hummer

En conjunto con Quantum Technologies de Irvine, California, los ingenieros de GM de Estados Unidos, Canadá y Alemania crearon el Vortec V-8 de 6.0 litros modificado para la Hummer. Los inyectores de combustible fueron especialmente diseñados para entregar el hidrógeno de manera eficiente. Debido al uso de hidrógeno se presentó una disminución en la potencia del motor de forma natural, es por eso que un supercargador fue instalado para impulsar el motor a 180 hp. Si bien ese tipo de potencia es decente, no está cerca de los 325 hp de la versión a gasolina del motor Hummer.



Figura 8. GM H2H Hummer [78].

A bordo de la Hummer H2H, hay tres tanques de fibra de carbono de 5000 psi, que mantienen el hidrógeno comprimido. Un tanque se encuentra en la caja de carga y los otros dos están situados

donde se encuentra normalmente el depósito de gasolina. Con el fin de llenar el vehículo con hidrógeno, hay conectores ubicados en el parachoques trasero que conducen al recipiente en la caja de carga al igual que a los otros dos tanques.

Por cada libra de hidrógeno, la Hummer H2H puede recorrer cinco millas. Este vehículo experimental puede contener hasta doce libras de hidrógeno y por lo tanto puede viajar hasta 60 millas antes de ser necesario el reabastecimiento.

Honda FCX Clarity

El Honda FCX Clarity es alimentado por una pila (stack) de combustible V-Flow de 100 kW, un paquete de baterías de ion de litio, un motor eléctrico de 95 kW y un tanque de almacenamiento de hidrógeno comprimido de 5000 psi que permite recorrer una distancia de 270 millas. Honda ha reducido el tamaño del sistema de propulsión de celda de combustible en 400 libras y la propia celda de combustible tiene aproximadamente el tamaño de una computadora de escritorio. La pila de combustible se ha mejorado de tal manera que arranque en -22°F.

El interior del FCX Clarity también es ecológico. La tapicería en los asientos y los revestimientos de las puertas están hechos por una base vegetal llamada Bio-Fabric de Honda que es duradera y ayuda a reducir las emisiones de CO₂.



Figura 9. Honda FCX Clarity [79].

El automóvil de hidrógeno Honda FCX 2005 es una segunda generación con muchas mejoras con respecto a los autos de hidrógeno FCX del 2004 y 2002. Al igual que la edición de 2004, el vehículo Honda FCX 2005 fue certificado por la Agencia de los Estados Unidos de Protección Ambiental (EPA) para su uso comercial. La edición de 2005 también alcanzó un 20 por ciento mayor de economía de combustible (62/51 mpkg vs 51/46 mpkg) y una ganancia de 33 por ciento en caballos de fuerza (107 hp) sobre su contraparte de 2004 (80 hp).

Hyundai Tucson FCEV (Hyundai ix35 Fuel Cell)

Hyundai ha afirmado que será el primer modelo de producción de celdas de combustible de hidrógeno y vehículos de cero emisiones, disponibles para venta o alquiler a finales de 2014. Y esto ha resultado ser cierto. Si todo va según lo previsto, 1000 de estos vehículos han de ser producidos en 2017, y

después la compañía tiene en mente comenzar la producción en masa. Sin embargo, hay dudas en cuanto a si esto ocurrirá o no, ya que actualmente no hay tantos lugares para recarga de combustible.

Como el vapor de agua es el único gas de escape de las celdas de combustible, estos vehículos son muy amigables con el medio ambiente. El Hyundai FCEV tiene un rango de 365 millas, y el poder comparable al de un automóvil con motor de gasolina. El ix35 puede alcanzar una velocidad máxima de 100 millas por hora y tarda 12.5 segundos para acelerar de 0 a 62 mph.



Figura 10. Hyundai Tucson FCEV (Hyundai ix35 Fuel Cell) [80].

Hyundai ha ofrecido este vehículo con un contrato de arrendamiento de \$499 al mes durante un período de 3 años y \$ 2,999 de pago inicial. Hyundai dijo que el acuerdo también incluye el combustible de hidrógeno gratis de manera ilimitada.

