
ULPHE-PEMFC UNA PILA DE COMBUSTIBLE DE ULTIMA GENERACIÓN

JUAN ÁLVAREZ

ÁNGEL MARTÍNEZ

JALVASUB Engineering

Las pilas ULPHE-PEMFC (Ultra Low Platinum content High Efficient- Proton Exchange Membrane Fuel Cell) son una nueva generación tecnológica de pilas de combustible PEM, en base a dos patentes nacionales obtenidas por el Laboratorio de Física de Fluidos de la UNED, cuya propiedad industrial exclusiva de explotación ostenta JALVASUB Engineering. Las pilas de combustible ULPHE-PEM son pilas de altas prestaciones que reúnen las siguientes

características: alta densidad energética, alta eficiencia, mínimo peso y volumen, y bajo coste (ultra bajo contenido en platino).

Esta pila de combustible tiene la propiedad de poder funcionar alimentada con hidrógeno puro y aire atmosférico, o bien con un gas de reformado que contenga menos cantidad de hidrógeno y oxígeno puro, lo que le proporciona una gran flexibilidad para poder ser utilizada en muy diversas aplicaciones. Por otro lado, nuestro desarrollo alcanza a dos tipos distintos de pilas ULPHE-PEM según su temperatura de funcionamiento, como son las de baja temperatura, que operan a una temperatura nominal entre los 40 y 65°C, y las de alta temperatura, que operan a una temperatura nominal entre los 170 y 200°C. Cada una de ellas con sus propias peculiaridades.

El sector de la energía representa hoy en día alrededor del 75% de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmosfera y a la vez es la clave para revertir los efectos del cambio climático, el reto más grande

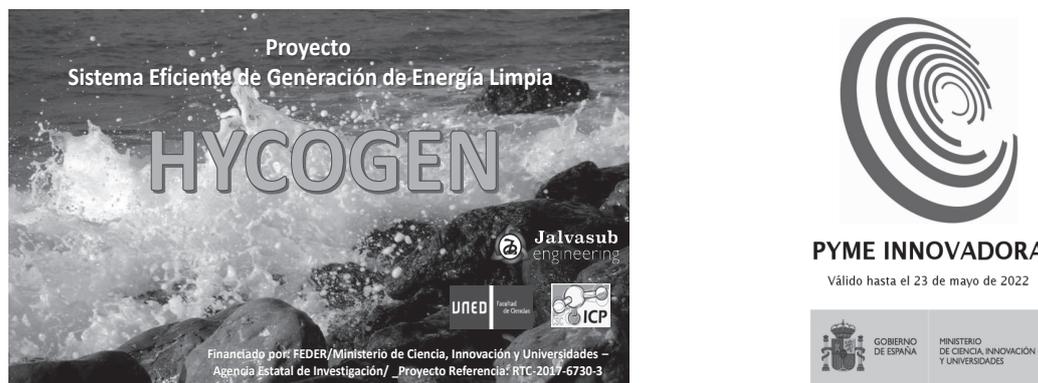
al que tiene que enfrentarse la humanidad. La reducción de las emisiones globales de CO₂ a cero para el año 2050 es consecuente con los esfuerzos para limitar el incremento global de la temperatura del planeta a una media de 1,5°C. Esto exige, nada menos que una transformación completa en cómo producimos, cómo transportamos y cómo consumimos la energía.

A lo largo de los últimos años el hidrógeno se ha convertido en uno de los principales vectores energéticos capaces de ir sustituyendo progresivamente a los combustibles fósiles, y en consecuencia es un contribuyente de primer orden a la descarbonización del planeta y a conseguir los objetivos de cero emisiones para el año 2050.

En este escenario, las pilas de combustible se muestran como uno de los medios más eficientes, más silenciosos y limpios para producir energía eléctrica a partir del hidrógeno verde.

El mercado global de las pilas de combustible se cuantificó en el 2020 en 1.410 Millones de euros, es-

FIGURA 1
PROYECTO RETOS DE COLABORACIÓN HYCOGEN Y SELLO DE PYME INNOVADORA



Fuente: JALVASUB Engineering

timándose que a finales del 2026 alcanzaría la cifra de 3.750 Millones de euros. En Europa se espera que tenga una tasa de crecimiento de más del 17,98% en el periodo 2020/28. El mercado está segmentado básicamente en aplicaciones estacionarias, portátiles y en transporte, siendo el sector del transporte el de mayor aplicación con más de la mitad del mercado, y el de mayor crecimiento esperado. Por tecnologías, son las pilas poliméricas PEM las de mayor demanda por su fiabilidad y buenos resultados. Por países, los que lideran el mercado europeo son Alemania, Reino Unido y Francia.

Por lo que respecta a España, su objetivo para la neutralidad climática cara al 2050 va por el camino de exigir a las renovables el suministro del 100% de la electricidad y del 97% del mix total de energía. La política energética del país está centrada en un despliegue masivo de energía renovable, en la eficiencia energética, en la electrificación y en el hidrógeno verde, viéndose todo ello como una oportunidad para estimular la economía, crear puestos de trabajo, modernizar la industria, mejorar la competitividad y apoyar a la investigación, desarrollo e innovación.

Con todos los condicionantes anteriormente expuestos, aparece JALVASUB Engineering como una PYME española de base tecnológica, constituida en enero de 2017 y reconocida con el Sello de PYME Innovadora del Ministerio de Ciencia e Innovación en mayo de 2019, cuyo objetivo principal está dedicado al desarrollo, integración y comercialización de sistemas híbridos y compactos de generación de energía eléctrica de gran autonomía para aplicaciones duales (tanto Civiles como para Seguridad y Defensa), basados en tecnologías nacionales del hidrógeno y de pilas de combustible de tipo PEM, más eficientes, más baratas y más asequibles que las actualmente existentes en el mercado, disponiendo para ello de una amplia y acreditada experiencia en este área a nivel nacional. (ver figura 1)

Actualmente, en el marco de la convocatoria de Investigación y Desarrollo «Retos de Colaboración 2017»

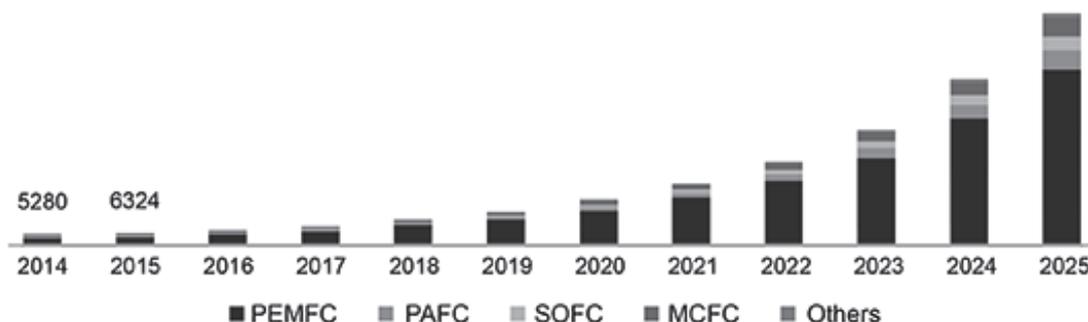
del Ministerio de Ciencia e Innovación, el Consorcio formado por JALVASUB ENGINEERING, S.L., la UNED, y el ICP- CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas), están llevando a cabo un proyecto de desarrollo en cooperación, con el propósito de desarrollar, evaluar e introducir en el mercado tres prototipos pre comerciales de un nuevo sistema de generación de energía eléctrica, al que hemos denominado HYCOGEN (Sistema Híbrido y Compacto de Generación de Energía Limpia), basado en tecnologías del Hidrógeno y que integra una nueva generación propia y totalmente nacional de pilas de combustible tipo PEM, de alta eficiencia y bajo coste, que hemos denominado Pilas de combustible ULPHE-PEM.

Las pilas de combustible ULPHE-PEM (Ultra Low Platinum content High Efficient- Proton Exchange Membrane Fuel Cell) que se están desarrollando, son una nueva generación tecnológica de pilas de combustible PEM, en base a dos patentes nacionales obtenidas por el Laboratorio de Física de Fluidos de la UNED, cuya propiedad industrial exclusiva para su explotación ostenta JALVASUB Engineering.

Las pilas de combustible ULPHE-PEM son pilas de altas prestaciones que reúnen las siguientes características: alta densidad de potencia, alta eficiencia, mínimo peso y volumen, y bajo coste (ultra bajo contenido en platino).

Esta pila de combustible tiene la propiedad de poder funcionar alimentada con hidrógeno puro y aire atmosférico, con un gas de reformado que contenga menos cantidad de hidrógeno y oxígeno puro, o bien con el hidrógeno procedente de la disociación del amoníaco, lo que le proporciona una gran flexibilidad para poder ser utilizada en muy diversas aplicaciones. Por otro lado, nuestro desarrollo alcanza a dos tipos distintos de pilas ULPHE-PEM según su temperatura de funcionamiento, como son las de baja temperatura, que operan a una temperatura nominal entre los 40 y 65°C, y las de alta temperatura, que operan a una

GRAFICO 1
TAMAÑO DEL MERCADO DE PILAS DE COMBUSTIBLE EN USA, 2014-2024



Fuente: Elaboración propia

FIGURA 2
PROYECTO MEDUSA 300



Fuente: Elaboración propia

temperatura nominal entre los 160 y 200°C. Cada una de ellas con sus propias peculiaridades.

