

CELIDAS COMBUSTIBLES DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEM)



**FERNANDO ALEXANDER CEBALLOS LÒPEZ
ROOSEVELT WILLIAM DORADO QUIÑONEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2013**

CELIDAS COMBUSTIBLES DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEM)

FERNANDO ALEXANDER CEBALLOS LÓPEZ

ROOSEVELT WILLIAM DORADO QUIÑONEZ

Trabajo de Grado para optar por el Título de Ingeniero Físico

Director

Mg. JORGE WASHINGTON CORONEL GARCÍA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2013

Nota de aceptación

Dr. Gilberto M. Bolaños Pantoja

Jurado

Mg. Edgar Leonairo Pencue Fierro

Jurado

Mg. Jorge Washington Coronel Garcia
Director

Fecha de sustentación: Popayán 15 de marzo de 2013

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE GRAFICAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	6
RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	8
1. CELDAS COMBUSTIBLES: UNA NECESIDAD	9
1.1 El fin de la era del petróleo barato.	9
1.1.1 Agotamiento de las energías no renovables	14
1.2 Interés del Hidrógeno como Vector Energético	15
1.3 Vector Energético	16
2. FUNCIONAMIENTO GENERAL DE LAS CELDAS COMBUSTIBLES	18
2.1 Antecedentes históricos y Evolución en el sistema de celdas de combustible.	18
2.2 Funcionamiento de la Pila de Combustible. Generalidades.	20
2.3 Tipos de celdas combustibles	23
3. LOS PRINCIPIOS DE TRABAJO DE UNA PEMFC	25
3.1 La Pila de Combustible de Membrana Polimétrica (PEM)	25
3.2 La membrana de intercambio de protones. Electrolito.	26
3.2.1 Corrientes internas o “Crossover”	29
3.3 Catalizadores	30
3.3.1 Funcionamiento de los Catalizadores	30
3.3.2 Catalizadores en las pilas PEM. Adsorción del Hidrógeno	31
3.3.3 Contaminantes para las pilas PEM	32
3.3.4 Superficie de contacto	33
3.4 Ensamblaje Membrana polimérica-Electrodos. Placas de Difusión	34
3.5 Placas bipolares	36
4. PRINCIPIOS BÁSICOS TERMODINÁMICOS	38
4.1 Aspectos termodinámicos	38
4.2 Potencial de la celda de combustible.	39
4.3 Efectos de la Presión, Concentración y Temperatura	42

4.4 Eficiencia de la celda de combustible y la limitación del ciclo de Carnot.	44
4.4.1 Concepto de irreversibilidad	44
4.4.2 El Ciclo de Carnot	45
4.4.3 Poder calorífico de los combustibles. Eficiencia	46
5 ELECTROQUÍMICA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE	49
5.1 Introducción	49
5.2 Cinética Electroquímica	50
5.3 Pérdida de voltaje por polarizaciones.	56
5.3.1 Polarización por activación	56
5.3.2 Pérdidas por Efecto Crossover	59
5.3.3 Pérdidas Resistivas	61
5.3.3.1 Dependencia del Contenido en Agua	63
5.3.4 Pérdidas por Concentración	64
5.4 Sumatoria de Polarizaciones	66
6. APLICACIONES DE LAS CELDAS COMBUSTIBLE PEM.	69
6.1 Introducción	69
6.2 Fuentes de poder portátiles	69
6.3 Dispositivos de seguridad de energía.	70
6.5 Aplicaciones en el transporte.	71
6.6 Costos de las celdas combustibles	74
6.7 Rendimiento de un FCV	75
7. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO	76
7.1 Introducción	76
7.2 Entalpia de formación	76
7.3 Como obtener el hidrógeno	77
7.3.1 A partir del agua: Electrolisis	77
7.3.2 A partir de biomasa	78
7.3.3 A partir de combustibles fósiles	80
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Evolución mundial de extracción de hidrocarburos.
- Figura 1.2:** Estimación en porcentajes de la evolución del consumo energético a nivel mundial.
- Figura 1.3:** Evolución en MJ del consumo energético, clasificado por países.
- Figura 1.4:** Proyección de las reservas mundiales y su agotamiento
- Figura 1.5.** Reservas estimadas de energías no renovables
- Figura 2.1** (Batería de Grove en 1839)
- Figura 2.2:** Francis Tomas Bacon desarrollo una celda con salida de 5 kW
- Figura 2.3** Primeros vehiculos propulsados por una celda combustible
- Figura 2.4:** Esquema general de funcionamiento de una pila PEM. Se pueden observar los diferentes elementos que intervienen en la reacción electroquímica, así como los componentes básicos de la estructura (electrodos, electrolito, placas bipolares y membranas difusoras)
- Figura 2.5:** Esquema de funcionamiento de un apilamiento, para una pila de combustible tipo PEM. En cada recuadro se indican los diferentes procesos que ocurren en el interior del apilamiento.
- Figura 2.6:** Pila de Combustible de Metanol Directo (DMFC).
- Figura 3.1:** Esquema de funcionamiento de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.
- Figura 3.2:** Fotografía de microscopia electrónica de la estructura porosa de los electrodos.
- Figura 3.3:** Estructura química del Nafión.
- Figura 3.4:** Circulación de los protones a través de la membrana de Nafión
- Figura 3.5:** Energía de activación E_a en función del uso de catalizadores
- Figura 3.6:** Esquema del proceso de adsorción del hidrógeno sobre el catalizador.
- Figura 3.7:** Estructura idealizada de Pt soportado sobre partículas de carbono.
- Figura 3.8:** Arquitectura de una célula PEM
- Figura 3.9:** Esquema de las Capas de Difusión de Gases. Los gases reactantes penetran en el apilamiento y se distribuyen uniformemente por la mayor parte de la superficie de los electrodos catalizados.

- Figura 3.10:** Estructura básica de una placa bipolar (izda.), y ejemplo real de placa de material compuesto carbono-carbono (dcha.), fabricada por el Oak Ridge National Laboratory (U.S. Department of Energy)
- Figura 3.11:** Esquema de una celda elemental completa.
- Figura 3.12:** Distintos tipos de diseños de Placas Bipolares. “Serpentín” (Arriba izquierda); “Paralelo” (Arriba derecha); “Interdigital” (Abajo, izquierda y derecha).
- Figura 3.19:** Representación del Punto de Operación a Potencia Nominal en dos curvas de polarización para Pilas de Combustible PEM
- Figura 4.1:** Esquema explicativo del concepto de Reversibilidad.
- Figura 5.1:** Curva de Polarización de una pila de combustible de PEM
- Figura 5.2:** Esquema que muestra la heterogeneidad de las reacciones electroquímicas. La reacción solo puede tener lugar en la interface situada entre el electrolito y el electrodo.
- Figura 5.3:** Diagrama de Tafel para una reacción electroquímica lenta y otra rápida
- Figura 5.4:** Gráfica de la tensión de celda frente a la densidad de corriente, asumiendo solamente pérdidas por activación en los electrodos, para tres valores distintos de Densidad de Corriente de Intercambio i_0 .
- Figura 5.5:** Esquema de la Doble Capa de Carga en el ánodo de una PEM.
- Figura 5.6:** Esquema de funcionamiento del efecto Crossover. Las moléculas de hidrógeno pueden atravesar la membrana polimérica aun cuando el circuito externo se encuentre abierto.
- Figura 5.7:** Efecto de las pérdidas por corrientes internas y efecto Crossover.
- Figura 5.8:** Transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme de sección A , longitud L y conductividad σ . El gradiente de tensión dV/dx transporta la carga por todo el conductor. A partir de la ecuación del transporte de carga $j=\sigma(dV/dx)$, se puede derivar la Ley de Ohm $V=ixR$, de manera que la resistencia de un conductor depende de su geometría y de la conductividad del material del que está hecho: $R=L/A\sigma$.
- Figura 5.9:** Esquema del funcionamiento de la conducción eléctrica y la conducción iónica. Los electrones se mueven “empujándose” unos a otros a través de todo el material, mientras que los iones se mueven ocupando los espacios libres que van encontrando.

Figura 5.10: Esquema del suministro de reactantes a través de las capas de difusión en una pila PEM.

Figura 5.11: Gráfica de Polarización por Concentración en una Pila de Combustible PEM

Figura 5.12: Pérdidas de tensión en una Pila de Combustible

Figura 6.1: Diagrama del funcionamiento de un automóvil con Celda Combustible

Figura 6.2: Esquema de una PMFC aplicada al funcionamiento de un vehículo.

Figura 6.3: Comparativo de combustibles en una autonomía de 300 millas.

Figura 7.1: Energía por unidad de masa de diferentes combustibles, con respecto al Hidrógeno.

Figura 7.2: Energía por unidad de volumen de diferentes combustibles, con respecto al Hidrógeno.

Figura 7.3: Tecnologías de generación de hidrógeno.

Figura 7.4: Sistema de reformado industrial de gas natural.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Comparación de las características del hidrógeno con otros combustibles de uso cotidiano.

Tabla 2.1: Tabla resumen de características de los principales tipos de Pila de Combustible

Tabla 3.1: Ejemplos de uso de potencia para dispositivos de uso cotidiano

Tabla 3,2: Ejemplos de uso de potencia para dispositivos de uso cotidiano

Tabla 4.1: Tabla resumen de las propiedades termodinámicas del agua, hidrógeno y oxígeno

Tabla 4.2: Tabla de la presiones parciales del aire a una presión de 0.1 MPa

Tabla 5.1: Propiedades de algunos gases y líquidos.

RESUMEN

El tema de las celdas de combustible es uno de los más abordados en la llamada tecnología del hidrógeno. Esta alternativa de generación es llamativa por su alta eficiencia y viabilidad económica, lo cual contribuye la producción de energía de modo sostenible a un costo moderado y con un menor riesgo de deterioro ambiental.

En busca de profundizar acerca de las celdas combustibles se hace un estudio detallado sobre el funcionamiento termodinámico y electroquímico de éstas, además de las características y comportamiento de los diferentes materiales que la conforman, así como el diseño de apilamiento según las necesidades requeridas.

Existen diferentes tipos de celdas combustibles, pero en términos de aplicaciones portátiles, se aborda las de membrana polimérica, PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell), ya que tiene ventajas en la sustitución de los motores de combustión interna; tanto en eficiencia, temperatura de funcionamiento, potencia de salida y tamaño, como en su combustible, el hidrógeno, el cual existe de manera abundante en el agua como almacén.

INTRODUCCIÓN

El consumo creciente de energía como consecuencia del desarrollo tecnológico y del aumento demográfico de los países, así como el incremento de los problemas de contaminación ambiental a causa del empleo de combustibles fósiles en la generación de energía, se hace necesario reducir el despilfarro de energía en la industria, en el transporte y en aplicaciones residenciales y comerciales, esto teniendo en cuenta el inevitable agotamiento.

En este escenario crece el interés por las celdas combustible alimentadas por hidrógeno. Este tipo de generadores va a reducir la fuerte dependencia de los combustibles fósiles por sus importantes ventajas en comparación con los motores de combustión interna, su simplicidad y su temperatura de operación relativamente baja, próxima a 100°C, convierten las celdas de membrana polimérica (PEM) en el centro de desarrollo, para aplicaciones en transporte, en dispositivos estacionarios y portátiles de baja potencia. Además las celdas PEM ofrecen ventajas únicas cuando se comparan con las baterías convencionales en términos de operación continua, siempre que dispongan del combustible apropiado.

Sin embargo, en el camino hacia la comercialización el reto principal reside en la reducción del costo de los materiales que integran sus componentes. El material más costoso de las celdas PEM es el platino y otros metales nobles como rutenio que constituye principalmente el material de electrodo y que se deposita en forma de nano-partículas sobre un sustrato de carbón. Otro de sus componentes que elevan su costo es la membrana polimérica que depende del monopolio de su fabricante, que en este momento es Dupont. De igual manera en la producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno existe mucho camino por recorrer, pues este elemento no se encuentra de manera aislada en la naturaleza y su proceso de obtención y manejo es aún costoso.

El estudio de las Celdas Combustible en Colombia es incipiente y por lo general dependemos de avances tecnológicos en países desarrollados, sin tener en cuenta que, primero ellos satisfacen sus necesidades y, luego exportan los excedentes de su tecnología. Como consecuencia estas nuevas fuentes de energía desarrolladas en el extranjero tardarán en llegar a Colombia, donde posiblemente se haya desatado una crisis socioeconómica por los altos precios de los combustibles fósiles. Por consiguiente es necesario aportar recursos en la investigación de nuevas alternativas de energía renovable y no detenernos a esperar las soluciones del primer mundo.

1. LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE: UNA NECESIDAD

1.1 El fin de la era del petróleo barato.

La situación energética actual a nivel mundial está condicionada por determinados factores, tales como el consumo de las reservas de combustibles fósiles, la contaminación medioambiental y la situación geopolítica actual.