Especificaciones

Distancia de manejo por llenado de tanque	594 km
Eficiencia del vehículo	0.95 kgH ₂ /100 km // 27.8km/l
Velocidad máxima	160 km/h (100 mph)
Aceleración de 0 a 100 km/h	12.5 segundos
Potencia de salida	100 kW
Sistema de almacenamiento de energía	Batería 24 kW
Combustible	Hidrógeno (700 bar, 5.6 kg)

Mazda RX-8 RE

El automóvil de hidrógeno Mazda RX-8 se dio a conocer por primera vez en el Tokyo Motor Show de 2003 y ha recibido mucha atención desde entonces debido a su capacidad como un vehículo de doble combustible para eludir el tema del hidrógeno.

El Mazda RX-8 cuenta con un motor rotativo Renesis que ha sido equipado y optimizado para funcionar con hidrógeno o gasolina moviendo solo un interruptor. Según Mazda, los motores rotativos son especialmente adaptados para funcionar con hidrógeno, ya que no son propensos a la ignición prematura y ni a fallos de encendido como lo son los motores de combustión interna. Esto es porque el motor rotativo Renesis tiene cámaras separadas para admisión y combustión, dos inyectores por cámara de admisión y el combustible no se enciende hasta el punto muerto superior.



Figura 11. Mazda RX-8 RE [81].

Debido a que es un vehículo de combustible dual el Mazda RX-8 tiene especificaciones diferentes, dependiendo de si su funcionamiento es en modo gasolina o hidrógeno. En el modo de gasolina, genera 210 bhp y tiene un alcance de 330 millas. En el modo de hidrógeno, genera 109 bhp con un alcance de 60 millas. El RX-8 también lleva un tanque de hidrógeno comprimido a 5000 psi.

Nissan TeRRA SUV Concept

El vehículo Terra SUV Concept 2012 fue presentado por Nissan como la mejor y más nueva SUV de celda de combustible. Se estrenó en el Paris Motor Show el 27 de septiembre de 2012 y ha sido descrita como una SUV cero emisiones que ofrece tracción en todas las ruedas del tren de potencia eléctrica al tiempo que ofrece la sostenibilidad fuera de la carretera.

La pila (stack) de hidrógeno alimenta el motor eléctrico de este vehículo. Es una unidad muy compacta y ofrece una densidad de 2.5 kW/l. Nissan afirma que los costos de estas pilas de combustible costarán 1/6 de su predecesor del 2005, la X-Trail FCV, y el platino utilizado en la pila (stack) de combustible es 1/4 a la utilizada en la pila (stack) anterior.

En lugar de depender exclusivamente de un paquete de baterías, esta SUV utiliza un tren de potencia para mover las ruedas. El motor y la batería se encuentran en la parte delantera, mientras que la parte trasera cuenta con las celdas de combustible que impulsan las ruedas.



Figura 12. Nissan TeRRA SUV Concept [82].

Nissan espera poder aplicar esta tecnología a otros vehículos. Esta SUV es un vehículo de tracción en las 4 ruedas y ofrece un par de motores que dan mayor potencia a las ruedas.

Peugeot 207 Epure

El Peugeot 207 Epure es un vehículo de celda de combustible de hidrógeno convertible que se dio a conocer en 2006 en el Mondial de l'Automobile (Salón de París). El Peugeot 207 Epure es una colaboración entre Peugeot, Citroën y la Comisión de Energía Atómica de Francia.

La celda de combustible sirve para alimentar el motor eléctrico directamente y recargar las baterías. Está hecha de placas de acero inoxidable finamente estampadas en dos módulos, lo que reduce en gran medida el precio en comparación con otras celdas tipo PEM.

El Peugeot Epure 207 es realmente un vehículo verde y en el interior de la cajuela, encontraremos cinco cilindros en fila con hidrógeno comprimido de 15 litros a 10.000 psi, listos para rellenar el tanque.



Figura 13. Peugeot 207 Epure [83].

Impulsado por un motor eléctrico de 95 bhp y una batería de iones de litio de 50 kW, el Peugeot 207 Epure es capaz de acelerar a 81 millas por hora con una autonomía de aproximadamente 218 millas, y puede acelerar de 0 a 60 mph en unos 15 segundos. Además, el panel de instrumentos en el Peugeot 207 EPURE permite al conductor saber la cantidad de hidrógeno que queda en los tanques y el nivel de carga de las baterías. La consola central muestra el flujo de electricidad entre la celda de combustible, la batería y el motor.