Gracias a las excelentes prestaciones de estas pilas, en diciembre de 2020, JALVASUB Engineering en U.T.E. con la Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT), ganaron la licitación del Ministerio de Defensa titulada «MEDUSA 300 FASE I – PILA DE COMBUSTIBLE PARA SISTEMA AIP S-80». Como resultado, actualmente estamos desarrollando una nueva generación de pilas de combustible muy específicas y complejas, aptas para ser alimentadas con gas de reformado de bioetanol y oxígeno puro, que denominaremos «pilas de combustible MEDUSA», siendo éstas últimas una evolución tecnológica muy particular de las pilas de combustible ULPHE-PEM. Este proyecto trata de desarrollar una alternativa totalmente nacional al sistema de pilas de combustible PEM que formarán parte en un futuro próximo, del Sistema AIP de los submarinos S-80. (ver figura 2)

TECNOLOGÍA DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Una pila de combustible no es más que un sistema electroquímico que convierte la energía química directamente en energía eléctrica, obteniendo como subproductos de la reacción, agua y calor. Para que la pila de combustible funcione, es necesario un sumi-

nistro constante de reactivos y una evacuación de los productos de la reacción; su forma de funcionamiento está exenta de cualquier proceso mecánico intermedio ya que la reacción electroquímica produce directamente una corriente eléctrica.

Según el tipo de electrolito que incorporen, las pilas de combustible se clasifican en:

- Pilas poliméricas, de membrana de intercambio de protones PEM
- Pilas alcalinas AFC.
- Pilas de ácido fosfórico PAFC.
- Pilas de carbonato fundido MCFC.
- Pilas de óxidos sólidos SOFC.

La naturaleza del electrolito empleado condiciona el rango de temperaturas de operación de la pila, los reactivos, los materiales de fabricación, su vida útil o su aplicación.

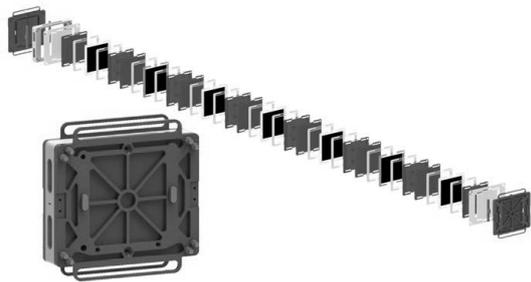
Como puede verse en el gráfico 1, las PEMFC son las más numerosas en el mercado de EE. UU. (de hecho lo son a nivel global mundial), y con el crecimiento estimado más alto.

Las pilas de combustible PEM pueden subclasificarse en función de su temperatura de operación en dos subtipos:

- De baja temperatura. El rango normal de temperatura de funcionamiento de estas pilas está comprendido entre los 60°C y 75°C.
- De alta temperatura. El rango normal de temperatura de funcionamiento de estas pilas está comprendido entre los 150°C y 200°C.

Las pilas de combustible PEM de baja temperatura son una tecnología fiable y segura de generación de energía a partir de la reacción electroquímica de hidrógeno y oxígeno, por ello son actualmente la opción preferente para la propulsión eléctrica de vehículos terrestres, marinos y aéreos, debido a su elevada eficien-

FIGURA 3
MÓDULO DE PILA DE COMBUSTIBLE PEM



Fuente: JALVASUB Engineering

cia, a su alta densidad de corriente, a su fiabilidad, a su baja temperatura de operación y a su rápida puesta en funcionamiento.

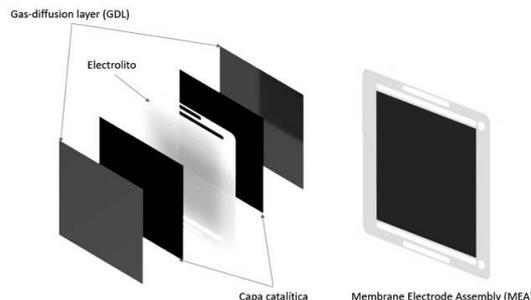
Un sistema de pilas de combustible está formado por la unión en serie o en paralelo de diferentes módulos y unos sistemas auxiliares, tanto mecánicos (refrigeración, alimentación de gases, etc) como eléctricos (alimentación y conversión eléctrica) y de mando y control que dan servicio a los módulos. Comúnmente, el conjunto de estos sistemas auxiliares recibe el nombre de BOP (Balance of Plant, Balance de Planta).

Un módulo de pilas de combustible está formado por el apilamiento, normalmente en serie, de celdas elementales o monoceldas (ver figura 3). Una monocelda está formada, asimismo, por un MEA (Ensamblado Membrana Electrodo, Membrane Electrode Assembly), como elemento básico de una pila de combustible PEM, una placa de distribución de gases anódica (por donde circula el gas rico en hidrógeno) y una placa de distribución de gases catódica (por donde circula el gas rico en oxígeno).

El MEA está formada por un electrodo (el ánodo) que se alimenta con hidrógeno y el otro electrodo (cátodo), alimentado con oxígeno, quedando ambos separados por la membrana polimérica que juega el papel del electrolito. Cada electrodo está formado asimismo por su capa catalítica y su capa de difusión de gases o GDL (Gas Diffusion Layer), tal y como se muestra en la figura 4. El hidrógeno adsorbido en el ánodo proporciona los electrones para el circuito externo (a través del contacto eléctrico entre las placas distribuidoras de gases anódica y catódica) mientras que los protones resultantes son transportados a través de la membrana hasta el cátodo donde reaccionan con el oxígeno adsorbido, tomando electrones de la línea exterior. El único producto de esta reacción es el agua, además de electricidad y calor.

El hidrógeno actúa como combustible y es alimentado al MEA por los canales mecanizados de la placa distribuidora de gases anódica, atravesando la capa difusora de gases hasta llegar a la capa catalítica (donde está depositado el catalizador formado por metales nobles, comúnmente platino). El hidrógeno es

FIGURA 4
MEA DE PILA DE COMBUSTIBLE PEM

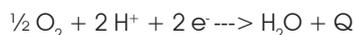


Fuente: JALVASUB Engineering

adsorbido en contacto con el platino y se ioniza generando protones y electrones:



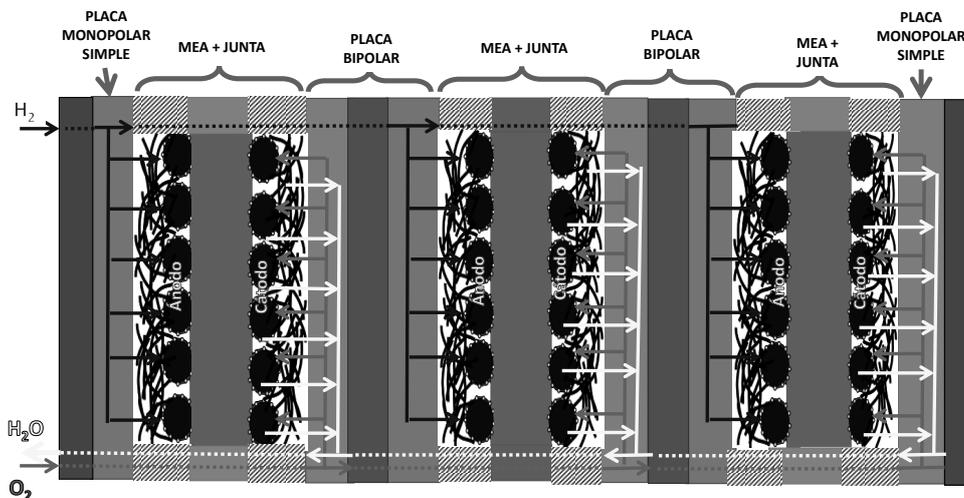
Los protones generados atraviesan la membrana polimérica (electrolito) y los electrones, que no pueden atravesar la membrana al ser aislante eléctrico, son conducidos por el resto de los materiales que sí son conductores (elementos del electrodo, capa difusora de gases, placa distribuidora) saliendo al circuito externo y originando así una corriente eléctrica útil. Por otra parte, el oxígeno entra a través de la placa distribuidora de gases y la capa difusora del cátodo. En la capa catalítica del cátodo el oxígeno se combina con los protones que atravesaron la membrana procedente del ánodo y con los electrones tomados del exterior (cerrando así el circuito externo) generando agua y calor:



De modo que la reacción global de operación de una pila de combustible PEM es:



El Nafión® es el material más común a nivel mundial usado como electrolito en las pilas de combustible poliméricas de baja temperatura; se trata de un polímero desarrollado por la empresa Dupont que tiene una excelente estabilidad química y térmica, presenta una buena resistencia mecánica y elevada conductividad protónica, es impermeable a los gases y aislante electrónico. Estas membranas de Nafión® están constituidas por cadenas de un polímero hidrófobo (C-F: polímero tetra fluoro carbono) a las que se ha añadido un grupo sulfónico (HSO_3^-) y un sustrato hidrófilo (cadenas de polímero perfluorovinil-éter); el grupo sulfónico de estas cadenas permanece fijo ligado a la cadena mientras que los iones H^+ de estos grupos posibilitan la conductividad protónica en el polímero al separarse de la cadena. La presencia de radicales cargados negativamente en los extremos de la cadena de carbonos hace que se puedan formar agrupamientos (clústers) alrededor de los grupos sulfónicos formando pequeños canales de agua a través de los cuales se produce la conducción protónica por gradiente de concentración de un lado a otro de la membrana.