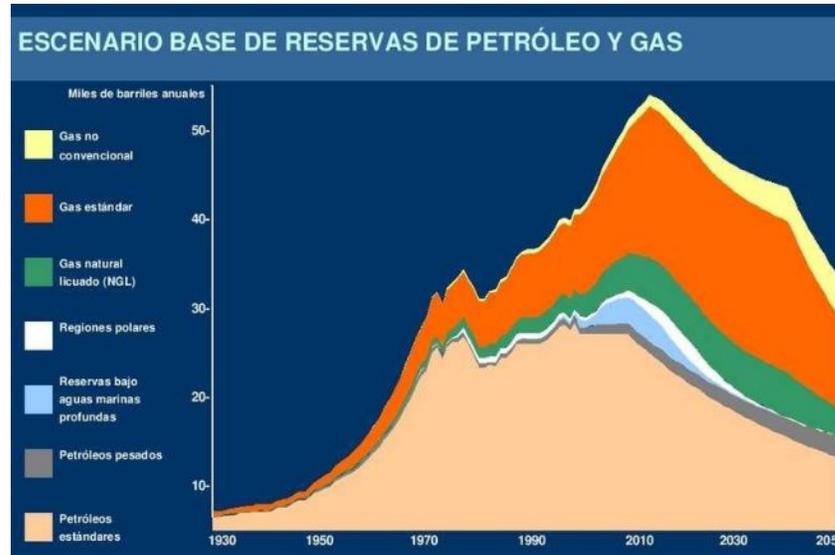


Figura 1.1: Evolución mundial de extracción de hidrocarburos 2010.

En la Figura 1.1 se observa la evolución de la extracción de petróleo; puede apreciarse que el máximo se alcanzaría en 2010 (sino lo ha hecho antes), fecha a partir de la cual se reduciría la producción. El nivel de consumo de combustibles fósiles está íntimamente ligado a la situación geopolítica de los países de Oriente Medio, ya que estos son precisamente los que poseen la mayoría de las reservas mundiales de petróleo y gas natural (un 64 % aprox.) El nivel de reservas europeo está limitado a un 9% aproximadamente, por lo que depende de las reservas de los países de la OPEP [1].

El informe más actual de la Asociación para el Estudio de los Picos de Petróleo y Gas (ASPO), basándose en datos de extracción obtenidos de Oriente Medio, concluye que las reservas de petróleo no son tan abundantes como se pensaba en un principio. Cabe mencionar que, según las proyecciones de Naciones Unidas, la población mundial pasara de los actuales 7000 millones a más de 7.500 millones para el año 2020; el porcentaje de

población de los países en vías de desarrollo será de un 81 %, mientras que un tercio de la población mundial tendrá conflictos en acceso a la energía eléctrica. Con todo esto, el consumo energético mundial aumentara significativamente, pero la demanda proporcional al mundo en vías de desarrollo será cada vez mayor, mientras que la del mundo desarrollado se mantendrá constante. (Ver Figuras 1.2 y 1.3).

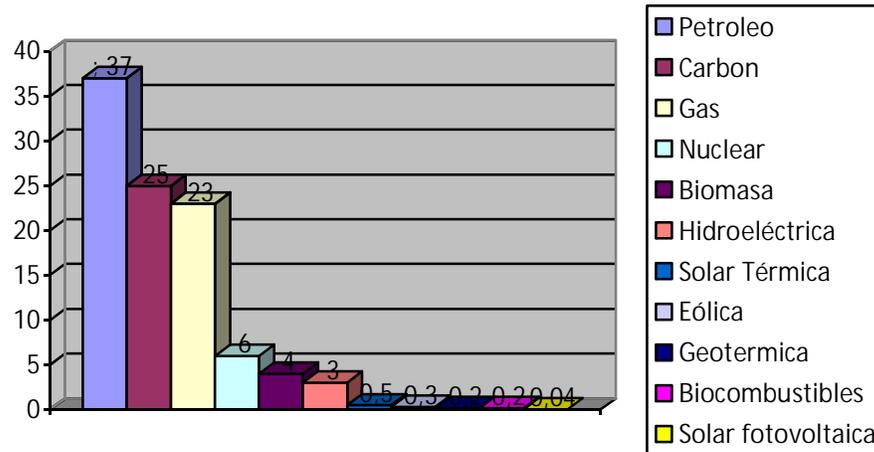


Figura 1.2: Estimación en porcentajes de la evolución del consumo energético a nivel mundial.

El mayor consumo energético corresponde al transporte, siendo los vehículos con motores de combustión interna los responsables de la mayor parte de las emisiones de gases de efecto invernadero, estas emisiones son principalmente gases tales como el CO, CO₂, compuestos nitrogenados y sulfurados.

En la Figura 1.3 se observan los niveles estimados de emisiones previstas para los próximos años. Aunque se esperan ciertos avances tecnológicos que reducirían las emisiones, estos no serán suficientes ya que las emisiones de CO₂ que hoy se producen por cada kWh generado son 157 gC y bajarían apenas hasta 147 gC para el año 2025 con la moderna tecnología que se espera tener para esa fecha.

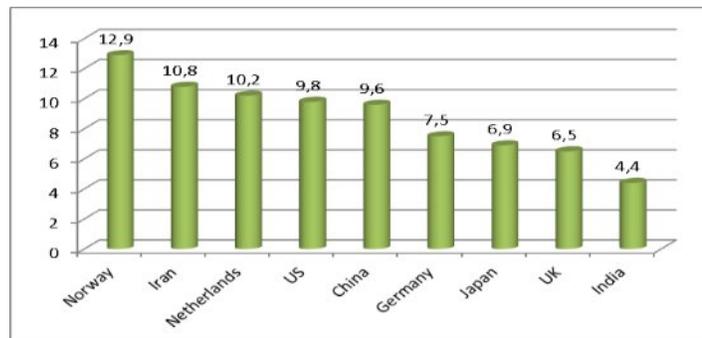


Figura 1.3: Evolución en MJ del consumo energético, clasificado por países.

Por primera vez una compañía petrolífera, la Royal Dutch Shell, reconoce que tiene menos reservas reales de petróleo de las que suponían y que el ritmo de reposición de éstas es muy inferior, al de producción o mejor extracción de la energía fósil que es verdaderamente producida, por la naturaleza a lo largo de millones de años.

De la misma manera Exxon Mobil afirma que si se cuenta con las reservas que posiblemente se descubra, se tendría en este momento que estar disminuyendo el consumo de petróleo del orden de un 4 a un 6% anual para ser coherente con el petróleo que se descubra.

Sin embargo, la demanda de consumo de petróleo sigue creciendo exponencialmente. Es normal, para que crezcan los intereses en el banco, la economía nacional, la población, entre otros. Hace falta mucha energía, la energía es necesaria para cualquier actividad, en la actualidad se consume cuatro veces más petróleo que el que se descubre, y cada vez es más costoso la extracción y la investigación de nuevos yacimientos.

La noticia del agotamiento del petróleo en realidad no es nueva, aunque sí desconocida para mucha gente. Ya en 1949 King Hubbert, pronosticó en la revista Science, la poca duración de la era de los combustibles fósiles. Fue el primer geofísico en hacerlo. Hubbert era empleado de Shell, contratado para estudiar sus pozos y hacer predicciones de explotación. Se dio cuenta de que las explotaciones de los pozos seguían una pauta concreta. Tenía un comportamiento de Campana de Gauss.

Más adelante vio que se podía aplicar esa misma pauta al conjunto de campos de su compañía y para el año 1956 predijo que la producción de Estados Unidos alcanzaría su cenit en 1970, declinando después rápidamente. Naturalmente le trataron de loco hasta que en la década de los 70 la producción se comportó como él había previsto, dando como resultado el progresivo agotamiento del petróleo en Estados Unidos y que en la actualidad tenga que importar cerca del 60% del crudo, y entre el 80 y 90% para el 2020.

La gráfica la realizó Hubbert en 1971 y se publicó en Scientific American. Se trata de una proyección de las reservas mundiales de petróleo y de su agotamiento. De esta gráfica resaltan dos cosas:

- a) Que aunque prácticamente se duplican las reservas disponibles, solo se tardaría 10 años más en haber consumido el 80% del total del combustible.
- b) Que el pico de máxima producción coincide con el agotamiento del 50% del combustible.

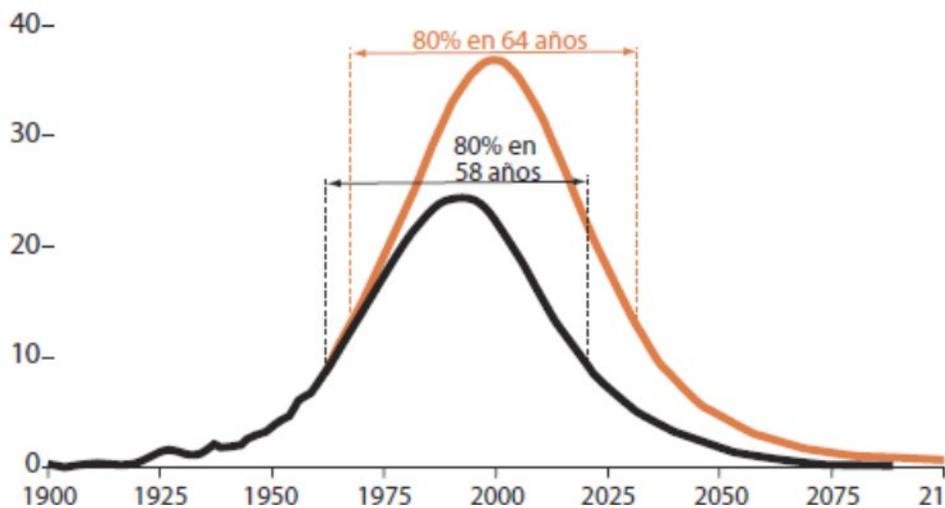


Figura 1.4: Proyección de las reservas mundiales y su agotamiento[1].

Cuando se alcance, eso significa que a partir de ahí sólo es posible el descenso. Pues bien científicos independientes llevan advirtiendo desde hace tiempo que estamos prácticamente en el cenit de la producción petrolífera, confirmando en términos generales las previsiones de Hubbert y las noticias de Shell y Exxon Mobil.

Si como resultado de decisiones políticas, una vez en el pico, se sostiene la producción, entonces el pico se convierte en una meseta, y la producción en vez de caer se mantendría lo que se supone para algunos analistas, ya está ocurriendo desde el año 2000.

Se tiene la siguiente situación: un depósito con mil litros de agua, ese depósito puede tener un grifo o cien, los que se quieran. Para cubrir la demanda no está en relación con lo que queda en el depósito, sino en relación con el número de grifos. Durante una temporada, si el número de grifos es suficiente, dará la sensación de que queda mucha agua en el depósito, cuando lo que en realidad está ocurriendo es que se está agotando a más velocidad.

Los países de OPEP han invertido mucho en infraestructuras (grifos), de manera que podrá mantenerse la ficción de petróleo para rato durante cierto tiempo, pero con unas terribles consecuencias: tendremos una meseta en vez de pico y al salir de la meseta, habrá un precipicio con caída al vacío, en vez de una más o menos suave pendiente. La decisión de mantener artificialmente la producción implicará un declive más rápido, con efectos más catastróficos desde el punto de vista social. Y éste parece que es el tipo de huida hacia delante que está poniendo en práctica USA con su guerra en Iraq: mantener los grifos abiertos para hacer frente a la demanda durante el máximo tiempo posible [1].

Sin embargo, la información sobre el agotamiento de los combustibles fósiles ha sido deliberadamente ocultada, tanto por los gobiernos como por las petroleras. Es comprensible que no esté bien visto que se propague información que puede desencadenar desconfianza, sobre todo en la economía de Estados Unidos, ya que su deuda nacional crecerá de manera inevitable debido, entre otros asuntos, a su política armamentista, el desempleo que está además en la cota más alta de los últimos 20 años, por tanto si otros países pierden la confianza en el dólar por la amenazante crisis energética, las consecuencias serán alarmantes.

Pero es probable que ahora ya sea demasiado tarde, se debería haber prestado atención mucho tiempo antes. Porque el problema no es el momento en que se acabe el petróleo y el gas (en dos o tres décadas), sino el momento en el que la demanda supere a la oferta, y en el que ésta sea cada vez menor año tras otro.

El momento del cenit, es más determinante que el futuro agotamiento del petróleo, Esta es una sociedad con preocupación al decrecimiento, todo debe crecer, desarrollarse. Lo que se ve como normal es que la economía crezca, que supere el 3%, lo que supone duplicar la demanda de recursos cada 23 años. Incluso en el discurso del socialismo marxista se habla del desarrollo de las fuerzas productivas, en esto se encuentra China quien está creciendo con una tasa del 10%, lo que significa duplicar la demanda cada siete años. En esta tendencia hasta las personas preocupadas por el deterioro ambiental cometen la incongruencia de hablar de desarrollo sostenible[2].

Estos problemas se agravan si además se tiene en cuenta que el consumo energético mundial aumenta drásticamente, impulsado principalmente por economías emergentes como las de China e India; estimándose que hacia el año 2050, se duplicará la energía consumida en nuestro planeta. Si a esto le suma que las reservas existentes de petróleo se están reduciendo.

Lo que sustenta el crecimiento de la sociedad industrial es la energía fósil y se está agotando, el problema no es que no se sepa, el problema es que se está tardando demasiado en actuar. Múltiples consecuencias puede tener el cenit de la producción de petróleo y gas, no tanto en el transporte que es crítico, sino también sobre la agricultura y la seguridad alimentaria, tan dependiente de abonos químicos, pesticidas, laboreo con tractores y agua bombeada, igualmente en la producción de plásticos, materiales compuestos o sintéticos, de similar manera sobre la industria farmacéutica que en su gran parte usa derivados del petróleo. Por tanto si no es integrante de los productos, la energía barata que proporciona, facilita su producción o transporte, además es de saber que en varios de estos procesos para el petróleo, no hay sustitución.

Serán muchas las consecuencias que requieren una seria reflexión, y una anticipación de posibles alternativas pensadas para un escenario muy distinto del actual, un escenario de escasez creciente e inevitable de una energía cada vez más costosa.