La parrilla delantera del Peugeot 207 EPURE puede parecer como si tuviera una gran sonrisa en su rostro. Esto es con buenas intenciones, ya que el Peugeot 207 Epure es la primera celda de combustible convertible que se muestra por un gran fabricante de automóviles y si hay algunos conceptos que deberían tomarse de este vehículo es que el futuro es muy brillante para los autos deportivos verdes de hidrógeno.

Toyota Mirai

El Toyota Mirai es el primer vehículo de producción de este fabricante de automóviles japonés para ser alimentado por una celda de combustible de hidrógeno. El primer Mirai fue presentado oficialmente en el Salón del Automóvil de Los Ángeles 2014.

"Mirai" significa "futuro" en Japón y este vehículo representa lo que Toyota cree que es el futuro de los motores de automóvil. Se espera vender el Mirai por aproximadamente \$ 57,500 cuando sea lanzado por primera vez.

El Mirai está basado en el automóvil original FCV fuel cell que fue presentado por primera vez en el Salón del Automóvil de Tokio 2013. El vehículo sin duda causó gran impresión por su forma de gota que hace hincapié en el hecho de que estaba siendo alimentado por el hidrógeno, el cual se encuentra como componente del agua.



Figura 14. Toyota Mirai [84].

Mientras que el hidrógeno en sí no presenta ningún peligro real, el hecho de que los dos tanques de hidrógeno son presurizados planteó algunas preocupaciones, ya que, al igual que otros sistemas de combustible, como el propano, necesitan presurización para trabajar en motores de automóviles. Sin embargo, los tanques de hidrógeno de fibra de carbono reforzado con plástico son extremadamente resistentes, duraderos y resistentes al impacto. Esto significa que la fuerza para perforar los tanques excedería la mayoría de situaciones de impacto.

Especificaciones:

- Utiliza la tecnología híbrida y celdas de combustible
- Potencia de la pila (stack) de combustible de 153 hp
- Aceleración de 0-60 mph en 9.0 segundos
- Tiempo de llenado del tanque: 3 a 5 minutos
- Alcance de 300 millas
- Equipado con 2 tanques de combustible hechos de polímero de fibra de carbono
- Batería recargable de NiMH (Níquel metal hidruro)
- Motor de tracción eléctrica de 152 hp

VW Golf SportWagen HyMotion Concept FCV

En el Auto Show Los Ángeles 2014, Volkswagen presentó su nueva versión del vehículo de celda de combustible de hidrógeno con el lanzamiento del Golf SportWagen HyMotion. Se trata de un automóvil alimentado por una celda de combustible.

El Golf SportWagen HyMotion es un vehículo de tracción delantera que puede acelerar de 0 a 60 mph en 10 segundos y alcanzar hasta 310 millas antes de ser reabastecido de combustible. Los cuatro tanques de fibra de carbono ubicados debajo del vehículo almacenan el hidrógeno en un estado presurizado y para rellenarlos sólo se necesitan 3 minutos.



Figura 15. VW Golf SportWagen HyMotion Concept FCV [85].

Los componentes para el vehículo fueron desarrollados por Volkswagen Group Research, que incluye el sistema de pila de combustible mismo. El Golf HyMotion también cuenta con una batería de ion de litio de alto voltaje que almacena la energía cinética que se crea a partir del frenado regenerativo. Esta característica ayuda realmente al arrancar el vehículo y también proporciona un impulso a la aceleración.