FIGURA 5
PILA DE COMBUSTIBLE PEM TRADICIONAL. FLUJO DE REACTIVOS Y PRODUCTOS


Fuente: JALVASUB Engineering

Cada lado del electrolito se encuentra en contacto con un electrodo (Ánodo o Cátodo) formado en primer lugar con una capa catalítica, a la que sigue la capa difusora de gases (GDL). El ensamblaje de todos estos elementos recibe el nombre de MEA que consta por lo tanto de cinco capas: dos capas difusoras de gases, dos capas catalíticas y entre medias la membrana polimérica que funciona como electrolito.

En general, las pilas de combustible PEM utilizan en sus electrodos como catalizador metales nobles como el platino, el rutenio, el cobalto y otros, siendo el más comúnmente utilizado el platino.

Cada capa catalítica está localizada entre la membrana y la respectiva capa difusora de gases manteniendo contacto con ambas; esta capa catalítica está generalmente constituida por material catalítico con contenido de platino y del ionómero que forma la membrana (Nafion® en el caso de pilas PEM de baja temperatura, PBI en el caso de alta temperatura).

La capa difusora de gases (GDL- gas diffusion layer) sirve de sostén y protección de la capa catalítica proporcionando el soporte mecánico necesario al MEA que contacta con la placa distribuidora de gases a través de ella. Esta capa debe favorecer tanto la distribución uniforme de gases hacia la capa catalítica como la conducción electrónica entre la capa catalítica y la placa distribuidora de gases y, además, debe canalizar la evacuación del agua generada; estas características se consiguen con materiales porosos y buenos conductores como telas o papeles de carbón, que pueden incorporar materiales hidrófobos como el teflón.

Los demás componentes que constituyen en general una pila de combustible polimérica son: las juntas de sellado, las placas monopolares y bipolares, las placas

colectoras de corriente y las placas terminales que cierran la celda. La capa difusora del MEA está en contacto con una placa monopolar (una a cada lado en el caso de una única MEA, teniendo esta placa monopolar una carga bien positiva o negativa), o bipolar (si sirve de separación entre dos MEAs consecutivas en un stack, transfiriendo la carga consecutivamente de un MEA a otro). Esta placa monopolar o bipolar tiene en una de sus caras una canalización horadada que permite hacer llegar una distribución homogénea de gases reactivos a la capa difusora por medio de una serie de surcos acanalados y está fabricada con un material conductor que permite el paso de electrones a la placa colectoras de corriente que cerrará el circuito eléctrico a ambos extremos de la pila. El cierre de la pila está encomendado a la placa terminal que debe poseer buenas propiedades mecánicas para estabilizar todo el conjunto. La estanqueidad de la pila se obtiene mediante el uso de juntas de sellado que evitan la salida de gases al exterior y el cruce de estos entre electrodos. (ver figura 5)

La potencia eléctrica que genera una pila de combustible PEM está determinada por la tensión de celda y la corriente eléctrica que circula por ella.

El uso de pilas de combustible presenta múltiples ventajas como son:

- Elevada eficiencia: consiguen una eficiencia entre el 40% y el 70% dependiendo del tipo de pila de combustible empleada, que es elevada comparándola con la eficiencia obtenida con actuales fuentes de energía renovable y también superior a la obtenida a partir de la combustión de hidrocarburos.
- Bajo rango de contaminación acústica, ya que las pilas de combustible no presentan partes móviles.

- Baja emisión de elementos contaminantes durante su funcionamiento: con la reacción que tiene lugar en la pila de combustible se obtiene electricidad, calor y agua, siendo la generación de agua el residuo principal de una pila de combustible polimérica.

En cuanto al coste, el uso del platino como catalizador supone actualmente el 35% del coste total de una pila de combustible y se estima en 35 años el límite de las reservas energéticas conocidas. El hecho de que el platino sea un material caro y de recursos limitados es el principal impedimento para un amplio uso de esta tecnología; por este motivo, se están llevando a cabo diversas estrategias que mitiguen el uso del mismo como son: usar catalizadores libres de platino, emplear aleaciones de metales no preciosos con bajo contenido en platino, y desarrollar nuevas técnicas que permitan la generación de capas catalíticas con baja carga de platino que comprometan mínimamente su rendimiento.

Las pilas de combustible comerciales que se utilizan hoy para automoción tienen una carga de platino en el entorno de 0,6 a 1 mg_{pt}/cm² y alcanzan una utilización de aproximadamente 1 g/kW, pero nuevas técnicas como «dry spraying», «magnetron sputtering», «screen printing» o «electrospray» permiten reducir significativamente el contenido de platino sin comprometer drásticamente el rendimiento de la pila de combustible.

Los mayores retos tecnológicos en las pilas de combustible PEM se concentran en la obtención de mayores prestaciones eléctricas (corriente eléctrica por unidad de área activa), y en la reducción del coste (ligados principalmente a la cantidad de platino utilizado en las MEAS y al coste de las placas bipolares), así como del peso y del volumen, hasta conseguir densidades de potencia en peso y volumen más elevadas.

Las placas bipolares son el componente esencial de la pila de combustible PEM, con requisitos complejos de cumplir. Son un subconjunto formado por la unión física de la placa distribuidora de gases anódica de una monocelda con la catódica de la monocelda adyacente.

- La placa bipolar debe al mismo tiempo:
 - Recoger y conducir la corriente desde el ánodo de una celda hasta el cátodo de la siguiente.
 - Distribuir adecuadamente el hidrógeno por la superficie del ánodo.
 - Distribuir el oxígeno a través de la superficie del cátodo.
 - Distribuir el fluido de refrigeración a través del stack, manteniéndolo aparte de los flujos de hidrógeno y de oxígeno.
 - Debe contener los reactivos (hidrógeno y oxígeno) dentro de la celda, disponiendo espa-

cio necesario para las juntas de estanqueidad con la MEA.

- Debe ser ligera y delgada para no penalizar el peso y volumen del stack, (más del 80% del total del stack).
- Coste lo más bajo posible (más del 40% del total del stack).
- El material de la placa bipolar debe cumplir los requisitos siguientes:
 - Conductividad eléctrica superior a los 10 Scm⁻²
 - Conductividad térmica mayor que 20 Wm⁻¹K⁻¹ con refrigeración integrada, y hasta 100 Wm⁻¹K⁻¹, si hay refrigeración superficial por el borde de las placas.
 - Permeabilidad al gas menor de 10⁻⁷ mBar L s⁻¹cm⁻²
 - Resistente a la corrosión en contacto con ácidos electrolíticos, oxígeno, hidrógeno, calor y humedad.
 - Razonablemente rígida: resistencia a la flexión > 25 MPa.

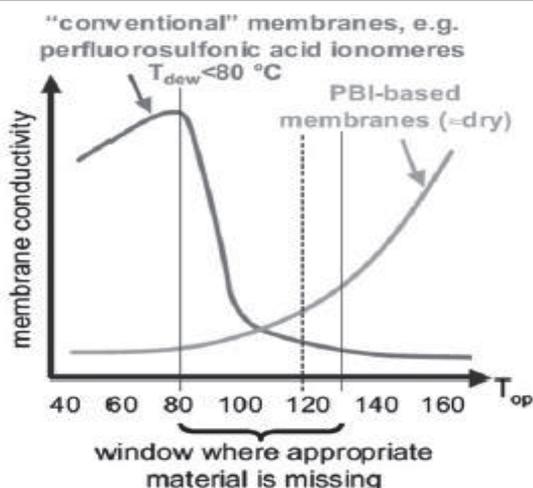
Las pilas PEM de baja temperatura son las más desarrolladas hasta el momento, pero a pesar de los grandes avances en las últimas décadas para mejorar sus prestaciones y precio, siguen presentando algunos inconvenientes como son: la intolerancia a contaminantes (principalmente al CO), y la necesidad de gestionar adecuadamente el transporte del agua a través de los diferentes componentes: membrana, electrodos y canales de distribución de gases. Por ello, paralelamente se fueron desarrollando, como una alternativa atractiva, pilas PEM de alta temperatura HT-PEMFC (High Temperatura -PEM Fuel Cell) que permiten evitar este problema.