En ese escenario, no tiene lógica seguir haciendo inversiones millonarias en aeropuertos y carreteras, en hotelería y turismo, en tiempos en los que transportarse y viajar largas distancias no será viable. En aras de mantener la confianza económica se está ocultando realidades tan graves como una crisis energética que cambiara el mundo tal como se conoce actualmente, esto si no se toman medidas drásticas en el tema de nuevas alternativas de energía renovables, como en más inversión en investigación sobre nuevas fuentes de energía y menos en cubrir tierras fértiles con asfalto. Además de una conciencia de menor despilfarro y de ahorro de energía

1.1.1 Agotamiento de las energías no renovables

La contribución de la energía nuclear y las denominadas energías fósiles (gas natural, petróleo y carbón) al conjunto de la producción energética a nivel mundial están alrededor del 85%. Estas energías tienen un ciclo de formación de millones de años, por lo que al ritmo de consumo actual, terminarán agotándose o dejarán de ser a medio plazo.

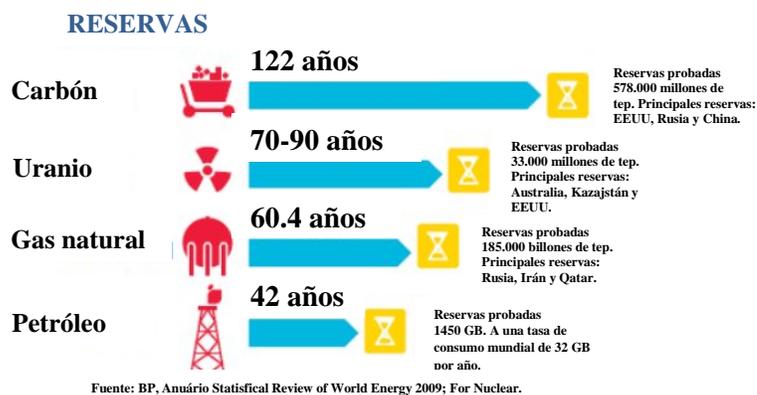


Figura 1.5. Reservas estimadas de energías no renovables [2].

El gráfico indica que el Carbón se agotara en 122 años, el Uranio en 70-90 años, el Gas Natural en 60.4 años, y el Petróleo en 42 años. Se puede interpretar estas afirmaciones como que más o menos habrá suficiente petróleo hasta dentro de casi 40 años. Sin embargo, realizando el cálculo se tiene que un barril de petróleo son 159 litros aproximadamente. En el 2012 se consumieron unos 32.7 mil millones de barriles de petróleo o 32.7 Gigabarriles (GB) [20]. Las reservas son de 1.467 GB. Con el consumo del 2012 el petróleo se habrá

agotado en $1467/32.7 = 44.8$ años o en el 2054. Pero sería más realista tener en cuenta un incremento anual en el consumo del 2 %, que es el que se ha registrado en las últimas décadas. Entonces el cálculo da 36 años, es decir el petróleo se acabara en el 2046 aproximadamente [24].

Las reservas de una petrolera que cotiza en bolsa suponen su activo más importante y por tanto existe la tentación a exagerarlas dentro de lo legal y a veces fuera de lo legal. Dos casos recientes parecen confirmarlo. En 2008 la Shell tuvo que reducir sus reservas un 23% tras ocultar durante 5 años que uno de sus pozos más importantes, Yibal en Oman, estaba agotándose prematuramente. Y a principios de 2006 Repsol se vio obligado a reducir sus reservas en un 25% tras ser auditado.

Pero en realidad la mayoría de las reservas están en países que no son auditadas, en especial los miembros de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Estos 11 países tienen un sistema de cuotas (para determinar lo que exporta cada uno) que en parte depende de sus reservas, por tanto también tienen una tentación para exagerarlas. Solo 6 países de la OPEP: Arabia Saudí, Irán, Iraq, Kuwait, EAU (Emiratos Árabes Unidos) y Venezuela tienen unas reservas de 1077GB, o lo que es equivalente a las dos terceras partes de las reservas mundiales. Todas estas reservas, excepto las casi 300 de Venezuela, están en una zona diminuta del planeta alrededor del golfo Pérsico en la que se está extrayendo petróleo de forma masiva desde hace 60 años[21].

Por lo tanto las 1467 GB de reservas probadas es una aproximación que puede estar algo lejos de la realidad, si bien hay que tener en cuenta que muchas veces el petróleo encontrado no es de buena calidad. Lo que conllevaría a que el fin del petróleo estaría por debajo de lo que se supone.

Si se tardó 40 años en implementar la infraestructura en base del petróleo como se le conoce hoy, cuánto tiempo se tardaría en migrar a otra alternativa de energía, si solo se dispone de 20 años de producción sostenida de petróleo y esto sin considerar los altos precios que se tendrán más adelante, causando problemas socioeconómicos catastróficos.

1.2 Interés del hidrógeno como vector energético

Al enfrentarse a una situación energética que tocara fondo dentro de no demasiado tiempo, se hace necesaria la búsqueda de alternativas que permitan seguir el ritmo de vida actual. El sistema sostenible que se espera se basara en las fuentes de energía renovables, pero esta

opción no se puede aplicar en todos los campos. En el campo automotriz por ejemplo, sería inviable utilizar paneles solares o aerogeneradores como única fuente de energía [8].

Ante esta situación, el hidrógeno y las pilas de combustible se presentan como una alternativa para aplicación en transporte, hogares autosuficientes, generación estacionaria de potencia y hasta en misiones espaciales.

El hidrógeno se viene utilizando desde hace años en la industria química y petroquímica; se utiliza para procesamiento y refinado de combustibles fósiles, así como en la síntesis de muchos procesos químicos.

Desde el punto de vista de la ingeniería es interesante mencionar que se utiliza como elemento refrigerante en generadores eléctricos (debido a su elevada conductividad térmica), así como en investigación criogénica y superconductividad; además, sus isotopos tienen muchas aplicaciones.

1.3 Vector Energético

El átomo hidrógeno está formado por un protón y un electrón, y en condiciones normales se presenta como un gas estable en moléculas diatómicas (H_2). Es incoloro, inodoro, insípido y no tóxico. Es el elemento más abundante del universo y su capacidad de reaccionar con el oxígeno libera energía convirtiéndolo en un excelente combustible. Sin embargo, no se encuentra en estado puro en La Tierra, y para obtenerlo es necesario aplicar energía; por este motivo no se considera este elemento como una fuente de energía, sino que es más bien un vector energético [8].

En la Tabla 1.1 se pueden observar las características del hidrógeno comparadas con otros combustibles de uso común, se aprecia que el hidrógeno tiene un poder calorífico por unidad de masa superior a los demás combustibles, un gramo de hidrógeno contiene más del doble de energía que la misma cantidad de gas natural. Sin embargo, esta propiedad se ve limitada por su baja densidad por unidad de volumen, es decir: un metro cúbico de hidrógeno libera mucha menos energía que otros combustibles gaseosos, y si se compara en estado líquido, un litro de hidrógeno contiene menos de un 10% de la energía que contiene un litro de gasolina.

Entre las ventajas del hidrógeno cabe mencionar la nula producción de emisiones de CO_2 (solo se produce agua) y su elevada volatilidad, lo cual lo convierte en un combustible muy seguro en espacios abiertos. Además de su baja densidad, el hidrógeno tiene una baja

energía de activación, es decir: se necesita muy poca energía para que entre en combustión, lo que en función de los objetivos que se persigan puede comenzar como ventaja: si se quiere comenzar una reacción de combustión; o como desventaja: resulta más fácil que se inicien combustiones no deseadas.

CARACTERÍSTICAS	HIDRÓGENO	GASOLINA	PROPANO
Poder Calorífico Inferior (kJ/gr)	120	43	46
Densidad gas (kg/Nm ³)	0.09	-	2.01
Densidad Energética gas (MJ/Nm ³)	10.8	-	92.5
Densidad Líquido (kg/l)	0.071	0.733	-
Densidad Energética liq. (MJ/l)	10.8	31.5	-
Limites de inflamabilidad (%)	4.0-75	1.0-7.6	2.1-9.5
Limites de detonación (%)	18.3-59	1.1-3.3	3.1-7
Mínima energía de activación (mJ)	0.02	0.24	0.26
Tem. De comb. Espontanea (K)	8.58	501-744	760
Emisiones (mg CO ₂ /kJ)	0	80	65
Visibilidad de la llama	No	Si	Si
Toxicidad (combustible/emisiones)	No/No	Si/Si	Si/Si

Tabla 1.1: Comparación de las características del hidrógeno con otros combustibles de uso cotidiano[4].

2. FUNCIONAMIENTO GENERAL DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

2.1. Antecedentes históricos y evolución en el sistema de celdas de combustible.

El concepto de la celda de combustible fue descubierto por el científico Christian Friedrich Schönbein en Suiza en 1838. De acuerdo con este trabajo, la primera celda de combustible fue desarrollada por Sir William Grove, juez y físico británico quien construyó en 1839 la primera pila, para entonces era costoso fabricarla y costaba conseguir el combustible y los componentes necesarios. Así, cayó en el olvido hasta mediados del siglo XX, cuando comenzó a utilizarse para dar energía a las naves espaciales estadounidenses [3][10].

Su experimento consistía en unir una serie de cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrolito que consistía en agua con ácido sulfúrico (figura 2.1) Grove comprobó que la reacción del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica.

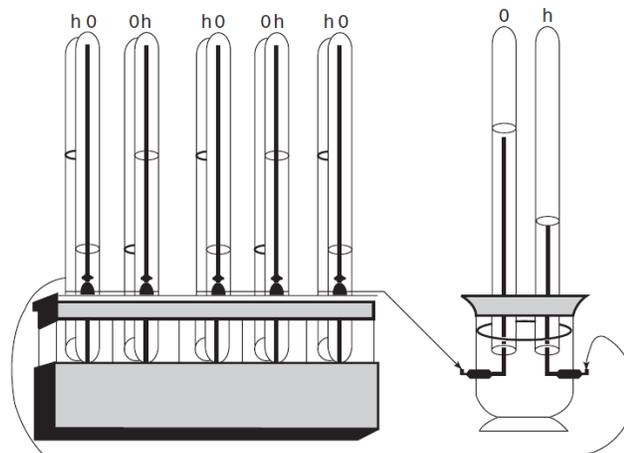


Figura 2.1 (Batería de Grove en 1839)

Grove partió de la suposición que si por el paso de una corriente por el agua esta se puede descomponer en oxígeno e hidrógeno, entonces debe haber una posibilidad que pueda ocurrir la reacción opuesta. Al observar que los electrodos estaban unidos por un circuito externo, se encontró con un flujo de corriente. Sus resultados fueron publicados en Febrero 1839 en el Philosophical Magazine, esta fecha es considerada como la de creación del primer prototipo de pila de combustible.

Cincuenta años más tarde, Ludwig Mond y Langer Carl (1889) llevó a cabo relativamente experiencias exitosas sobre la generación de corriente eléctrica con hidrógeno. Su batería dio corrientes de 2 a 3A con un voltaje de 0,73 V, los electrodos tenían una superficie total de 700m². Sus aplicaciones prácticas se limitaban en gran medida por su alto precio, también por la falta de reproducibilidad de los resultados y una rápida disminución de su rendimiento. Nadie sabía en ese momento qué hacer con un invento como este sin ninguna aplicación práctica o comercial. Totalmente inútil en su tiempo, pues su importancia se vino a ver un siglo después.

Las celdas no tuvieron su verdadero valor hasta el año de 1959, cuando el ingeniero británico Francis Tomas Bacon desarrollo una celda con salida de 5 kW, Bacon uso una técnica diferente a la de Grove, el uso electrodos de Níquel en una solución de hidróxido de potasio como electrolito. Inicialmente llamo su invención “Bacon Cell” [13]



Figura 2.2: Francis Tomas Bacon desarrollo una celda con salida de 5 kW [10]

Fue en el año de 1960 cuando probablemente se construyó el primer vehículo de celda de combustible acreditado a Harry Karl Ihrig quien construyó un tractor con una salida de 5kW generando una potencia de 20Cv. En este mismo año General Electric dio un paso muy importante al basarse en estos principios y desarrollar una celda con membrana de intercambio de protones para usar en programas del espacio. Esta se basó en Teflón, fue en esta década que se usó por primera vez en aplicaciones para generar energía en programas espaciales como el Apolo-Soyuz y se empezó a vislumbrar el desarrollo de las celdas, sin embargo los 60s fue una época del petróleo barato, como una fuente de generación de energía futura [10].

La necesidad de energía generada por estos dispositivos no fue suficiente para permitir que se fabricaran vehículos de prácticas que no iban más allá de ser prototipos y vehículos de demostración.

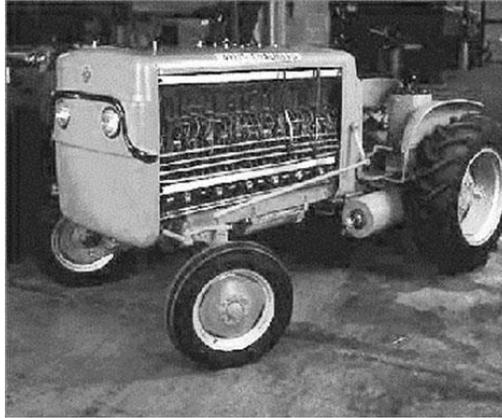


Figura 2.3 Primeros vehículos propulsados por una celda combustible [10].