Referencias

- [1] Bennaceur, K., Clark, B., Ramakrishnan, T., Roulet, C., Stout, E., “El Hidrógeno: ¿Un futuro portador energético?”, Verano 2005.
- [2] Ogden J.M. “Hydrogen: the fuel of the future?”, Physics Today. Abril 2002.
- [3] Ogden J.M. “High hopes for hydrogen”, Scientific American. Septiembre 2006.
- [4] González, R. de G., López, E., Velázquez, B., “Hidrógeno: Introducción a la Energía Limpia”. México D.F., México, UACM. 2009.
- [5] Fernández-Valverde, S., “Hidrógeno como energético y materiales para celdas de combustible”, Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México, 2010
- [6] Luna, G., Urriolagoitia, G., Hernández, L., Jiménez, E., Urriolagoitia, G., “Celdas de combustible de hidrógeno: Energía limpia para el uso en el transporte público de México”. 9th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology. Medellín, Colombia. 2011.
- [7] Linares, J., Moratilla, B., “El Hidrógeno y la Energía”. Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de Situación y Prospectiva de Nuevas Tecnologías Energéticas. Universidad Pontificia Comillas. Madrid, España, 2007.
- [8] Jones, J., Dugan, R., “Ingeniería Termodinámica. Sistemas de conversión directa de energía”. México, Prentice-Hall Hispanoamericana, 1997.
- [9] International Energy Agency, World Energy Outlook 2002, OECD/IEA, Paris, 2002.
- [10] Segundo Congreso de la Red de Fuentes de Energía del CONACYT. Estado del Arte de la Investigación en Fuentes de Energía y Políticas Publicas. Tlaxcala. 2011.
- [11] Botas, J., Calles, J., Dufour, J., San Miguel, G., “La Economía del Hidrógeno – Una Visión Global Sobre la Revolución Energética del Siglo XXI”. España.
- [12] Berry, G., Aceves, S., “La economía del Hidrógeno como Solución al Problema de la Estabilización del Clima Mundial”. Universidad de Guanajuato. Dirección de Investigación y Posgrado. Vol. 16 no. 1. 2006.
- [13] Gutiérrez, J., “El Hidrógeno, Combustible del Futuro”. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales., Vol. 99, No. 1. Madrid, España. 2005.
- [14] www.uigi.com/air.html
- [15] González, A., “Ilusión y realidad del hidrógeno: la Plataforma Europea del Hidrógeno”. Aulas de conocimiento de la energía, “Ciclo del Hidrógeno”, Club Español de la Energía, 2006.
- [16] <http://www.aragoninvestiga.org/Produccion-de-Hidrogeno-un-combustible-limpio>
- [17] Fernández, C., “Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro”. Sistema de Energía del Hidrógeno
- [18] Crosbie, L., Chapin, D., “Hydrogen Production by Nuclear Heat”. GENES4/ANP2003. Sep. 2003, Kyoto, Japón.

- [19] <http://www.aragoninvestiga.org/Produccion-de-Hidrogeno-un-combustible-limpio-para-el-siglo-XXI/>
- [20] Poggi-Varaldo, H., Martínez, A., Pineda-Cruz, J., Caffarel-Méndez, S., “Libro de Ciencia y Tecnología No. 2. Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como Fuentes de Energía”. Primera Edición. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. México. 2009.
- [21] Fernández-Bolaños, C., Laborde, M., “Energética del hidrógeno”. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro. Universidad de Buenos Aires. Marzo 2004.
- [22] García, F., “Generación de electricidad e hidrógeno a partir de la gasificación de carbón y secuestro de CO₂”, Aulas de conocimiento de la energía, “Ciclo del Hidrógeno”, Club Español de la Energía, 8 de marzo de 2006.
- [23] Martínez-Val, J.M. Producción de hidrógeno con energía nuclear de fisión, Aulas de conocimiento de la energía “Ciclo del Hidrógeno”, Club Español de la Energía, febrero de 2006.
- [24] Johannes, T., Jochen, L., “Hydrogen and Fuel Cell, Technologies and Market Perspectives”. Springer. Alemania. 2014.
- [25] <https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/ciudadania/energia-del-hidrogeno>
- [26] The Hydrogen Initiative, Panel de la Sociedad Física Americana sobre Asuntos Públicos.
- [27] National Hydrogen Energy Roadmap, basado en los resultados del Taller Nacional de Mapas de Ruta sobre Energía del Hidrógeno, Washington, DC, Departamento de Energía de EUA (2 al 3 de abril de 2002).
- [28] Hynek, S., Fuller, W., Bentley, J., “International Journal of Hydrogen Energy”, 22. 1997.
- [29] Zhou, L., “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 9. 2005.
- [30] Arenas, A., Linares, J., Nuevos desarrollos en automoción y transporte (II/IV) 2ª parte. “Experiencias en el transporte público urbano en Madrid”, Anales de Mecánica y Electricidad, noviembre-diciembre 2003.
- [31] Züttel, A., Naturwissenschaften, 91 (2004)
- [32] http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/tech_status.html
- [33] Fakioglu, E., Yürüm, Y., Veziroglu, T., “International Journal of Hydrogen Energy”, 29. 2004.
- [34] http://www.cajaespana.es/Images/JUAN%20BISQUERT_tcm25-23175.pdf
- [35] www.hyways.de
- [36] Acuña, F., Muñoz, V., “Celdas de combustible. Una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI”. Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte. 2001.
- [37] <http://fuelcellstore.com/horizon-mini-reversible-fuel-cell>
- [38] Cano, Ulises., “Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica”, boletín IIE (Instituto de Investigaciones Eléctricas), septiembre/octubre de 1999.