Las HT-PEMFC utilizan como electrolito una membrana polimérica, uno de los polímeros que más éxito ha tenido, propuesto en 1995, es de carácter básico, el Polybenzimidazole (PBI) que al ser dopado con ácido fosfórico (H₃PO₄) forma un complejo que resulta ser un buen conductor protónico. El uso de esta tecnología permite una característica fundamental como es la de una alta temperatura de trabajo, ya que la pila empieza a mostrar conducción protónica a temperaturas por encima de los 100°C (en el rango de 160°C a 180°C) cuando la mayor parte del agua se encuentra en fase vapor.

Entre las ventajas de esta variante de pilas de combustible PEM se encuentran las siguientes:

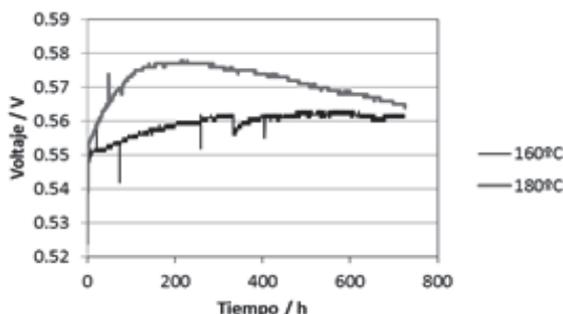
- Mejora de la cinética de las reacciones: En las pilas de baja temperatura la velocidad a la que se produce la reducción del oxígeno es más lenta y limita la velocidad de reacción global, esto acaba produciendo pérdidas de voltaje. Con tempe-

FIGURA 6
CONDUCTIVIDAD DE LAS MEMBRANAS EN PILAS PEM DE BAJA Y ALTA TEMPERATURA



Fuente: Novel Polymer Electrolyte Membranes for Automotive Applications- C. Wieser

FIGURA 7
PILAS PEM DE ALTA TEMPERATURA: ENSAYOS DE ESTABILIDAD

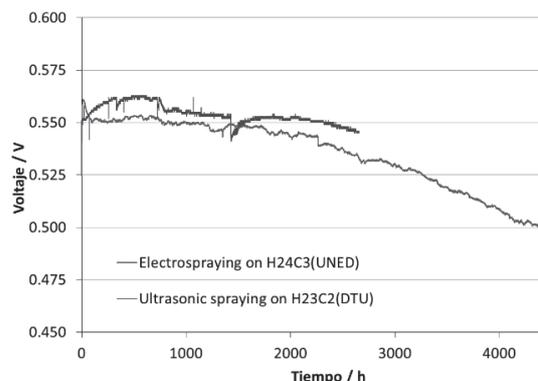


Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

aturas más elevadas la reacción de reducción se acelera y mejora el rendimiento de la pila.

- Mayor tolerancia al envenenamiento del catalizador por contaminantes, permitiendo niveles de CO más altos en el gas de alimentación (en el rango de % en volumen frente al de ppm´s admitido en las pilas de baja temperatura), con lo que se evita el tener que recurrir a procesos de purificación del hidrógeno que son altamente costosos. Resultan así unas pilas muy aptas para ser usadas en instalaciones con reformadores de hidrocarburos o de alcoholes.
- Mejor gestión del agua producida, ya que a las altas temperaturas de trabajo ésta se evacua en fase vapor, lo que evita la inundación de los electrodos que es una causa común de pérdida de prestaciones en las de baja temperatura. Además, el mecanismo de transferencia de protones

FIGURA 8
PILAS PEM DE ALTA TEMPERATURA: ENSAYOS DE DURABILIDAD



Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

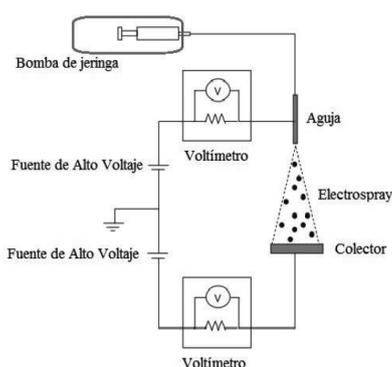
en estas pilas es independiente del agua, y por tanto no se requieren equipos extra que consumen energía para pre humidificar la corriente de gases de entrada con objeto de prevenir la deshidratación de la membrana.

- Uso de catalizadores alternativos: Debido a la alta temperatura de funcionamiento, es posible emplear catalizadores alternativos al Platino y con ello reducir el coste total de la pila.
- En el caso de alimentación con gases procedentes del reformado, no es necesaria la instalación de un enfriador del gas de reformado antes de la entrada en la pila (como ocurre en las PEM de baja temperatura), ya que la temperatura de salida del reformado de la Fase de Purificación de Hidrógeno (reacción COPROX), es adecuada para la pila. Si bien, entonces hay que desecar por otros medios el gas de alimentación.

Por el contrario, el trabajar a temperaturas por encima de los 100°C se presentan algunas desventajas, que con las pilas de baja temperatura no se contaba (ver figura 6):

- El empleo de membranas formando un complejo PBI/ácido fosfórico como electrolito no acuoso soluciona el problema de la deshidratación, pero la migración del ácido a través de la capa catalítica y la consiguiente disminución de la capacidad de transporte protónico es uno de sus factores limitantes.
- Para reducir su impacto, en la capa catalítica se adicionan cantidades del mismo ionómero PBI, u otro polímero similar, para que haga las veces de aglutinante del catalizador y reduzca la difusión del ácido fosfórico hacia la capa difusora de gases GDL. Sin embargo, la presencia de este material produce un efecto bloqueante de los centros activos reduciendo la eficiencia de la capa catalítica.

FIGURA 9
PILAS ULPHE-PEM. DEPOSICIÓN CATALÍTICA POR ELECTROSPRAY



- | | |
|--------------------------|--|
| 1. Cámara de Zoom óptico | 4. Colector |
| 2. Bomba inyectora | 5. Fuente de alto voltaje de la aguja |
| 3. Aguja | 6. Fuente de alto voltaje del colector |

Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

- El tiempo necesario para la puesta en marcha de la pila hasta alcanzar la temperatura de trabajo es mayor que en las pilas de baja temperatura.
- La gestión del calor generado es algo más compleja y requiere un sistema de refrigeración más sofisticado que en caso de las pilas PEM convencionales.

Recientemente se ha mostrado que la presencia del ionómero y del aglutinante en la tinta catalítica no es necesaria para un correcto funcionamiento de la pila HT-PEMFC. Simplificando la tinta catalítica a una mera suspensión de catalizador Pt/C en etanol depositado mediante un dispositivo de spray excitado ultrasónicamente, se han conseguido rendimientos superiores a los obtenidos con electrodos preparados en las mismas condiciones con tintas de formulación más complicada, tanto en ensayos de durabilidad como de estabilidad.

En relación con la posibilidad de utilización en los electrodos de estas pilas del procedimiento de deposición catalítica por el método de electro spray, como medio para un mayor aprovechamiento del platino y una deposición de cargas ultra bajas de catalizador con buenas prestaciones, los estudios llevados a cabo indican que los MEAs con la configuración más simple de electrodos, sin ionómero ni aglutinante y carga ultra baja de Platino ($0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en el cátodo y $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ en el ánodo), desarrollaron unas prestaciones razonablemente similares (densidad de potencia pico de $346 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $0,576 \text{ V}$ a $0,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Los ensayos de estabilidad llevados a cabo se hicieron a 160°C y 180°C , presión constante, y los MEAs fabricados se operaron en condiciones de auto humidificación y presión atmosférica, mostrando un comportamiento bastante estable, como puede observarse en las figuras 7 y 8.

En la Figura 7 se muestra la evolución temporal comparada de dos MEAs de las mismas características operando a distinta temperatura con H₂-aire en modo

de auto humidificación y sometidas a una demanda constante de corriente de $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Electrodo idénticos de 5 cm^2 con carga de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ depositada por electro spray.

En la figura 8 se muestran los resultados de un ensayo comparado de durabilidad de dos MEAs de la misma carga ($0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ por electrodo) depositada con distinta técnica. Azul: deposición por electro spray y membrana con tratamiento hidrofóbico. Rojo: deposición por spray excitado ultrasónicamente y membrana sin tratamiento hidrofóbico.

PILA DE COMBUSTIBLE ULPHE-PEM

La pila de combustible ULPHE-PEM que JALVASUB desarrolla, es una nueva generación de pilas de combustible poliméricas que según su configuración de MEA ligada al tipo de membrana a utilizar (Nafion® o PBI), puede operar tanto a baja como a alta temperatura, ser alimentada por hidrógeno puro o por un reformado de gas hidrógeno y oxígeno, y cuya fabricación se basa en el uso indistinto de las dos tecnologías propietarias siguientes patentadas por el LFF-UNED, cuya propiedad industrial ostenta JALVASUB Engineering, a saber:

- «Procedimiento de depósito nano estructurado uniforme de partículas catalíticas por electro spray», y
- «Pila con electrolito polimérico, con placas monopares duales».