A principios de la década de 1970, hubo un renovado interés en las células de combustible, impulsado por la mayor preocupación por la primera crisis del petróleo de la década de 1970, esto puso en alerta a la comunidad internacional del peligro del exceso de confianza en el petróleo como fuente de energía, esta crisis se debió al alto consumo generado por las potencias en desarrollo, teniendo en cuenta que aún no se exploraban nuevos yacimientos.

En 1993, Ballard Power Systems en Estados Unidos exhibió un bus con celdas de combustible, lo que hizo importantes mejoras en anteriores aplicaciones para vehículos, mostrando que las densidades de potencia más alta se podrían lograr con esta tecnología. En 2003, se inauguró por primera vez una estación de hidrógeno al servicio público en Reikiavik, Islandia, que sirve para alimentar los tres autobuses de hidrógeno en la ciudad como parte del Proyecto CUTE.

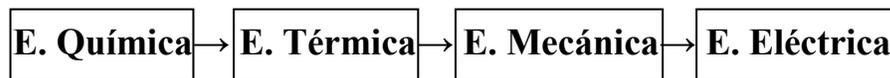
2.2. Funcionamiento de la pila de combustible. Generalidades.

Las pilas de combustibles son dispositivos electroquímicos que convierten la energía contenida en un combustible directamente en electricidad, sin la necesidad de pasar por una combustión previa.

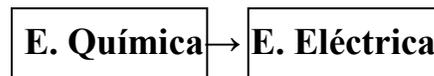
Se podría pensar que las baterías normales y de uso comercial son también dispositivos generadores de corriente eléctrica, pero la diferencia principal es que las pilas de combustible mantienen un suministro constante de electricidad siempre que exista aporte de

combustible, mientras que las baterías cesan su producción cuando se agotan los reactivos químicos que contienen. Sin embargo, existen baterías que se pueden recargar con electricidad una vez agotadas.

Desde este punto de vista, los motores de combustión actuales podrían ser también considerados como generadores de electricidad, pero esto no sucede de forma directa, sino que se la energía contenida en el combustible debe pasar por varias transformaciones antes de convertirse en electricidad; este proceso se resume en el siguiente esquema:



La pila de combustible transforma directamente en electricidad la energía contenida en un combustible, mediante un proceso isotérmico que aprovecha la entalpia libre interna del combustible a temperatura de operación.



De este modo, no está afectada por las limitaciones que imponen el segundo principio de la termodinámica y el ciclo de Carnot.

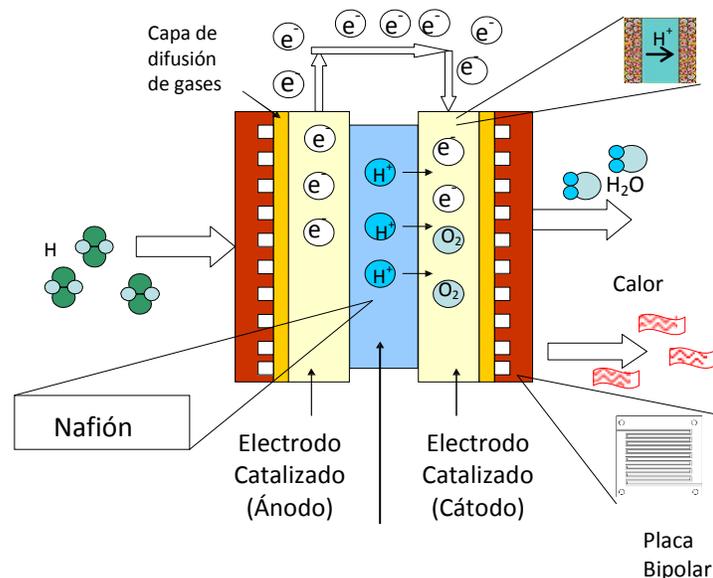


Figura 2.4: Esquema general de funcionamiento de una pila PEM. Se pueden observar los diferentes elementos que intervienen en la reacción electroquímica, así como los componentes básicos de la estructura (electrodos, electrolito, placas bipolares y membranas difusoras) [3].

El concepto de funcionamiento de una pila de este tipo, como tal, resulta bastante simple. El elemento básico de una pila es una celda Electroquímica formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), y un electrolito que los pone en contacto.

En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible, en la que se liberan electrones incapaces de atravesar el electrolito, por lo que se ven forzados a atravesar un circuito externo. Los iones resultantes de la oxidación se mueven a través del electrolito para llegar al cátodo, lugar en el que se produce la reacción de reducción. La sustancia oxidante se reduce, ganando los electrones obtenidos en el ánodo y se recombina con los cationes correspondientes, formando así una especie neutra.

Dicha especie depende del tipo de pila y del combustible que utilice. Aunque existen numerosos tipos de pilas de combustible, este Trabajo se centrará en el estudio de las pilas PEM (Protón Exchange Membrane) o PEMFC (Protón Exchange Membrane Fuel Cell), que traducido al español significa “Pilas de Combustible con Membrana de Intercambio de Protones”.

Aunque en principio cualquier par combustible-oxidante puede hacer funcionar una pila, este tipo en concreto utiliza el hidrógeno como combustible, y el oxígeno del aire atmosférico como oxidante. Los productos obtenidos de ellas son calor, electricidad y agua como especie neutra residual.

El término pila de combustible no proviene como se podría pensar en un principio de su carácter electroquímico, sino que está asociado al término inglés “Fuel Cell Stack”, cuya traducción literal es “Apilamiento de Celdas de Combustible”. De modo que, aunque muchas veces se hable en español de pilas de combustible, realmente se estará haciendo mención en ocasiones a la celda elemental, y en otras a la propia pila o conjunto de celdas.

El sistema se encuentra formado por un apilamiento de celdas o celdas formadas por un ánodo, un cátodo y un electrolito intermedio; este apilamiento es necesario para conseguir la tensión y potencia necesarias, ya que la suministrada por cada celda independiente es baja, en torno a los 0.7V.

Por lo tanto, las partes que se acaban de describir de la pila de combustible tipo PEM actúan en su funcionamiento de la siguiente forma (Figura 2.5).

1. Se suministra hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo.
2. Cuando el hidrógeno en forma de gas llega al ánodo, este se disocia en protones y electrones. Para que esto pueda llevarse a cabo es necesaria la presencia de un

catalizador, cuya misión es la de aumentar la velocidad de las reacciones electroquímicas.

3. Debido a las características del electrolito, solo los protones son capaces de llegar al cátodo sin la necesidad de recurrir a un circuito eléctrico externo. Son precisamente las propiedades del electrolito las que caracterizan a las pilas de combustible tipo PEM.
4. Los electrones y los protones llegan al cátodo, y reaccionan con el oxígeno proveniente del aire atmosférico, con lo que se genera vapor de agua, electricidad y calor.

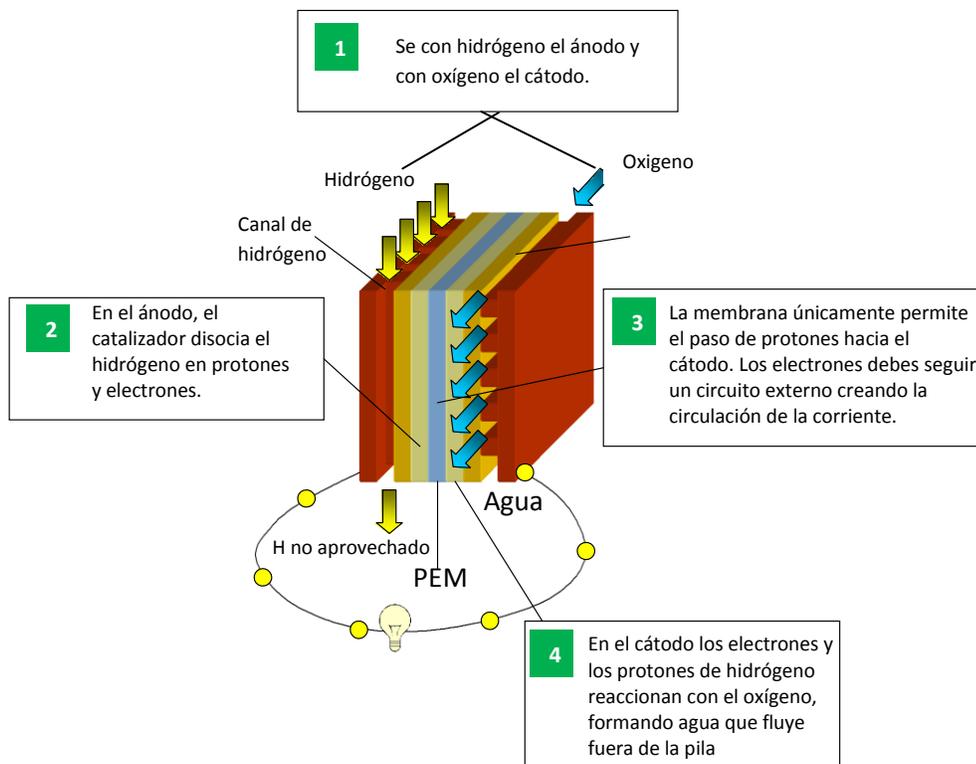


Figura 2.5: Esquema de funcionamiento de un apilamiento, para una pila de combustible tipo PEM. En cada recuadro se indican los diferentes procesos que ocurren en el interior del apilamiento.

2.3 Tipos de celdas combustibles

Las celdas de combustible son en realidad una grupo de tecnologías que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. Por ello 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. Una diferencia derivada de la temperatura de operación es el empleo de diferentes materiales, principalmente electrólitos ya que a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrólitos sólidos.

Cada tipo de pila de combustible trabaja en unas condiciones de operación distintas de las demás, pero la diferencia más notable es su temperatura de funcionamiento. Así por ejemplo, las pilas PEM se incluyen dentro de las llamadas “Pilas de baja temperatura”, mientras que las de Carbonatos Fundidos o las de Óxidos Sólidos se incluyen en el grupo de “Pilas de alta temperatura”.

De esta manera existen pilas apropiadas para generación de potencia estacionaria (Pilas de Ácido Fosfórico para centrales generadoras), y pilas para aplicación en automoción (Membrana de Intercambio de Protones).

Los tipos de pilas más comunes actualmente son las que se muestran a continuación. La principal diferencia entre ellas, además de la temperatura de funcionamiento, es la forma en que se produce la reacción electroquímica que les permite generar potencia, lo cual implica diferencias en la potencia generada. Las más conocidas son [3]:

- Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)
- Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)
- Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)
- Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)
- Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)
- Pilas de Combustible de Zinc (ZAFC)
- Pilas de Combustible Cerámicas (PCFC)

Tipo de Pila	(PEM)	(DMFC)	(SOFC)	(AFC)	(PAFC)	(MCFC)
Combustible	H ₂	CH ₃ OH+H ₂ O	CO, H ₂	H ₂	H ₂ ,	H ₂ , CO,
Oxidante	O ₂ , Aire	O ₂ , Aire	O ₂ , Aire	O ₂ , Aire	O ₂ , Aire	O ₂ , Aire, CO ₂
Temperatura de operación	60°C a 80°C	hasta 100 °C	600°C a 1000°C	250°C	150°C a 220°C	620°C a 660°C
Presión de operación	1 a 3	1 a 3	1 atm	1 a 4	3 a 10	1 a 10
Contaminantes principales	CO<100 ppm, sulfuros, polvo	CO<100 ppm, Sulfuros, Polvo	<100 ppm de sulfuros	CO ₂	CO<100 ppm, sulfuros, polvo, NH ₃	H ₂ S, HCl, As, H ₂ Se, NH ₃ , AsH ₃ , polvo

Tabla 2.1: Tabla resumen de características de los principales tipos de Pila de Combustible [3]

3. PRINCIPIOS DE TRABAJO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

3.1 La Pila de Combustible de Membrana Polimérica (PEM)

La pila tipo PEM es una de las más sencillas conceptualmente, y en ella se alimenta el ánodo con hidrógeno gaseoso y el cátodo con oxígeno puro o presente en el aire ambiental. En la Figura 3.1 pueden observarse los diferentes elementos en las que se divide una Pila de Combustible PEM, pero básicamente una unidad elemental (celda), se compone de una lámina de electrolito, dos electrodos (ánodo y cátodo), catalizador, placas bipolares y capas de difusión de gases. La misión y funcionamiento de cada uno de estos elementos se explicara más adelante.

Su funcionamiento comienza cuando se suministra hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Ambos gases penetran por los canales de las placas bipolares de sus respectivos electrodos, y se distribuyen a lo largo de toda su superficie a través de las capas de difusión de gas.

En la Figura 3.1 se puede observar la disposición de las partículas de catalizador a través de la estructura porosa de los electrodos. Con ello se pretende aumentar la superficie de contacto entre los gases reactantes y el propio catalizador, consiguiendo de este modo aumentar la potencia generada, disminuir la cantidad total de platino catalizador y reducir los costos de producción.

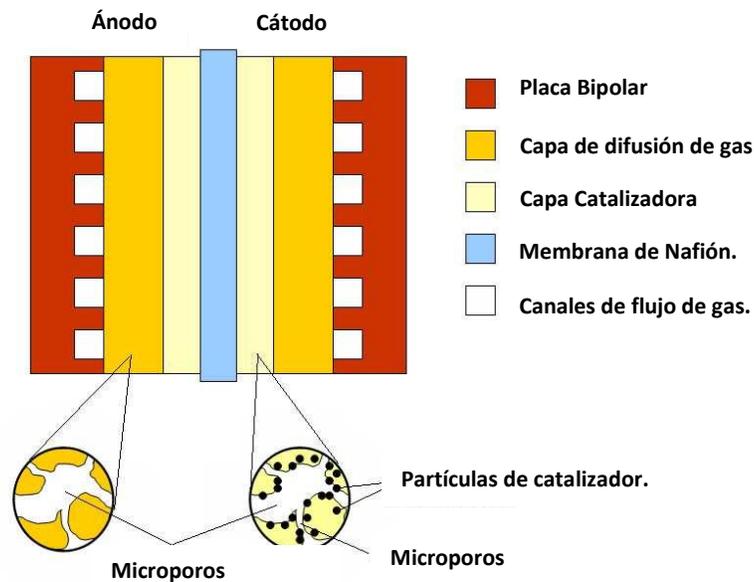


Figura 3.1: Esquema de funcionamiento de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.