- [39] <http://www.cienciateca.com/fuelcells.html>
- [40] <http://sied.co.za/fuel-101-history/>
- [41] <http://tecnoedu.com/Pasco/SE8834.php>
- [42] Farooque, M., Maru, H., "Fuel cells-the clean and efficient power generators". Proceedings of the IEEE, Vol. 89, 2001.
- [43] https://es.wiki2.org/wiki/Pila_de_combustible
- [44] Rodríguez, F., Solorza, O., Hernández, E., "Celdas de Combustible (Spanish Edition)", Canada, 2010
- [45] <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pemfc>
- [46] <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/dmfc>
- [47] McLean, G., et al., "An assessment of alkaline fuel cell technology" en International Journal Hydrogen Energy, vol. 27, 2002.
- [48] <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/afc>
- [49] <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pafc>
- [50] <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/mcfc>
- [51] <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/sofc>
- [52] Guervós, M., "Tecnología Para el Hidrógeno: Pilas de Combustible Alcalinas". Publicación 15 de marzo de 2003. <http://estherguervos.galeon.com/32tipos.pdf>
- [53] <http://www.iepm.com/environmental-stewardship/>
- [54] Guervós, M., "Tecnología Para el Hidrógeno: Pila de Combustible". Publicación 15 de marzo de 2003.
- [55] Barreras, F., Lozano, A., "Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM. LITEC, CSIC" – Universidad de Zaragoza. Publicado en www.energia2012.es
- [56] <https://constructorelectrico.com/tecnologias-de-hidrogeno-y-celdas-de-combustible/>
- [57] <http://sied.co.za/fuel-cells-101-applications/>
- [58] <http://www.diariomotor.com/tecmovia/2013/02/27/arranca-la-produccion-de-los-vehiculos-hyundai-con-pila-de-combustible-de-hidrogeno/>
- [59] <http://www.bloomberg.com/news/articles/2015-04-16/big-oil-is-about-to-lose-control-of-the-auto-industry?cmpid=twtr1>
- [60] Blanco, Alicia., Concejo, Á., Prado, C., "Risk Management in Porfolio Investments on Precious Metal and Bullion Markets". Conocimiento, innovación y emprendedores: Camino al futuro. Ayala Calvo, J. C. y grupo de investigación FEDRA.
- [61] <http://www.elfinanciero.com.mx/economia/demanda-de-platino-crece-por-fabricacion-de-celdas-electricas.html>

- [62] Bar-On, I., et al., “Technical cost analysis for PEM fuel cells”, en Journal Power Sources, 109, 2002.
- [63] Winter, M., Brodd, J., “What are batteries, fuel cells and supercapacitors?”, en Chemical Review, vol. 104, 2004.
- [64] Seong, K., Soo Oh, B., “Fuel economy and life-cycle cost analysis of a fuel cell hybrid vehicle”, en Journal Power Sources, 105, 2002.
- [65] Shukla, A., et al., “Advances in mixed-reactants fuel cells”, en Fuel Cells, 2005.
- [66] <http://www.mailxmail.com/curso-agua-energia-sinergia-3/energia-humos-pilas-combustible>
- [67] Asensio, J., Peña, J., Perez-Coll, D., “Pilas de Combustible de Membrana Polimérica. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”. Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología. 2011
- [68] <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=3282>
- [69] <http://www.coopservi.es/hidrogeno/pilas/afc.htm>
- [70] NREL: Gas-fired Distributed Energy Resource Technology Characterizations, NREL/TP-620-34783, November 2003.
- [71] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/audi-a7-h-tron-quattro/>
- [72] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/aston-martin-rapide-s-hydrogen-hybrid/>
- [73] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/chrysler-ecovoyager/>
- [74] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/gm-chevy-equinox/>
- [75] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/cadillac-provoq/>
- [76] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/bmw-hydrogen-7/>
- [77] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/ford-explorer-fcv/>
- [78] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/gm-h2h-hummer/>
- [79] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/honda-fcx-clarity/>
- [80] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/hyundai-tucson-fcev/>
- [81] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/mazda-rx-8-re/>
- [82] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/nissan-terra/>
- [83] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/peugeot-207-epure/>
- [84] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/toyota-mirai/>
- [85] <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/vw-golf-hymotion/>