Las principales ventajas que presenta la técnica del electro spray empleada son: el uso de un equipo sencillo y de coste relativamente reducido así como una elevada utilización de platino debida al pequeño tamaño de las partículas electrodepositadas y a la homogeneidad de sus depósitos. Se ha comprobado que esta técnica de atomización de la tinta catalítica permite la obtención de capas catalíticas con una

elevada porosidad y fractalidad, dando lugar a una elevada exposición de los centros catalíticos a los gases reactivos. Esta técnica puede utilizarse con éxito, tanto en la fabricación de MEAs de baja temperatura como de alta temperatura.

Mediante la técnica de electrospray, los electrodos (ánodo y cátodo) de los MEAs han sido elaborados aerosolizando suspensiones catalíticas que proporcionan, tras la evaporación del líquido en las gotas, un residuo seco muy disperso que se deposita de manera controlada sobre un soporte. De este modo, se genera un depósito granular altamente poroso y con una elevada superficie activa del catalizador distribuido en los poros del material.

La tinta catalítica, una vez elaborada, se sumerge durante un tiempo determinado en un baño de ultrasonidos. El objetivo de la sonicación es obtener una buena dispersión de las nanopartículas, homogeneizando la tinta de modo que no se formen aglomerados y se mantengan constantes sus características durante el tiempo de electrodeposición.

Una vez evaporado el alcohol etanol, en la tinta queda un residuo seco formado por las nanopartículas con el catalizador, el soporte de carbono y el ionómero, muy poroso y homogéneo, de alta conductividad electrónica y protónica y con gran área activa de contacto con los reactivos (más del doble de la actual).

En la figura 9 se muestra un esquema de funcionamiento del electrospray. El sistema de inyección está formado por una bomba impulsora de jeringa, una cánula polimérica y una aguja por la que se eyecta la tinta. La bomba de jeringa permite seleccionar el caudal de inyección deseado, y la cánula conduce el líquido a atomizar desde la jeringa a la aguja.

El sistema de electro atomización está constituido por la aguja, el colector y las dos fuentes de alto voltaje que permiten ajustar el voltaje en cada uno de ellos. La aguja empleada está conectada a una fuente de alimentación de alto voltaje de polaridad positiva. El colector es una placa plana de material conductor donde se depositan las partículas contenidas en el líquido emitido por la aguja. Este colector está conectado a otra fuente de alto voltaje. Para comprobar que no se producen pérdidas de carga durante el vuelo de las partículas entre la aguja y el colector se han insertado dos voltímetros en serie, uno de ellos conectando la aguja y su fuente de alto voltaje, y otro entre el colector y su fuente de voltaje correspondiente. La caída de voltaje indicada por ambos dispositivos está directamente relacionada, a través de la resistencia interna del voltímetro, con la corriente que circula por la aguja y por el colector y equivalentemente con su carga. La resistencia interna que presentan los dos voltímetros es la misma, por ello, cuando la lectura de los dos voltímetros coincide la carga emitida por la aguja es la misma que la recogida en el colector.

La distancia de separación entre la aguja y el colector precisa ser controlada pues juega un papel determi-

nante en el diámetro de la superficie depositada y en su estructura final. Para controlar esta distancia entre la aguja y el colector se ha mantenido al colector en una posición fija y se ha colocado la aguja en un soporte que permite el desplazamiento vertical y horizontal contando además con un posicionador micrométrico. Una pequeña distancia de separación no permite que el alcohol se evapore completamente durante el tiempo de vuelo produciendo depósitos compactos con poca superficie abierta.

Con el fin de monitorizar el modo de funcionamiento del electrospray se dispone de un sistema óptico que enfoca el extremo de la aguja eyectora. El sistema consta de un zoom óptico montado en una cámara CCD que está conectada a un monitor.

Los electrodos de la pila de combustible ULPHE-PEM se elaboran por tanto mediante la electrodeposición del residuo seco de la tinta catalítica (remanente tras la evaporación del alcohol en las gotas) sobre la capa micro porosa que se utiliza como capa difusora de gases (Gas Diffusion Layer, GDL). De este modo, la GDL actúa como soporte colector de la capa catalítica y como capa difusora de los gases de alimentación de la celda. La GDL empleada es comercial y cuenta con una capa micro porosa del carbono (papel de fibras de carbono) con un cierto porcentaje de materiales con propiedades hidrofóbicas, lo que facilita el mantenimiento de un adecuado nivel de hidratación en los electrodos durante el tiempo de operación. La elaboración de los MEAs de la pila de combustible ULPHE-PEM se realiza ensamblando una membrana de Nafión® o PBI entre los dos electrodos con la capa catalítica de los mismos en contacto con la membrana. Este ensamblaje se produce directamente dentro de la celda de combustible, evitándose, de este modo, el deterioro de la GDL que sucede en etapas de prensado en caliente, comprobándose que su rendimiento no se ve comprometido.

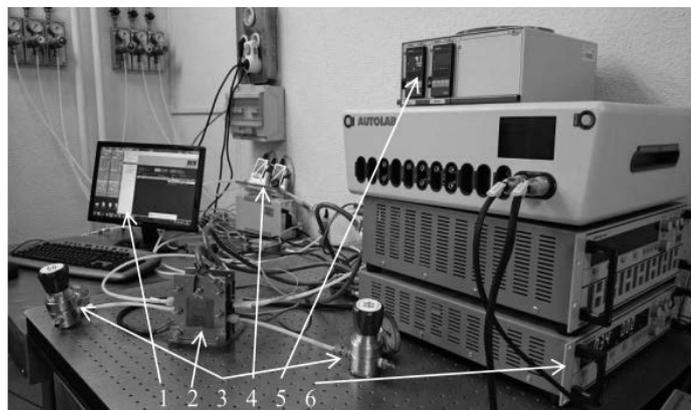
Para la certificación de las prestaciones de los MEAs de las pilas de combustible ULPHE-PEM (fabricadas a través del procedimiento de depósito nanoestructurado uniforme de partículas catalíticas por electrospray) y su capacidad de escalado, se han llevado en paralelo ensayos realizados al mismo tiempo, con configuraciones de placas bipolares y electrolitos diferentes, por dos laboratorios:

- El LFF de la UNED (ver figura 10).
- El DLR (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, German Aerospace Center, Stuttgart, Germany).

Las condiciones de prueba y resultados obtenidos en las pruebas de escalado se muestran en la figura 11. De los resultados obtenidos, se deduce que el escalado es posible con prestaciones similares y que la estructura del depósito generado por el residuo seco, independientemente del tamaño:

- Es similar.
- Se mantiene homogéneo.

FIGURA 10
PILAS ULPHE-PEM. EQUIPOS DE ENSAYOS EN LFF-UNED



1. Monitor que muestra el control de caudales y carga electrónica
2. Pila ULPHE-PEMFC monocelda
3. Reguladores de contrapresión
4. Controladores de flujo de masa-caudalímetros
5. Controlador de temperatura
6. Carga electrónica

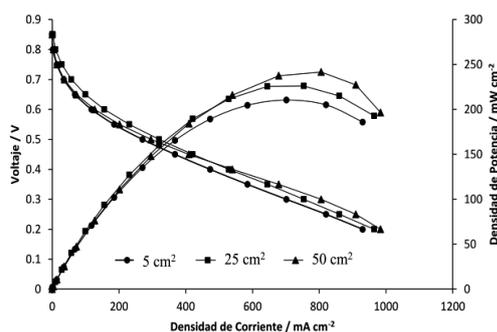
Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

FIGURA 11
PILAS ULPHE-PEM. PRUEBAS DE ESCALADO. CONDICIONES Y RESULTADOS

Carga de Platino utilizada por ambos en la capa catalítica:
0,01 mgpt/cm² por electrodo (0,02 mgpt/cm² por MEA)

	UNED	DLR	UNED
Área	5 cm ²	25 cm ²	50 cm ²
Geometría del canal	Serpentín 3 canales	Monoserpentin	Serpentín 6 canales
Configuración gases			
Condiciones de Operación	Máxima densidad de potencia específica	Máxima utilización de platino	
40 °C, Patm	200 mW cm ⁻²	10 kW gp ⁻¹	

Curva de polarización y densidad de potencia obtenida



Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

- La superficie catalítica se mantiene altamente porosa y dispersa, favoreciendo así el contacto de la superficie útil con los gases reactivos y la conductividad electrónica e iónica y la circulación eficaz del agua producida.

Una comparación de curvas características entre la pila PEM estándar y la pila ULPHE-PEM se muestra en la figura 12 a continuación. Se observa que las curvas son muy similares, lo que implica unas prestaciones eléctricas similares, pero en el caso de la pila ULPHE-PEM-FC se consigue con hidrógeno y aire alimentados a presión prácticamente atmosférica, densidades de potencia superiores a los 200 mWcm⁻² con cargas de platino más de treinta veces menores y con utilización del platino de 10 a 15 veces mejor.