Una vez que los gases reactivos han atravesado la capa de difusión, se encuentran con el catalizador, que en el caso de las pilas PEM están basadas en el platino. Esta capa de catalizador está situada entre la capa de difusión de gases y el electrolito y en el caso del ánodo tiene como misión disociar la molécula de hidrógeno en protones y electrones (Figura 3.2).

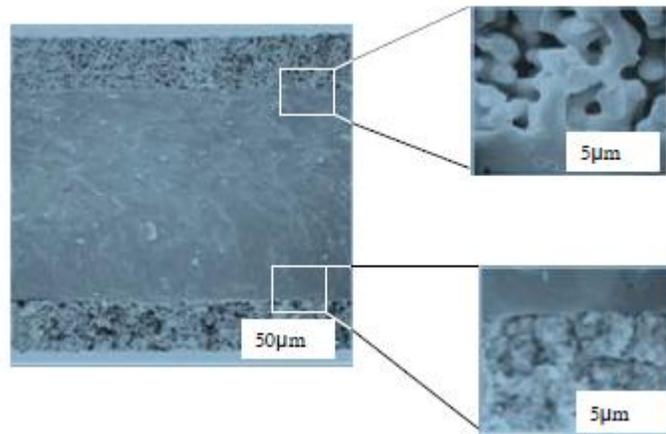
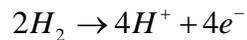


Figura 3.2: Fotografía de microscopía electrónica de la estructura porosa de los electodos.

El catalizador situado entre la membrana polimérica y el cátodo se encarga de combinar los iones H^+ provenientes del electrolito con el oxígeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar agua como resultado. Lo relevante del catalizador es la superficie de contacto entre este y los gases reactivos, no su espesor ni su peso [5].

Las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son respectivamente:



3.2 La membrana de intercambio de protones. Electrolito.

La diferencia fundamental entre la pila PEM y el resto radica en el electrolito empleado. Se trata de una membrana polimérica de entre 75 y 150 micras que recibe el nombre comercial de Nafión, fabricado por Dupont, que es un derivado del Teflón cuya estructura se muestra en la Figura 3.3

Desde los inicios de la pila de combustible, la función que desempeñaba la membrana era la de proporcionar una barrera a los gases reactivos, los electrones y al mismo tiempo una

buena conductividad iónica. En las primeras aplicaciones se utilizaron ácidos fuertes para proporcionar contacto entre las membranas y las superficies catalíticas, pero en posteriores desarrollos se demostró que las celdas individuales funcionaban mejor sin la presencia de ácidos, debidas fundamentalmente a problemas de corrosión[7].

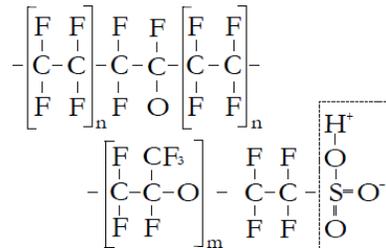


Figura 3.3: Estructura química del Nafión.

Como resultado de las experiencias acumuladas, las actuales pilas PEM solo utilizan como electrolito la propia membrana hidratada.

En general, un electrolito común es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad debido al propio movimiento de los iones. Pero en el caso de las pilas PEM el electrolito usado es un tipo de plástico similar en apariencia a las películas usadas en los sartenes y recibe el nombre comercial de Nafión. Las membranas de este material poseen estabilidad química y térmica, y soportan la acción de numerosos agentes oxidantes o reductores, así como temperaturas relativamente elevadas.

Para el correcto funcionamiento del dispositivo, el electrolito de las pilas PEM debe mantenerse húmedo en todo momento, de manera que el agua es absorbida por la membrana para que debido a la estructura química del Nafión, los iones negativos queden retenidos dentro de él, mientras que solo los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo.

En las PEM estos iones positivos son iones hidrógeno o protones, de aquí el nombre de “Membrana de Intercambio de Protones”. Aunque por requerimientos del diseño de las pilas de combustible las membranas de Nafión son muy delgadas, constituyen un medio muy efectivo de separación entre los gases reactantes; puede mantener separados el hidrógeno (combustible) del oxígeno (oxidante), lo que representa una característica fundamental para el buen funcionamiento de la pila. Este tipo de membrana polimérica

constituye un buen conductor iónico, pero no de electrones, ya que su naturaleza orgánica los convierte en buenos aislantes eléctricos. Debido a esta propiedad aislante, los electrones producidos en el ánodo del dispositivo deben desplazarse a través de un circuito externo para poder llegar al cátodo y alimentar la carga.

La membrana de electrolito polimérico es un polímero orgánico sólido compuesto por ácido poli – perfluorosulfónico, y en el caso del Nafión consta de tres zonas bien diferenciadas.

- Una cadena principal de fluorocarbonos (Teflón), repetida cientos de veces.
- Cadenas laterales que conectan la cadena.
- Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos.

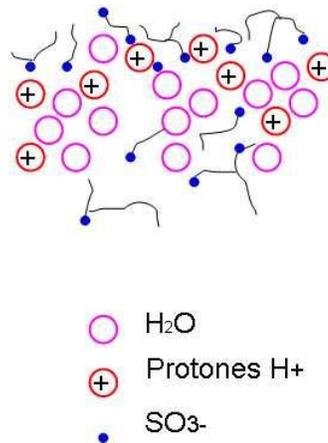


Figura 3.4: Circulación de los protones a través de la membrana de Nafión

El Teflón (Politetrafluoroetileno, o PTFE), es un polímero resistente al ataque químico y fuertemente hidrófobo, propiedad en la que se basa su utilización en la construcción de electrolitos para pilas de combustible para eliminar el agua obtenida en la oxidación del hidrógeno, evitando así el encharcamiento del mismo. Pero para obtener el electrolito como tal es necesario añadir otra fase adicional. El polímero PTFE se sulfata, y en uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónicos HSO₃. Este grupo se enlaza iónicamente, obteniéndose al final de la cadena lateral un ion SO₃⁻ [6].

Como consecuencia de la presencia de estos iones y de los H⁺, se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, de manera que se forman una serie de agrupaciones dentro del material. El ácido sulfúrico es fuertemente hidrófilo, encontrándose en el interior de una estructura hidrófoba.

La región hidrófila localizada alrededor de los agregados de cadenas laterales sulfonadas puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que dentro de estas regiones hidratadas los protones son débilmente atraídos por los grupos SO_3^- , y gracias a ellos son capaces de desplazarse. Esta morfología de microbases separadas esta esquematizada en la Figura 3.3.

Por lo tanto, puede resumirse que el Nafión es un material con alta resistencia mecánica y química, y que puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que permite a los protones moverse dentro de el con cierto grado de libertad. Sin embargo, la conductividad iónica del Nafión aumenta a medida que lo hace la humedad relativa, pero no así con el incremento de la temperatura, ya que este se ve incapaz de retener agua a temperaturas superiores a los 80 °C. Este último es un factor determinante en el diseño de las pilas de combustible tipo PEM.

3.2.1 Corrientes internas o “Crossover”

A pesar de que la membrana de electrolito debería ser “impermeable” a los electrones, algunos de ellos consiguen atravesarlo, evitando así recorrer el circuito externo que es lo que interesa. Asimismo, el hidrógeno utilizado como combustible tiene tendencia a filtrarse, ya que se trata de una molécula muy pequeña, por lo que este también tiende a atravesar la membrana polimérica.

De este modo, tanto los electrones como las moléculas de combustible pueden atravesar el Nafión y llegar al cátodo, con lo que reaccionarían con el oxígeno allí presente sin producir ningún tipo de corriente eléctrica. La consecuencia más inmediata de todo esto es que la tensión de cada célula a circuito abierto es inferior a la esperada y esta consumirá combustible sin estar produciendo electricidad.

A título de ejemplo, en experimentos con pilas PEM de sección 10cm^2 se han obtenido consumos de hidrógeno a circuito abierto de $2.24\text{ cm}^3/\text{h}$ en condiciones normales de presión y temperatura [12].

Además, la variación de las condiciones ambientales provocará cambios en la humedad del electrolito, lo que favorecerá o dificultará el fenómeno del crossover y repercutirá en las oscilaciones de tensión a circuito abierto, afectando así al rendimiento final.

3.3 Catalizadores

Toda reacción electroquímica consta de dos reacciones separadas, una semirreacción de oxidación que se produce en el ánodo, y otra de reducción en el cátodo.

En el caso concreto de las pila PEM, la reacción que se produce entre el hidrógeno y el oxígeno ocurre muy lentamente, por lo que es necesario acelerar el proceso para que el dispositivo funcione y produzca potencia eléctrica. De hecho que una molécula de hidrógeno llegue al ánodo y sufra una disociación en iones y electrones no es inmediato ni trivial, pues para conseguirlo se tiene que superar una energía de activación que ha de ser considerablemente inferior a la energía liberada en la reacción para que esta se de a un ritmo lo suficientemente rápido.

La química dice que usar catalizadores o aumentar la temperatura son posibles soluciones a un ritmo de reacción demasiado lento, pero las pilas PEM operan a una temperatura de unos 80 °C, por lo que debido fundamentalmente a los problemas humidificación aumentar la temperatura resultaría inviable.

Dado que a esta temperatura las reacciones son aún muy lentas, la única solución posible es utilizar catalizadores que aumenten la velocidad de las semirreacciones de oxidación y de reducción. También es importante reseñar que el funcionamiento de las PEM está limitado en gran medida por la baja velocidad de reacción que presenta la reducción del O₂, la cual es 100 veces más lenta que la reacción de oxidación del H₂.

Este último punto pasa por ser un factor de vital importancia en la fabricación y diseño de las pilas de combustible, ya que se hace necesario reducir al máximo la cantidad de catalizador, debido a su elevado precio, sin perjudicar la eficiencia.

3.3.1 Funcionamiento de los catalizadores

Se puede observar que en numerosas reacciones químicas, aunque se mantengan constantes las concentraciones, presión y temperatura, la velocidad de reacción se ve afectada por otros factores (superficie de contacto entre reactivos, estado de las mismas, etc.). Como en el caso de las pilas PEM, existen numerosas reacciones que transcurren muy lentamente cuando se mezclan exclusivamente los reactivos, y que aumentan pronunciadamente su velocidad cuando se introducen otras sustancias. Todos estos hechos que varían la velocidad de las reacciones se denominan procesos catalíticos, y las sustancias responsables de ellos se llaman catalizadores, estos forman parte activa en la reacción, formando

compuestos intermedios que se descomponen enseguida regenerando el catalizador, por lo que este nunca se consume.

La Figura 3.5 pretende mostrar una idea cualitativa general del cambio en la energía de activación cuando se utilizan catalizadores.

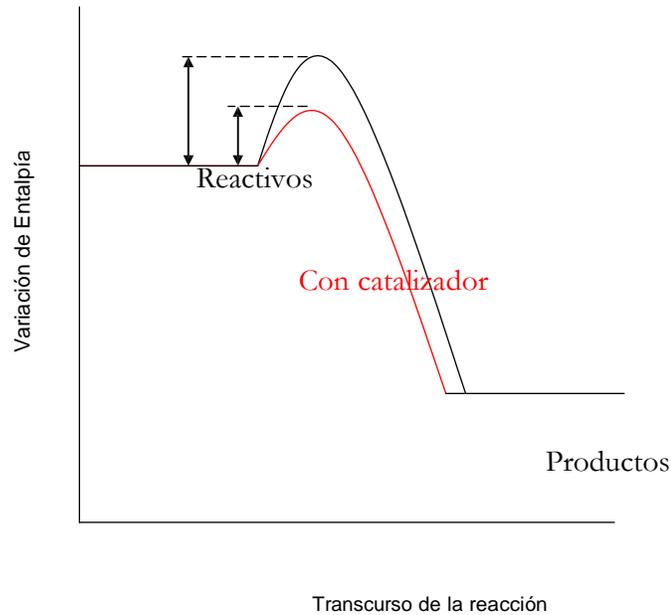
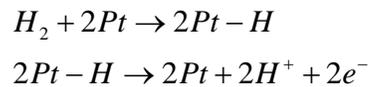


Figura 3.5: Energía de activación E_a en función del uso de catalizadores

3.3.2 Catalizadores en las pilas PEM. Adsorción del hidrógeno

El catalizador que mejor trabaja en ambos electrodos de las pilas PEM es el platino, un material costoso y que encarece estos dispositivos. Una vez que el combustible (hidrógeno), atraviesa la capa de difusión de la pila y llega al ánodo, este se encuentra con una capa basada en platino, el cual cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrógeno enlazados con dos átomos de platino. En este momento, cada átomo de hidrógeno libera un electrón para formar un ion hidrógeno H^+ , de acuerdo con las siguientes reacciones:



Este proceso de entrada en contacto del hidrógeno con el platino recibe el nombre de adsorción, y está representado de forma esquemática en la Figura 3.6.