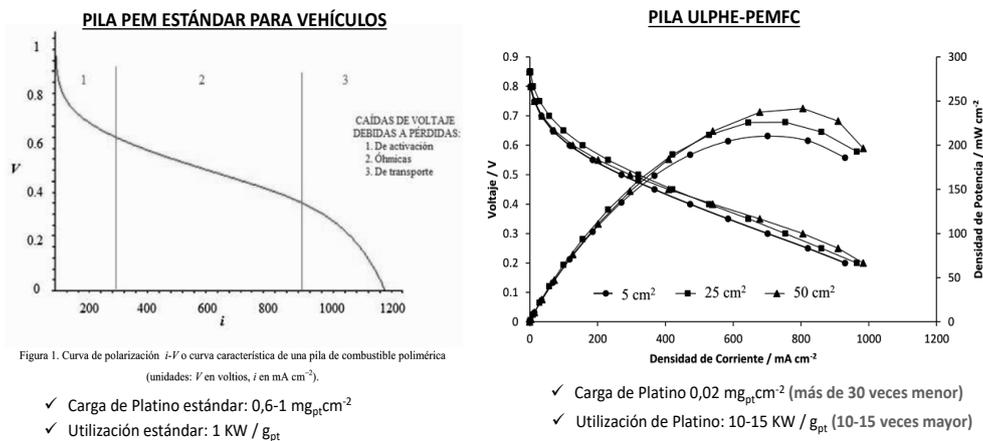
Se han realizado también ensayos con pilas de combustible ULPHE-PEM a diferentes presiones de alimentación y con suministro de oxígeno puro, observándose que:

- El efecto en la densidad de potencia de la MEA con la presión de alimentación es lineal (crece al aumentar la presión).
- La densidad de potencia obtenida en la MEA prácticamente se duplica al ser alimentada con oxígeno en vez de aire.

Merece la pena resaltar que las MEAs de la pila ULPHE-PEM se han estado probando en ensayos de funcionamiento de larga duración en laboratorio, habiéndose sobrepasado las 7.000 horas y con una degradación en voltaje no superior al 5%.

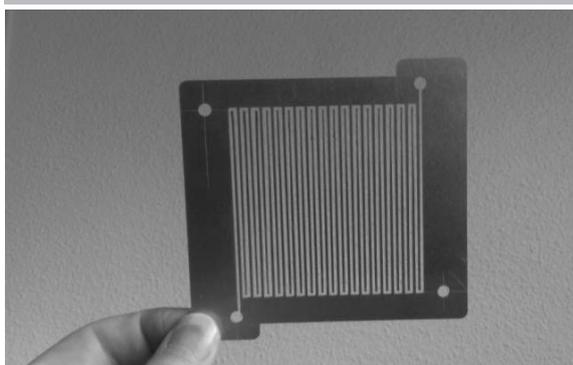
La pila de combustible ULPHE-PEM puede disponer de placas bipolares o bien disponer de una nueva configuración de apilamiento del módulo, utilizando placas monopolares duales, que sustituyen a las placas bipolares, comunicando el electrodo de un signo de una celda con el electrodo del mismo signo de la contigua. La selección de una alternativa u otra depende de la aplicación.

FIGURA 12
COMPARATIVA PILAS PEM VS PILAS ULPHE-PEM. CURVAS CARACTERISTICAS



Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

FIGURA 13
PILA ULPHE-PEM. PLACA MONOPOLAR DUAL



Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

Por tanto, la placa monopolar dual:

- Presenta ranura pasante dual, que da servicio del mismo fluido reactivo a ambos lados, en celdas adyacentes y siempre al mismo electrodo.
- Se monta tanto poniendo en comunicación dos cátodos yuxtapuestos de dos celdas adyacentes, como dos ánodos yuxtapuestos de dos celdas adyacentes.
- Tiene un espesor aproximado de 1 mm, frente a los 3 mm de una placa bipolar.
- Su máximo de potencia es el doble del que produce una celda unidad, con doble intensidad de corriente y mismo voltaje.
- Tiene un caudal de fluido por la ranura del doble que la bipolar, al servir a dos electrodos iguales al mismo tiempo, lo que implica doble de velocidad del fluido, mejorando así la evacuación del agua y evitando la formación de condensaciones en el caso del cátodo.

Una imagen del diseño conceptual de una placa monopolar dual se muestra en la figura 13.

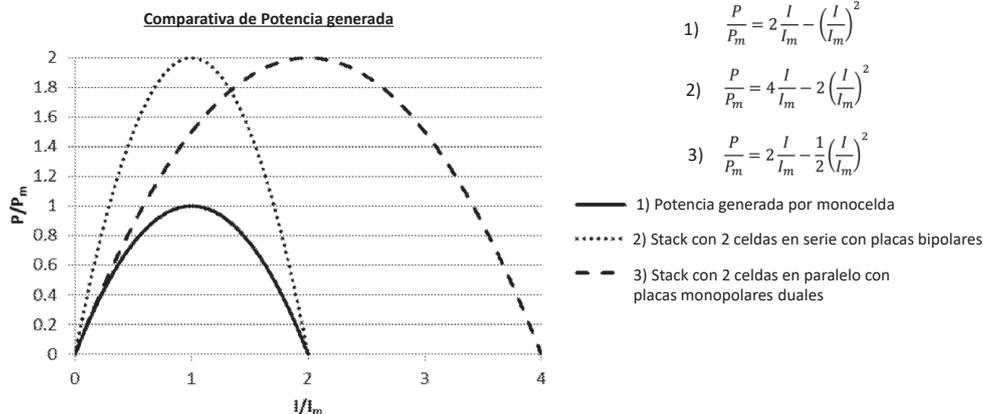
En la figura 14 a continuación se muestra una comparativa de las prestaciones eléctricas (potencia generada) entre una monocelda de la pila ULPHE-PEM, un stack con dos celdas en serie con placas bipolares estándar y un stack con dos celdas en paralelo con placas monopolares duales:

Como conclusión de esta figura puede afirmarse, que el stack de placas bipolares proporciona un mayor voltaje pero a intensidades bajas (las mismas que la celda unitaria), mientras que un stack de placas monopolares sirve para proporcionar mayores intensidades de corriente, pero a bajo potencial.

A consecuencia de lo anterior, los beneficios del uso de placas monopolares duales frente a las placas bipolares son los siguientes:

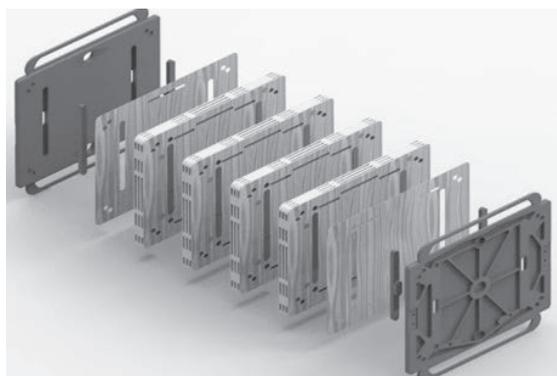
- Alta disminución del espesor con respecto a la placa bipolar (superior a 3 veces), lo que implica reducción de peso y volumen.
- Mejora en su conductividad electrónica, disminuyendo el espesor y área por donde circulan los electrones.
- Mejora en su eficiencia de reparto de gases, ya que los canales de circulación de gases distribuyen el gas hacia los dos lados, aumentando la velocidad.
- No hay difusividad entre las partes que circulan el hidrogeno y el oxígeno.
- Favorece la circulación del agua procedente del cátodo:
 - Al aumentar la velocidad de los gases, es más difícil que se queden condensaciones de agua.

FIGURA 14
COMPARATIVA PILAS PEM VS PILAS ULPHE-PEM. PRESTACIONES ELÉCTRICAS



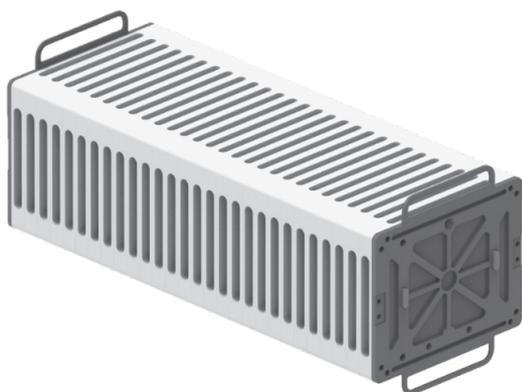
Fuente: UNED Laboratorio de Física de Fluidos

FIGURA 15
MÓDULO ULPHE-PEM DE CUATRO BLOQUES



Fuente: Elaboración propia

FIGURA 16
DISEÑO DEL MÓDULO DE PILA ULPHE-PEM DE 50 KW EN DESARROLLO



Fuente: Elaboración propia

FIGURA 17
e-H2 RTG TRANSTAINER DE PACECO MOMENTUM



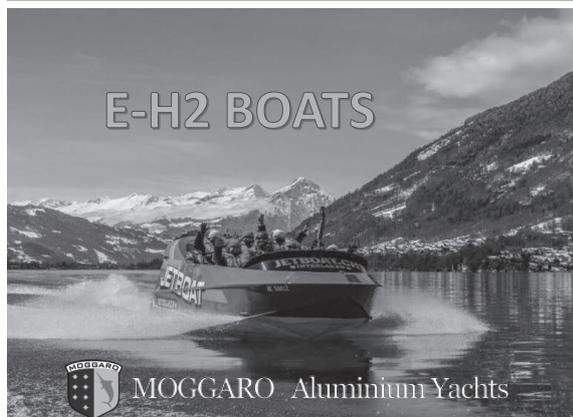
Fuente: Elaboración propia

- Mejora el flujo del vapor de agua disuelta en los gases hacia el electrolito.

En caso de utilización de placas monopolares duales, el módulo de pila de combustible ULPHE-PEM incorporaría un novedoso diseño basado en la conexión en serie de bloques de 3 MEAs, conectadas en paralelo. En la figura 15, se muestra un módulo formado por 4 bloques.

Actualmente JALVASUB Engineering está llevando a cabo un profundo escalado de sus pilas de combustible ULPHE-PEM, tanto de baja como de alta temperatura, pasando de una superficie útil de MEA de 50 cm² y 200 cm² (compatibles con los sistemas compactos, para unidades de potencia auxiliar y de propulsión de pequeños drones aéreos, a desarrollar en el Proyecto HYCOGEN de Retos de Colaboración 2017), a superficies útiles por encima de los 440 cm², compatibles con la construcción de módulos de pilas de combustible ULPHE-PEM de potencia igual o superior a los 50 kW, como el que se muestra en la figura 16 y que posibilitará, en un plazo corto, la incorporación de la pila de combustible ULPHE-PEM a la propulsión de diferentes vehículos aéreos, terrestres o marítimos, tanto de superficie como submarinos, como es el caso del Proyecto MEDUSA 300 del Ministerio de Defensa.

FIGURA 18
e-H2 BOATS DE MOGGARO ALUMINIUM YACHTS



Fuente: Elaboración propia

FIGURA 19
VEHICULO NO TRIPULADO UAV V-PROTON DE
VENTOR INNOVATIONS



Fuente: Ventor Innovations

En paralelo al escalado, y dado el convencimiento que tiene JALVASUB Engineering en que el amoníaco será el medio más eficiente para el almacenamiento y transporte del hidrógeno, como así lo demuestran varias fuentes bibliográficas y proyectos que se están desarrollando internacionalmente en la actualidad, la empresa está incorporando una nueva funcionalidad a sus pilas de combustible ULPHE-PEM: la posibilidad de ser alimentadas directamente por amoníaco verde, y no solamente con hidrógeno puro o con gases de reformado ricos en hidrógeno. A tal efecto y gracias a la colaboración de la pyme española Advanced Thermal Devices (ATD) España, está incorporando en el BOP de los sistemas de pilas de combustible nuevos disociadores de amoníaco que integran una nueva generación de catalizadores basados en materiales termoiónicos, cuya propiedad ostenta ATD España, mucho más eficientes que los actuales, reduciéndose su temperatura de operación hasta la banda de los 350-400°C y ya probados con éxito para otro tipo de aplicaciones aeroespaciales en proyectos para la Agencia Espacial Europea ESA, como son los generadores de plasma para la propulsión termoiónica de vehículos espaciales.

APLICACIONES DE LAS PILAS ULPHE-PEM

JALVASUB Engineering está firmemente comprometido con la descarbonización atmosférica, contribuyendo con la incorporación de nuevos sistemas de propulsión más eficientes y limpios basados en sus pilas de combustible ULPHE-PEM, bien alimentadas por hidrógeno puro, bien por gas de reformado, o bien por amoníaco verde directamente, en aplicaciones terrestres, marítimas o aéreas.

A tal efecto y para el caso de la descarbonización de los puertos españoles, JALVASUB Engineering colabora con la empresa española PACECO MOMENTUM en el desarrollo de nuevas grúas de patio portuarias o la actualización de las existentes, conocidas como grúas RTG o Transtainer®, para la incorporación de sistemas de pilas de combustible a su propulsión eléctrica, actualmente soportada por grupos electrógenos (Proyecto e-H2 RTG Transtainer®, ver figura 17). PACECO MOMENTUM pertenece al grupo formado por PACECO CORP. y MITSUI, siendo uno de los principales fabricantes de grúas portuarias a nivel mundial. Sólo en España, las emisiones anuales de efecto invernadero de las grúas portuarias de este tipo equivalen a las emisiones de una ciudad como Murcia.

Asimismo, y para contribuir a la descarbonización naval y favorecer la operación en entornos protegidos, JALVASUB Engineering forma parte, juntamente con el astillero Moggaro Aluminium Yachts, de la iniciativa e-H2 BOATS para el desarrollo de nuevos buques de recreo propulsados por hidrógeno: nuevos buques rápidos «jetboats» (ver figura 18), pontonas y casas flotantes forman parte del catálogo de buques en desarrollo.

Por último y para favorecer el desarrollo de nuevos vehículos aéreos eléctricos, tripulados o no tripulados, de alta autonomía y de despegue y aterrizaje vertical (VTOL, Vertical Take Off and Landing), JALVASUB Engineering forma parte de la iniciativa ZEROeVTOL que lidera el fabricante español VENTOR INNOVATIONS, y en la que también participa ATD España, aportando nuevos sistemas de propulsión aéreos basados en las pilas de combustible ULPHE-PEM alimentadas directamente por amoníaco, que se almacenará en el vehículo a baja presión (10 bar, aprox.).

Entre los vehículos en desarrollo, se encuentra el AUV V-PROTON (ver figura 19), de 25 kg de peso máximo al despegue (MTOW, Maximum Take-Off Weight), de autonomía superior a 12 horas, para aplicaciones duales (civiles o militares). Para la reducción máxima de pesos que se requiere en este tipo de aplicaciones, JALVASUB Engineering, apoyándose en la experiencia de VENTOR INNOVATIONS en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica y piezas complejas para aplicaciones aeronáuticas, está desarrollando una nueva configuración de placas bipolares y monopolares duales y su proceso de fabricación asociado, que disminuirán su peso por debajo de 1 Kg por cada kW instalado.

CONCLUSIONES

Dentro de las políticas medioambientales establecidas a nivel global para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, reducir las emisiones de efecto invernadero y alcanzar los objetivos fijados de cero emisiones para el año 2050, las pilas de combustible se muestran como uno de los principales sistemas de generación de energía eléctrica eficiente y limpia.

El mercado global de las pilas de combustible se estima que alcanzará a finales de 2026 la cifra de 3.750 Millones de euros, y a nivel europeo se espera que tenga una tasa de crecimiento de más del 17,98% en el periodo 2020/28, siendo las pilas poliméricas PEM las de mayor demanda por su seguridad, fiabilidad y buenos resultados de funcionamiento.

La política energética en España tiene previsto incluir entre sus medidas para conseguir la neutralidad climática la utilización masiva de fuentes de energía renovable para producir hidrógeno verde. Este hidrógeno como vector energético requerirá su utilización en pilas de combustible para ser transformado en energía eléctrica utilizable.

La tecnología de pilas de combustible PEM está hoy suficientemente madura, es segura y fiable, es eficiente (rendimientos próximos al 60%), es limpia y es flexible para adaptarse a distintas condiciones de funcionamiento, con arranque prácticamente instantáneo.

JALVASUB Engineering, una PYME tecnológica española, está desarrollando una nueva generación de pilas de combustible ULPHE-PEM, de altas prestaciones, mínimo peso y volumen, con flexibilidad para funcionar alimentadas por hidrógeno puro, gas de reformado o hidrógeno procedente de la disociación del amoníaco. Estas pilas serán compatibles con una gran variedad de aplicaciones duales estacionarias y móviles, tanto terrestres como aeronáuticas y navales, de superficie o submarinas, que facilitarán la descarbonización atmosférica con una alta eficiencia, gran compactación y a un coste razonable.

REFERENCIAS

- Optimization of Flow-field in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using Computational Fluid Dynamics Techniques
HONTAÑÓN, E.; ESCUDERO, M.J.; BAUTISTA, C.; GARCÍA-YBARRA, P.L. y DAZA, L.
Journal of Power Sources 86:363-368. 2000
- Asymptotic analysis of the steady operation and linear stability of a non-isothermal fuel cell
GARCIA-YBARRA, P.L. y PINELLI, A.
Simplicity, Rigor and Relevance in Fluid Mechanics pp: 103-115, Editores: F.J. Higuera, J. Jiménez & J.M. Vega, CINME, Barcelona, ISBN: 84-95999-58-7. 2004
- Análisis de la operación estacionaria y estabilidad de pilas no isotermas
GARCIA-YBARRA, P.L. y PINELLI, A.
I Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2004 pp: 155-159, APPICE, Madrid. 2004
- Characterization of nanostructured electro sprayed deposits