Una vez dissociado el hidrógeno, los electrones son conducidos a través de un circuito externo para alimentar una carga, mientras que los iones de hidrógeno atraviesan la membrana polimérica de Nafion hasta llegar al cátodo, donde reaccionan con los electrones del circuito externo y el oxígeno para generar vapor de agua.

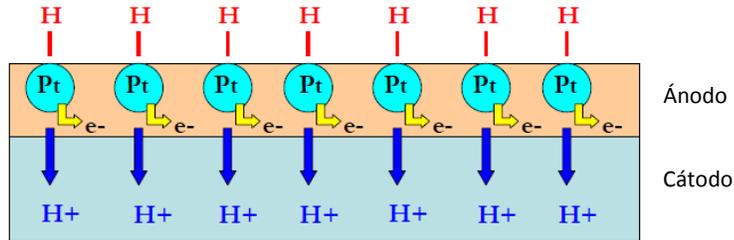


Figura 3.6: Esquema del proceso de adsorción del hidrógeno sobre el catalizador.

Se sabe que los metales de transición, tales como el paladio, el titanio y el platino son capaces de adsorber ciertas cantidades de iones ligeros que inciden sobre su superficie. El número de iones que puede penetrar es una función tanto de la estructura interna del metal como de sus condiciones superficiales.

3.3.3 Contaminantes para las pilas PEM

Las pilas PEM de pequeña potencia reciben el hidrógeno de un tanque a presión, pero el método más efectivo y económico para obtenerlo es el reformado (refinado) de combustibles fósiles, tales como el gas natural. De los procesos de reformado se obtiene hidrógeno y monóxido de carbono (CO); la concentración de este gas a la salida de un sistema de reformado es del 1%, lo cual resulta excesivo si se sabe que con solo mil veces menos cantidad (10 ppm), se produce una disminución notable en el rendimiento de las pilas de combustible. Este comportamiento se debe a que las moléculas de CO tienen afinidad por el platino, ocupando los huecos de la estructura metálica que en otro caso ocuparía el hidrógeno [9].

Existen métodos para intentar disminuir el envenenamiento del catalizador en la medida de lo posible, tales como la inyección de oxígeno del aire al flujo de combustible, de forma que reaccione con el CO y limpie los sitios catalíticos, pero también se consumirá hidrógeno del combustible. También se pueden utilizar catalizadores de platino/rutenio, los cuales son capaces de tolerar concentraciones de CO de hasta 200 ppm

Otros posibles contaminantes son el azufre (que se encuentra en el gas natural del reformado), el CO₂, así como amoníaco, metales alcalinos, partículas e hidrocarburos. Todo esto conlleva ciertos requisitos de mantenimiento y filtrado de los flujos de hidrógeno y oxígeno, ya que los contaminantes pueden provocar el mal funcionamiento de la pila de combustible.

3.3.4 Superficie de contacto

Lo principal del catalizador es su superficie, no su espesor, ni su peso, por lo que lo ideal sería que se tratara de una lámina delgada para reducir el peso y el costo de la pila. El área de cada celda determina la corriente máxima extraíble, de modo que una mayor superficie de electrodo en contacto con los gases reactantes facilitara la reacción e incrementara su velocidad [12].

El método más efectivo para optimizar el uso de los catalizadores es el de distribuir las partículas del catalizador directamente sobre las partículas de polvo de carbono finamente dividido que constituyen el soporte de los electrodos. El polvo de carbono más ampliamente utilizado es el Vulcan (XC-72), y el platino es dispersado de tal forma que se puede obtener una elevada superficie específica que entra en contacto en el gas reaccionante.

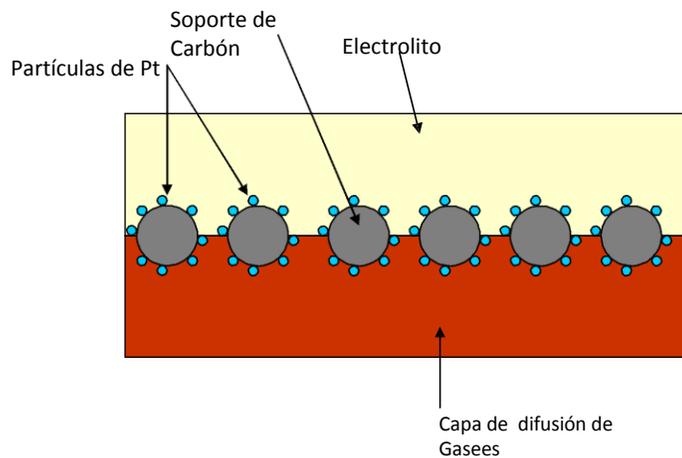


Figura 3.7: Estructura idealizada de Pt soportado sobre partículas de carbono.

La pila desarrollada en los años 60 para el proyecto Géminis usaba 4 mg de Pt por cm² de área de membrana. La actual tecnología varía en función de los fabricantes, pero la cantidad total de platino ha descendido desde los originales 4 mg de Pt por cm², hasta menos de 0.5 mg por cm² de superficie, lo cual mejora en el funcionamiento de las pilas. Medido en amperios, la corriente producida ha pasado desde los 0.5 mg por cm² de Pt hasta los actuales 15 A por mg de Pt.

Los críticos de las Pilas de Combustible afirman escépticos que su implantación en torno a una economía del hidrógeno es inviable, ya que no habría platino suficiente en la Tierra para tal propósito. Y sin embargo, informes de la Asociación Internacional del Platino y del Ministerio de Transportes británico aseguran que existen reservas suficientes [27].

3.4 Ensamblaje membrana polimérica-electrodos. Placas de difusión

Resulta habitual denominar Membrana Electrode Assembly al conjunto formado por el ensamblaje Ánodo/Electrolito/Cátodo, más conocido como MEA (Ensamblaje de membrana Electrodo). La fabricación de los conjuntos MEA ha evolucionado mucho desde los programas de la NASA de los años 60, pero se sigue denominando a estos ensamblajes como MEA3, que incluyen dos electrodos y membrana electrolítica; o MEA5, que incluyen los dos electrodos, membrana electrolítica y placas de difusión de gases (Ver Figura 3.8)

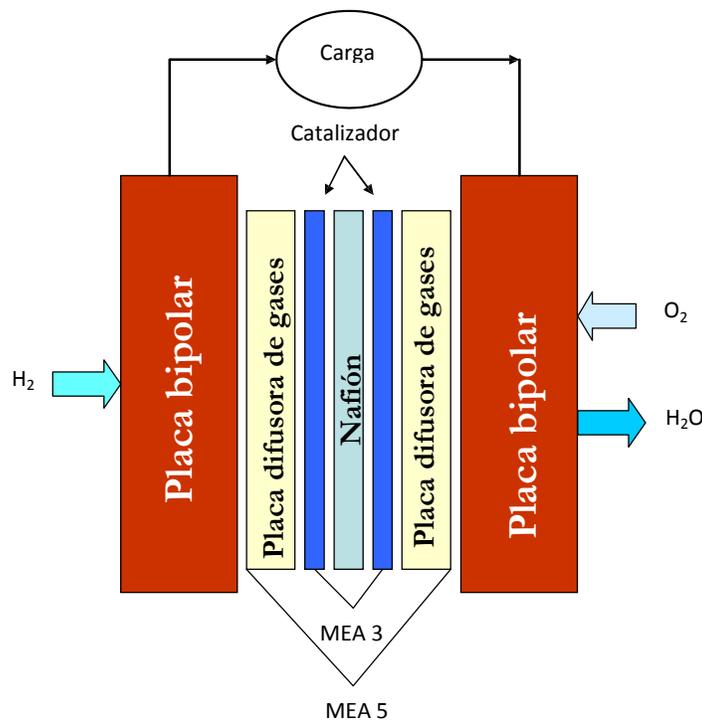


Figura 3.8: Arquitectura de una célula PEM

El modo de construir un conjunto MEA depende del fabricante, pero se puede decir que una de las formas de fabricación más estandarizada se lleva a cabo en Los Álamos National Laboratory. Las Capas de Difusión de Gases, llamadas en inglés “Backing Layers”, están situadas una junto al ánodo y otra junto al cátodo.

Habitualmente se fabrican en un material poroso de tela de grafito con espesor determinado, de modo que sean capaces de conducir los electrones en su desplazamiento a través del circuito externo. La Figura 3.9 representa la estructura porosa de estas capas y como se sitúan en el esquema general de la pila.

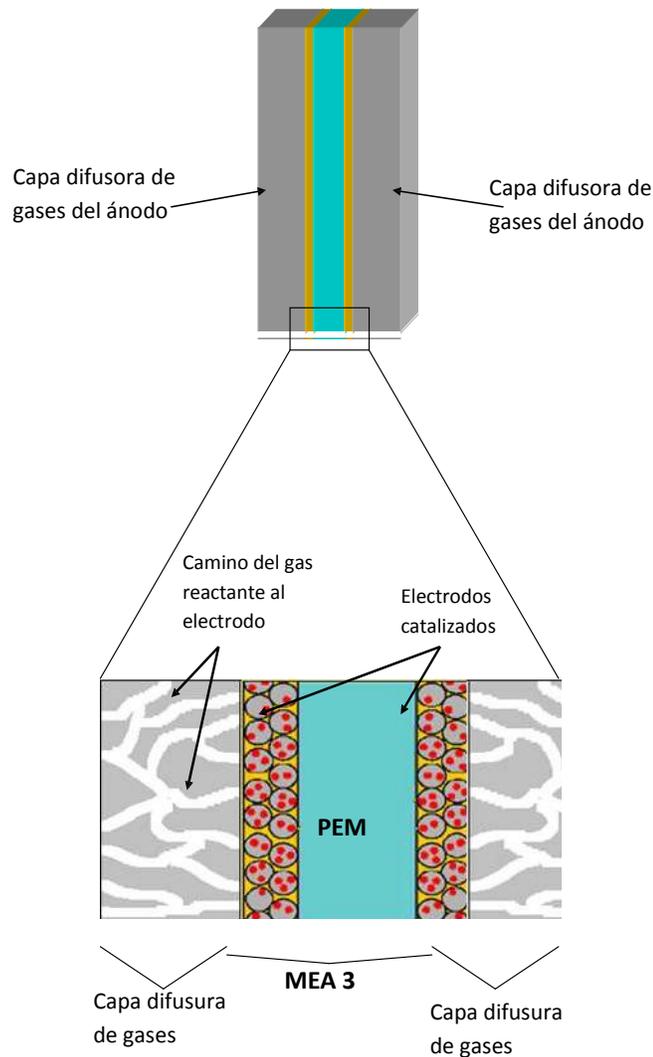


Figura 3.9: Esquema de las Capas de Difusión de Gases. Los gases reactantes penetran en el apilamiento y se distribuyen uniformemente por la mayor parte de la superficie de los electrodos catalizados.

Las capas de difusión de gases son fundamentales para el funcionamiento de las pilas de combustible, cumplen básicamente cuatro funciones:

- Facilitar la difusión del gas hasta los electrodos.
- Soportar mecánicamente el conjunto MEA3.
- Ofrecer un camino de salida del ánodo y entrada al cátodo a los electrones.
- Extraer el agua producto de la reducción en el cátodo.

Estas capas de difusión están situadas entre las placas, y los electrodos catalizados, de manera que su naturaleza porosa asegure una difusión efectiva de cada gas reactivo en el catalizador.

Las capas de difusión también contribuyen en la gestión del agua de la pila. Esto debido a que tanto un déficit como un exceso de agua pueden hacer que el dispositivo deje de funcionar. De la elección de un buen material depende que la cantidad de agua de la PEM sea la adecuada para lograr que la membrana se mantenga hidratada, permitiendo también que el agua líquida producida en el cátodo sea expulsada de la celda sin llegar a inundarla.

Las capas de difusión están a menudo impermeabilizadas con Teflón para intentar asegurar que la mayoría de los poros del carbono del que están hechas las Capas de Difusión no se inundan de agua, lo que impediría una correcta velocidad de reacción de los gases.

3.5 Placas bipolares

Prensados contra cada una de las dos capas de difusión de gases - también llamadas capas de apoyo o soporte se encuentra otro componente de la celda elemental de un pila de combustible PEM.

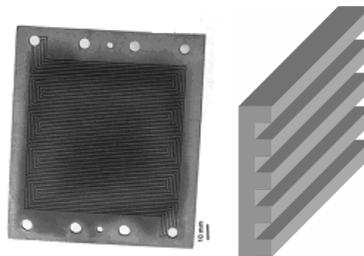


Figura 3.10: Estructura básica de una placa bipolar (izda.), y ejemplo real de placa de material compuesto carbono-carbono (dcha.), fabricada por el Oak Ridge Nacional Laboratory (U.S. Department of Energy)

Las placas bipolares son los componentes situados en los extremos de una célula y están fabricadas de un material ligero, fuerte, conductor e impermeable al gas. Entre los materiales más comunes se encuentra el grafito y algunos metales, pero a todos ellos se une la dificultad de evitar las fugas de hidrógeno, ya que se trata de un gas volátil. Las labores de mecanizado suelen ser muy delicadas y complejas, sobre todo con el empleo del grafito y el uso de algunos aceros implica riesgos de corrosión y fragilidad.

Básicamente, las placas bipolares desempeñan dos funciones:

- Proporcionar un canal de flujo al gas reactante.
- Servir de colectores de corriente.

La cara de la placa bipolar situada junto a la capa de difusión de gas está dotada de unos canales situados sobre su superficie (Figura 3.10 izda.). Estos canales transportan el gas reactante a lo largo y ancho de toda la superficie de la capa difusora correspondiente (Figura 3.11).

Tanto el diseño de estos canales “estampados”, como su ancho y profundidad tienen un efecto muy importante en la distribución uniforme de los gases sobre la superficie catalizada del MEA, así como en el suministro y evacuación del agua en todo el dispositivo.

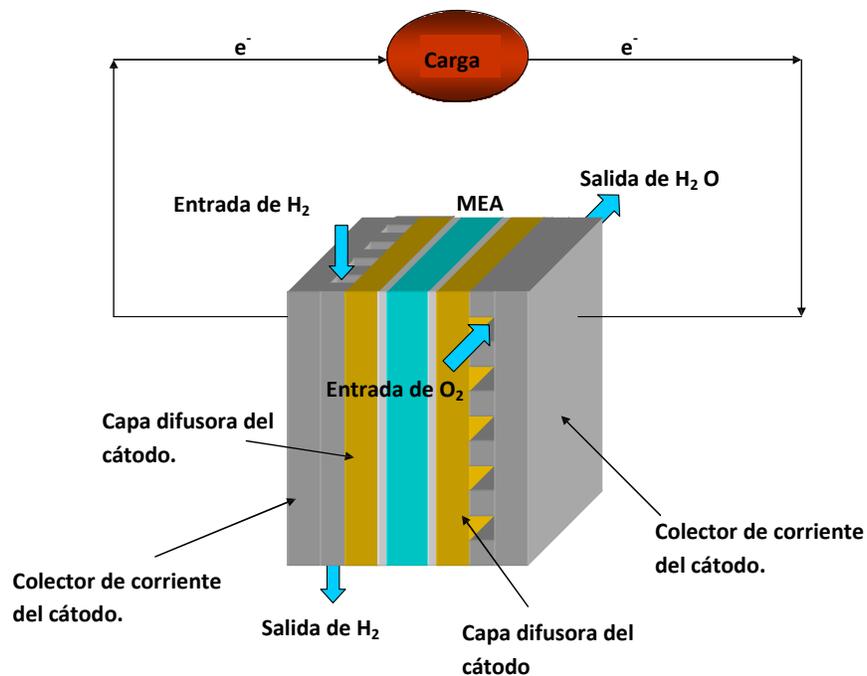


Figura 3.11: Esquema de una celda elemental completa.

Los electrones producidos en la etapa de oxidación del hidrógeno deben ser conducidos a través del ánodo, la capa de difusión de gases y la placa bipolar, desplazarse a lo largo del circuito externo y reentrar de nuevo en la célula a través de la placa bipolar del cátodo.

4. PRINCIPIOS BÁSICOS TERMODINÁMICOS

4.1 Aspectos termodinámicos

La termodinámica es el estudio de la transformación de energía de un estado a otro, trata de las relaciones energéticas en las que intervienen el calor, la energía mecánica y otros aspectos de la energía y de la transferencia de la misma. Los conceptos que se presentan en este capítulo son importantes para entender y predecir el desempeño de celdas de combustible ya que estas transforman la energía química en energía eléctrica.

Generalmente los principios de la termodinámica se establecen tomando como referencia un sistema definido, con una determinada cantidad de materia. Un sistema termodinámico es aquel que puede interactuar con su entorno por lo menos de dos formas, una de las cuales puede ser transferencia de calor.

La termodinámica se basa en problemas prácticos, como una máquina de vapor o una turbina que aprovecha el calor de la combustión de un combustible para realizar trabajo mecánico que haga funcionar un generador eléctrico que impulse un vehículo, o que realice otra función útil.

La Termodinámica se desarrolla a partir de cuatro Principios o Leyes:

- Principio Cero: permite definir la temperatura como una propiedad.
- Primer Principio: define el concepto de energía como magnitud conservativa.
- Segundo Principio: define la entropía como magnitud no conservativa, una medida de la dirección de los procesos.
- Tercer Principio: postula algunas propiedades en el cero absoluto de temperatura.

Para el caso de las celdas de combustible PEM esta transforma la energía contenida en el interior de un combustible directamente en electricidad. La energía intrínseca total de un combustible (o de cualquier otra sustancia), se puede cuantificar mediante una propiedad conocida con el nombre de Energía Interna (U). Dicha energía esta asociada a los movimientos e interacciones de las partículas de un compuesto, a escala molecular. Para una PEM, solo una porción de la energía interna contenida en el hidrógeno puede ser convertida en electricidad. Los límites sobre estas conversiones de energía, quedan establecidos por la Primera y la Segunda Ley de la Termodinámica.

4.2 Potencial de la celda de combustible.

El logro más importante de la Pila de Combustible es el hecho de extraer la energía contenida en un combustible, y transformarla directamente en electricidad. Al mismo tiempo, sería lógico hacer preguntas referentes a la cantidad máxima de energía que se puede extraer de un combustible. Para un proceso a presión constante, esta cantidad de energía va a depender de la entalpia de reacción del combustible utilizado. Si dicha entalpia se expresa en función de la Energía Interna, se obtiene la siguiente ecuación:

$$dH = TdS = dU + dW \quad [4-6]$$

De acuerdo con esta expresión, se puede deducir que el calor desarrollado en una reacción se debe a cambios en la energía interna del sistema, la cual se produce por cambios y reconfiguraciones de los distintos enlaces químicos que lo componen.

La reacción global de formación del agua es la misma que la reacción de combustión del hidrógeno y como tal se trata de una reacción fuertemente exotérmica, lo cual quiere decir que se libera energía en el proceso. Como resultado, el agua contiene menor cantidad de energía interna que el hidrógeno y el oxígeno por separado [3].



El calor o entalpia de una reacción química es la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactantes. De manera que si el calor de formación del agua es -286 kJ/mol, a 25°C, y los del hidrógeno y oxígeno son por definición, iguales a 0, tenemos la siguiente expresión para la formación del agua:

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} = -286kJ/mol - 0 - 0 = -286kJ/mol \quad [4-8]$$

El signo negativo en el resultado de esta expresión, por convenio, significa que la reacción libera energía.

La porción de energía contenida en un combustible que se puede transformar en electricidad, viene determinada por la ecuación de la Energía Libre e Gibbs [13]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [4-9]$$

En otras palabras, se puede decir que en los procesos de conversión de energía, siempre existen ciertas pérdidas irreversibles debido a la entropía ΔS . Además de determinar la cantidad de trabajo útil que se puede extraer en una reacción, la Energía Libre de Gibbs permite también determinar la espontaneidad de dicho proceso. Obviamente, si ΔG es cero, no se puede extraer trabajo; si esta variación de energía se hace positiva, se debe invertir energía en el proceso y si es negativo, se puede hablar de una reacción energéticamente favorable.

Sin embargo, muchas reacciones que se consideran espontáneas no se producen inmediatamente debido a ciertas barreras energéticas que hay que superar. Por este motivo, la cantidad de electricidad que se puede obtener de una Pila de Combustible está limitada por ciertos fenómenos, que reciben el nombre de Polarizaciones.

Del mismo modo la ecuación de la entalpía representa la diferencia entre los calores de formación de reactivos y productos, en la combustión del hidrógeno, [S representa la diferencia de entropía entre los productos y los reactivos:

$$\Delta S = (S_f)_{H_2O} - (S_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{O_2} \quad [4-10]$$

En la Tabla 4.1 se muestran los valores que toman la entalpía y la entropía de los productos y reactivos que intervienen en una Pila PEM [4]

Sustancia	Hf(kJ/mol)	Sf(kJ/mol)
Hidrógeno H ₂	0	0.13066
Oxígeno O ₂	0	0.20517
Agua líquida H ₂ O	-286.02	0.06996
Agua vapor H ₂ O	-241.98	0.18884

Tabla 4.1: Tabla resumen de las propiedades termodinámicas del agua, hidrógeno y oxígeno [4]

A partir de la ecuación de la Energía Libre de Gibbs, se puede deducir la cantidad de energía con la que se puede contar para obtener electricidad de un generador electroquímico de potencia:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &= (H_{H_2O} - (H_{H_2} + 1/2H_{O_2})) - T(S_{H_2O} - (S_{H_2} + 1/2S_{O_2})) \\ \Delta G &= (-286.02 \text{ kJ/mol} - (0 - 0)) - 298.15(0.06996 - (0.13066 + 1/2 * 0.20517)) \\ \Delta G &= -237.34 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad [4-11]$$

Por lo tanto, de los 286.02 kJ/mol de energía disponible, y a 25 °C, solo 237.34 kJ/mol se pueden aprovechar para obtener electricidad, mientras que los restantes 48.68 kJ/mol se transforman en calor. [28]

En general, el trabajo eléctrico puede definirse como el producto de la carga por el potencial:

$$W_{el} = qE \quad [4-12]$$

Dónde:

- W_{el} es el trabajo eléctrico (J/mol).
- q es la carga eléctrica (C/mol).
- E es el potencial eléctrico (V).

Para una pila PEM, la cantidad total de carga eléctrica transferida por mol de hidrógeno consumido, viene determinada por la siguiente relación:

$$q = nN_{avg}q_{el} \quad [4-13]$$

Dónde:

- n representa el número de electrones por cada molécula de hidrógeno.
- N_{avg} es el número de Avogadro. (6.023×10^{23} moléculas/mol).
- q_{el} es la carga de un electrón (1.602×10^{-19} C/electrón).

Cuando se estudian las pilas de combustible, o cualquier dispositivo que implique un proceso electroquímico, es frecuente encontrar la expresión nF . Dicha expresión hace de puente entre todo aquello relacionado con la termodinámica y la electricidad[12].

De hecho la expresión nF representa uno de los aspectos fundamentales de la electroquímica, esto es la cantidad de electrones transferidos en forma de corriente eléctrica que circula entre las especies químicas reaccionantes. En toda reacción electroquímica existe una relación entre la cantidad de las especies químicas que reaccionan, y los electrones que se transfieren. De este modo, en una pila PEM se transfieren dos e^- por cada mol de hidrógeno que reacciona, de tal manera que $n=2$ para la ecuación de la carga eléctrica transferida. Para transformar esta cantidad molar en carga eléctrica, se debe multiplicar “ n ” por el número de Avogadro N_{avg} :

$$q = nN_{avg}q_{el} = nF \quad [4-14]$$

El término “ F ” se conoce como Constante de Faraday, que toma el valor $F=96485 \text{ C/mol}$. El hecho de que la constante de Faraday sea un número tan grande, supone que se puede obtener una cantidad relativamente elevada de electricidad a partir de una pequeña reacción química, lo que convierte a las PEMFC en dispositivos tecnológicamente factibles. Por lo tanto, la expresión del trabajo eléctrico queda como sigue:

$$W_{el} = nFE \quad [4-15]$$

Si el sistema es reversible, es decir no hay pérdidas entonces el trabajo será igual al cambio de la Energía Libre de Gibbs liberado en la reacción:

$$W_{el} = -\Delta G \quad [4-16]$$

El potencial eléctrico de una pila de combustible es:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.04 \text{ kJ} / \text{mol}}{2 * 96485 \text{ C} / \text{mol}} = 1.229 \text{ V} \quad [4-17]$$

4.3 Efectos de la presión, concentración y temperatura

Los cambios en la Energía Libre de Gibbs están afectados por la temperatura. Del mismo modo estos cambios se ven afectados por variaciones de presión y concentración de los reactantes. Si se observa la ecuación del potencial de una pila de combustible, se puede deducir que un aumento de la temperatura resulta en una disminución de la tensión del dispositivo:

$$E = - \left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T \Delta S}{nF} \right) \quad [4-18]$$

Por otra parte, tanto la entalpia como la entropía están en función de la temperatura y en esta dependencia interviene un término denominado Calor Especifico (cp), que es diferente para cada temperatura. Sin embargo, para temperaturas en torno a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, los cambios en cp , ΔH y ΔS son insignificantes. Por lo tanto, para el rango de temperaturas en los que trabajan las pilas PEM, estas variaciones se pueden despreciar[4].

Cuando se trabaja en condiciones distintas de la estándar, existe una ecuación que permite calcular el potencial teórico E_t para una reacción electroquímica. Dicha expresión recibe el nombre de Ecuación de Nernst:

$$E_t = E - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right] \quad [4-19]$$

Dónde:

- E es el potencial máximo de la pila (V).
- “ a ” representa la actividad de cada una de las especies que intervienen en la reacción

Para el caso de los gases ideales, la actividad “ a ” se puede expresar como una relación entre la presión parcial de cada elemento, y la presión atmosférica de referencia (0.1 MPa). Es decir, se puede expresar la Ecuación de Nernst en función de las presiones parciales de cada uno de los gases que intervienen en la reacción electroquímica de la pila de combustible:

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0} \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0} \quad [4-20]$$

$$E_t = E + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \cdot \left[\frac{P_{O_2}}{P^0} \right]^{1/2}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}} \right] \quad [4-21]$$

$$E_t = E + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right] \quad [4-22]$$

En una mezcla de gases, la presión total del sistema es igual a la suma de las presiones parciales de dicha mezcla. Si se tiene aire atmosférico a una presión de 0.1 MPa, las presiones parciales de los distintos gases que lo componen son las siguientes [12].

Gas	Presión Parcial (MPa)
Nitrógeno	0.07809
Oxígeno	0.02095
Argón	0.00093
Otros(incluido CO ₂)	0.00003
Total	0.10000

Tabla 4.2: Tabla de las presiones parciales del aire a una presión de 0.1 MPa.