- MARTÍN, S.; GALAN, D.; RODRIGUEZ-PEREZ, D.; LOSCERTALES, I.G.; CASTILLO, J.L.; BARRERO, A.; GARCIA-YBARRA, P.L.
European Aerosol Conference EAC 2005 p: 637, Editor: W. Maenhaut, Ghent – Belgium, ISBN: 9080915939. 2005
- Biestabilidad térmica de una pila de combustible PEM en condiciones cuasi-adiabáticas
MARTÍN, S.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L. (2006)
II Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2006 pp: 216-219, APPICE, Madrid. 2006
- Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes
MARTÍN, S.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.
Journal of Power Sources 195:2443-2449. 2010
- Funcionamiento de una pila de combustible PEM en régimen de auto-humidificación
MARTÍN, S.; PEREA, A.; CASTILLO, J.L.; GARCIA-YBARRA, P.L.
IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2010 pp: 201-204, APPICE, Madrid, ISBN: 978-84-693-2330-4. 2010
- High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying
MARTÍN, S.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.
International Journal of Hydrogen Energy 35:10446-10451. 2010
- Effect of the collector voltage on the stability of the cone-jet mode in electrohydrodynamic spraying
MARTÍN, S.; PEREA, A.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.
Journal of Aerosol Science 46:53-63. 2012
- PEMFC operation failure under severe dehydration
SÁNCHEZ, D.G.; GARCIA-YBARRA, P.L.
International Journal of Hydrogen Energy 37:7279-7288. 2012
- Método de deposición de cargas ultrabajas de platino mediante electrospray para electrodos de PEMFC
MARTÍN, S.; MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, B.; CASTILLO, J.L.; GARCIA-YBARRA, P.L.
V Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2012 pp: 63-64, APPICE, Madrid, ISBN: 84-695-6505-2. 2012
- Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method
MARTÍN, S.; MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, B.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.
Journal of Power Sources 229:179-184. 2013
- Morphology and nanostructure of granular materials built from nanoparticles
CASTILLO, J.L.; MARTÍN, S.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, D.; PEREA, A.; GARCIA-YBARRA, P.L.
KONA: Powder and Particle Journal 31:214-233. 2014
- Characterization of ultra-low loading MEAs prepared by electrospray with different loads
MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, B.; SANCHEZ, D.G.; CASTILLO, J.L.; FRIEDRICH, K.A.; GARCIA-YBARRA, P.L.
I Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2014 pp: 17-20, APPICE, Madrid, ISBN-10: 84-617-1923-9. 2014
- Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs made-up by electrospray
MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, B.; SANCHEZ, D.G.; CASTILLO, J.L.; FRIEDRICH, K.A.; GARCIA-YBARRA, P.L.
International Journal of Hydrogen Energy 40:5384-5389. 2015
- Long-term self-humidifying operation of atmospheric H₂/air PEMFC with MEAs prepared by electrospray
MARTÍN, S.; CASTILLO, J.L.; GARCIA-YBARRA, P.L.
II Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2016 pp: 92-95, APPICE, Madrid, ISBN-13: 978-84-608-6614-5. 2016
- Low and ultra-low Pt loading PEMFC

MARTÍN, S.; MARTINEZ-VAZQUEZ, B.; GARCIA-SORIANO, G.; CASTILLO, J.L.; GARCIA-YBARRA, P.L.

III Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2017 pp: 17-18, APPICE, Madrid, ISBN: 978-84-697-6342-1. 2017

Operación de larga duración de una pila PEM en régimen de auto humidificación»

MARTÍN, S.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.

III Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2017 pp: 61-64, APPICE, Madrid, ISBN: 978-84-697-6342-1. 2017

Ensayos de larga duración de una pila PEM de alta temperatura en régimen de auto humidificación

MARTÍN, S.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.

III Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2017 pp: 81-84, APPICE, Madrid, ISBN: 978-84-697-6342-1. 2017

Long-term operation of a proton exchange membrane fuel cell without external humidification

MARTÍN, S.; GARCÍA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.

Applied Energy 205:1012-1020. 2017

Nanostructured porous coatings via electrospray atomization and deposition of nanoparticle suspensions

CASTILLO, J.L.; MARTÍN, S.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, D.; HIGUERA, F.J.; GARCIA-YBARRA, P.L.

Journal of Aerosol Science 125:148-163. 2018

Ten-fold reduction from the state-of-the-art platinum loading of electrodes prepared by electrospraying for high temperature proton exchange membrane fuel cells

MARTÍN, S.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.

Electrochemistry Communications 93:57-61. 2018

Feasibility of ultra-low Pt loading electrodes for high temperature proton exchange membrane fuel cells based in phosphoric acid-doped membrane

MARTIN, S.; JENSEN, J. O.; LI, Q.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L.

International Journal of Hydrogen Energy 40:5384-5389. 2019

«Fabricación de electrodos para células de combustible PEM por electrospray de alto caudal»

MARGENAT, S.; GARCIA-SORIANO, G.; CASTILLO, J.L.; GARCIA-YBARRA, P.L.

IV Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2019 pp: 53-58, APPICE, Madrid, ISBN: AE-2019-19011772. 2019

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

GARCIA-SORIANO, G.; MARGENAT, S.; CASTILLO, J.L.; GARCIA-YBARRA, P.L.

IV Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2019 pp: 83-88, APPICE, Madrid, ISBN: AE-2019-19011772. 2019

Propulsión Anaerobia y su aplicación en el nuevo submarino de la Armada Española

BREY SANCHEZ, JOSE JAVIER; ARRAZOLA MARTÍNEZ, ÁNGEL; ÁLVAREZ ABAD, JUAN

XLIII Jornadas Técnicas de Ingeniería Naval, Asociación de Ingenieros Navales de España, Ferrol, Septiembre 2004. Tercer Premio. Artículo publicado en la Revista de Ingeniería Naval nº825, abril de 2005.

«Sistemas energéticos compactos HYCOGEN basados en Pilas de Combustible, para aplicaciones portátiles en la Defensa y la Seguridad»

MARTÍNEZ MARTÍNEZ, ANGEL; ÁLVAREZ ABAD, JUAN.

VI Congreso Nacional de I+D en Seguridad y Defensa, 2018.

«Sistema colaborativo multifuncional de vehículos híbridos no tripulados submarinos de alta autonomía y altas prestaciones, multi misión y basado en pilas de combustible (AUV SIROCO)»

RAMOS CASTRO, HUGO; MARTÍNEZ MARTÍNEZ, ANGEL; ÁLVAREZ ABAD, JUAN y LÓPEZ PEÑA, FERNANDO

VI Congreso Nacional de I+D en Seguridad y Defensa, 2018.

«Aplicaciones del hidrógeno para movilidad urbana: Proyecto E-H2 BIKE»

MARTINEZ MARTINEZ, A.; ALVAREZ ABAD, J.

IV Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2019 pp: 83-88, APPICE, Madrid, ISBN: AE-2019-19011772. 2019

«HYCOGEN: Sistema eficiente de generación de energía limpia»

ÁLVAREZ ABAD, J.; MARTINEZ MARTINEZ, A.; DAZA, L.; GARCIA-YBARRA, P.L.

IV Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2019 pp: 83-88, APPICE, Madrid, ISBN: AE-2019-19011772. 2019

Spanish Activities on Fuel Cells

A. Vegas, J. Acosta, T. Álvarez, L. Daza, J.L.G. Fierro, J.R. Jurado

FUEL CELL SEMINAR '98, Palm Springs (California), November 16-19, 1998

New MCFC cathodes materials: analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy

F.J. Pérez, D. Duday, M.P. Hierro, C. Gómez, M. Romero, M.T. Casais, J.A. Alonso, M.J. Martínez, L. Daza

SIXTH GROVE FUEL CELL SYMPOSIUM, London (UK), September 13-16, 1999

Modified nickel oxides as cathode materials for MCFC

L. Daza, C.M. Rangel, M.T. Casais, M.J. Martínez and J.A. Alonso

SIXTH GROVE FUEL CELL SYMPOSIUM, London (UK), September 13-16, 1999

Enhanced performance of a polymer electrolyte fuel cell

M.J. Escudero, C. Bautista, E. Hontañón, P.L. García Ybarra, L. Daza

SIXTH GROVE FUEL CELL SYMPOSIUM, London (UK), September 13-16, 1999

Low temperature fuel cells with methanol as a fuel option

L. Daza, M.J. Escudero, E. Hontañón, P.L. García-Ybarra
PROSPECTS FOR FUEL CELLS IN A EUROPEAN RESEARCH AREA, Brussels (Belgium), May 29-30, 2000

Fuel cell innovative remote system for telecommunication
M. Vázquez, A. Vegas, M. Buffin, D. Sauer, L. Daza, A. Guerrero, R. Ornelas, R. Liebia

PROSPECTS FOR FUEL CELLS IN A EUROPEAN RESEARCH AREA, Brussels (Belgium), May 29-30, 2000

Biogas integration and molten carbonate FC technology

A. Markon, W. Baaske, P. Berger, L. Daza, A. Frühmann, J. Gil, P. Sklenka, N. Vesterager

PROSPECTS FOR FUEL CELLS IN A EUROPEAN RESEARCH AREA, Brussels (Belgium), May 29-30, 2000

Influencia de las condiciones de operación en el rendimiento de una pila de combustible polimérica

M.J. Escudero, E. Hontañón, P.L. García-Ybarra, L. Daza

XXII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica RSEQ, San Sebastián, 19-23 Junio, 2000