Es importante el hecho de que todas las ecuaciones vistas en este capítulo, son válidas solo para productos y reactantes en forma gaseosa. Si se produce agua líquida a la salida, ocurre que $P_{H_2O}=1$. De acuerdo con la ecuación anterior, un aumento de la presión de los elementos que intervienen en la reacción aumentara el potencial de la pila. Además, si se utiliza aire atmosférico en vez de oxígeno puro en el cátodo, la presión parcial será proporcional a su concentración y el potencial de la pila se hará menor. Ver tabla.4.2

Sin embargo, si se desprecian las variaciones de entalpia y entropía anteriormente descritas, el error cometido por debajo de 100 °C es mínimo. De este modo, la ecuación del potencial de una pila PEM toma la siguiente forma[4]:

$$E_{t,P} = 1.482 - 0.000845.T + 0.0000431.\ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \quad [4-23]$$

4.4 Eficiencia de la celda de combustible y la limitación del ciclo de Carnot.

4.4.1 Concepto de Irreversibilidad

Básicamente y en términos generales, se puede decir que un proceso es reversible cuando puede moverse entre dos puntos bien diferenciados sin aporte extra de energía. Como es de esperar, el mismo proceso sería irreversible si para moverse entre dos puntos, se necesita aplicar energía en cualquiera de sus formas.

Sin embargo, la mejor manera de entender la irreversibilidad es con un ejemplo: Si se tiene una bola de masa “m” en la posición “1”, esta, al estar inmóvil, no tiene energía cinética. Sin embargo tiene energía potencial. Dicha energía potencial depende de la gravedad en ese punto, de la masa de la bola y de la altura “h” a la que se encuentre.

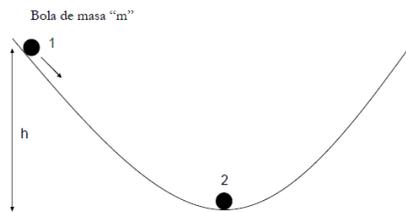


Figura 4.1: Esquema explicativo del concepto de Reversibilidad.

Cuando la bola se desliza hasta el punto “2”, la energía potencial se hace cero, pero la energía cinética en ese punto es máxima. Esta cantidad va a depender de la masa de la bola y de la velocidad alcanzada en ese punto e igual a la energía potencial en el punto “1”. Por lo tanto, la bola podría moverse entre los puntos “1” y “2” sin aporte extra de energía. Esto

es, cuando la bola vuelva a su posición inicial en el punto “1”, recuperara completamente su energía potencial.

Estamos ante un proceso Reversible.

Esto sería válido si no existieran fuerzas de rozamiento que hacen que la energía potencial del punto “1”, sea ligeramente mayor que la energía cinética en el punto “2”.

De manera que, en la vida real, parte de la energía potencial contenida en la bola en el punto “1” va a transformarse en calor debido a la fricción, el viento y el rozamiento en general. Por lo tanto, si se desea devolver la bola exactamente a su posición inicial, es necesario aplicar energía por un valor igual al calor desprendido en su desplazamiento desde el punto “1” al punto “2”.

Estamos ante un proceso Irreversible.

Como reseña es conveniente decir que el término “Perdidas” no es un término demasiado preciso ya que la energía, como tal, no se pierde, sino que se transforma en calor.

4.4.2 El Ciclo de Carnot

Nicolás Leonard Sadi Carnot fue un ingeniero francés que en 1828, publicó un libro titulado “Reflexiones sobre la fuerza motriz del calor y sobre las máquinas capaces de desarrollar esta fuerza”.

En este libro afirmaba que para poder explicar el principio de obtención del movimiento a partir de calor en toda su extensión, es necesario estudiarlo independientemente de cualquier tipo de agente, y usar razonamientos aplicables a cualquier máquina térmica existente.

En cualquier caso, lo que Sadi Carnot se preguntaba es el modo en que se produce trabajo en las máquinas térmicas, y cuáles eran las magnitudes en ese proceso. Ante todo, era necesario comprender y demostrar que un cuerpo caliente, por sí solo, es incapaz de producir trabajo. Por lo tanto, para que una máquina térmica pueda generar trabajo, es necesario que disponga de un cuerpo caliente (calentador), y de otro frío (refrigerador).

En una máquina térmica (como por ejemplo, una máquina de vapor), debe existir un cuerpo de trabajo que conduzca el calor “por su camino” para transformarlo en trabajo. Es aquí donde entra el concepto de irreversibilidad. En una máquina corriente de vapor, el

calentador es la caldera, en la cual el agua se transforma en vapor, y el refrigerador es el condensador, donde el vapor, después de haber realizado un trabajo mecánico, se condensa y se transforma nuevamente en agua líquida. Por lo tanto, si se desea que continúe el ciclo de producción de trabajo, es necesario volver a calentar el vapor y condensarlo de nuevo, lo cual implica que el proceso es del todo irreversible.

Carnot explica que la producción de trabajo se debía al flujo de ese “cuerpo de trabajo” mencionado antes, algo que no acababa de entender y a lo que denominó “Calórico”. Según esta teoría, el calórico (Energía) se conserva en todo momento.

Lo que viene a decir el Ciclo de Carnot es que una máquina térmica, para producir trabajo, tiene que trabajar entre un foco caliente y otro frío, de manera que la eficiencia de Carnot es la máxima eficiencia que se puede obtener de un motor cuando este opera entre dos temperaturas distintas. Según esto, el calor entrante en la máquina térmica es menor que el trabajo obtenido de ella:

$$W_{out} < Q_{in} \quad [4-24]$$

El rendimiento del Ciclo de Carnot para una máquina térmica viene dado por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad [4-25]$$

Los motores que se mueven gracias a los combustibles fósiles, ya sean los motores de automóviles, las turbinas de los aviones o las turbinas de las centrales eléctricas, están influenciadas por las limitaciones de rendimiento del Ciclo de Carnot.

Sin embargo este no es el caso de las pilas de combustible PEM. Ya que transforman la energía contenida en un combustible directamente en electricidad, sin necesidad de pasar por ningún proceso intermedio. Por este motivo, una pila que opera a baja temperatura (unos 60°C), y suponiendo una temperatura ambiente de 25°C, deberá tener un rendimiento considerablemente superior al de una máquina térmica que opere en las mismas condiciones de temperatura[4].

4.4.3 Poder calorífico de los combustibles. Eficiencia.

Para convertir agua líquida en vapor es necesario aplicar calor; la cantidad de calor necesaria para ello se denomina Calor Latente de Vaporización. Por este motivo los

cálculos de entalpia en las pilas de combustible de hidrógeno y oxígeno difieren bastante, dependiendo de si el agua generada como producto está en fase líquida o en fase gaseosa.

Cuando el agua está en fase líquida, el valor de entalpia es $[H=-286\text{kJ/mol}]$, mientras que si está en fase gaseosa $[H=-241\text{kJ/mol}]$. La diferencia entre estos dos números dice que se puede recuperar más calor del agua obtenida si esta se puede condensar hasta llegar a la fase líquida.

Por lo tanto, debido a que el hecho de condensar el vapor de agua significa mayor cantidad de calor recuperado, el valor de entalpia para el agua líquida recibe también el nombre de Poder Calorífico Superior, o HHV (de sus siglas en inglés Higher Heating Value). Del mismo modo, la entalpia del vapor de agua se denomina Poder Calorífico Inferior, o LHV (de sus siglas en inglés Lower Heating Value) [25].

El punto es cuál de estos dos valores debería usarse en el cálculo de la eficiencia de las pilas de combustible? La respuesta es que los cálculos más reales se obtienen utilizando el Poder Calorífico Superior o HHV. Este término es más adecuado que el LHV porque incluye todo el calor que en teoría se puede recuperar de la combustión del hidrógeno. Es decir, si toda la energía basada en el Poder Calorífico Superior pudiera ser convertida íntegramente en energía eléctrica, se podría obtener un potencial de celda de 1.482 V, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \left(h_{H_2O(l)} - (h_{H_2} + -h_{O_2}) \right) \\ \Delta H &= \left(-286002 \frac{J}{mol(H_2O)} - (0 + 0.5 * 0) \right) = -286002 J / mol \\ E_r &= \left| \frac{\Delta G}{nF} \right| = \frac{286002 \frac{J}{mol}}{\left(\frac{2 mol(e^-)}{mol(fuel)} \cdot 96487 \frac{C}{mol(e^-)} \right)} = 1.4852 \frac{J}{C} = 1.482V \end{aligned} \quad [4-26]$$

El potencial máximo teórico de una pila de combustible está afectado por el termino *TDS*, y su valor es $E=1.229\text{V}$, que es la tensión máxima que se podría obtener de una celda si la energía libre de Gibbs se transformara íntegramente en electricidad. La eficiencia de una pila de combustible PEM ideal está basada en la entalpia de formación de agua líquida a la salida, y se obtiene mediante la relación [4-27] la cual utilizando los valores de tensión deducidos, concluye que la máxima eficiencia de una pila de combustible PEM es del 83%.

La eficiencia de un dispositivo de conversión de energía se define como la relación entre la energía útil de salida y entrada de energía. En el caso de una PEM, la producción de energía útil es la energía eléctrica producida, y de la entrada de energía que es la entalpía

del hidrógeno. Si toda la energía libre de Gibbs se puede convertir en energía, la eficiencia de una célula de combustible es:

$$\eta_{cell} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.482} = 0.83 \quad [4-27]$$

En todos estos cálculos de eficiencia es importante reseñar que el valor ΔG varía en función de la temperatura a la que opera el dispositivo. Así por ejemplo, para una pila hidrógeno/oxígeno que opera por encima de los 100°C, los valores de entalpía y de entropía que deben tomarse para los cálculos de Energía Libre de Gibbs serán los del agua en estado de vapor. Por debajo de los 100°C, dichos valores corresponderán a los del agua en fase líquida[4].

5. ELECTROQUÍMICA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

5.1 Introducción

Este capítulo cubre la electroquímica básica necesaria con el fin de predecir la cinética del electrodo, sobretensión de activación, las corrientes y potenciales en una celda de combustible. En el capítulo anterior se tiene que el valor teórico de una pila de combustible, a circuito abierto, viene determinado por la siguiente ecuación:

$$E = \Delta G / 2F \quad [5-1]$$

Por lo tanto una pila PEM operando por debajo de 100 °C funciona a una tensión de 1.2 V aproximadamente. Sin embargo, cuando se construye y se pone en funcionamiento el dispositivo, se observa que la tensión obtenida es menor que esta, incluso a veces considerablemente menor. La figura 5.1, muestra el comportamiento de una pila PEM operando a 40°C a presión atmosférica. Este tipo de gráficas reciben el nombre de Curvas de Polarización, y aunque todas siguen un mismo patrón, son diferentes para cada pila.

Los puntos clave que describen este comportamiento son los siguientes:

1. A circuito abierto, la tensión es menor que la esperada teóricamente.
2. Se produce una rápida caída de tensión al comienzo de su funcionamiento.
3. Una vez estabilizada, la tensión va cayendo lentamente y de forma lineal.
4. Cuando se demanda gran cantidad de corriente, la tensión cae abruptamente.

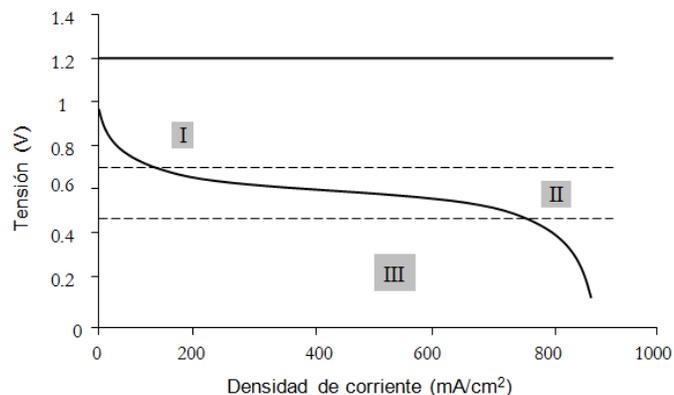


Figura 5.1: Curva de Polarización de una pila de combustible de PEM

La curva de polarización tiene tres regiones bien diferenciadas directamente relacionadas con los puntos anteriores:

Región I: La tensión a circuito abierto es menor que la ideal, y se produce además una caída de la tensión en cuanto empieza a suministrarse corriente. Este comportamiento es típico de las pilas de baja temperatura PEM. Tal y como se explicará a continuación, los aspectos que determinan la forma de esta región son las pérdidas por activación y un fenómeno denominado Crossover, “Pérdidas por efecto Crossover”.

Región II: La caída de tensión se puede considerar lineal, lo que sugiere que predominan las pérdidas resistivas u óhmicas.

Región III: Aquí se observa cómo se produce un nuevo descenso brusco de la tensión, debido fundamentalmente a pérdidas por el transporte de masas.

Por lo tanto, queda claro que en condiciones reales intervienen factores que no se han tenido en cuenta en el análisis inicial, y que influyen de manera notable en la tensión de salida de las pilas de combustible. Estos factores son básicamente pérdidas que suelen denominarse polarizaciones o sobretensiones, y son fundamentalmente tres:

Polarización de Activación (η_{act})

Polarización Óhmica o resistiva (η_{ohm})

Polarización de Concentración o Transporte de Masa (η_{con}).

5.2 Cinética electroquímica

Toda reacción electroquímica implica transferencia de carga (e^-), entre un electrodo y una especie química, este es el fenómeno que diferencia las reacciones electroquímicas de las reacciones químicas ordinarias, ya que en estas últimas se produce transferencia de carga directamente entre dos especies químicas, sin liberación de electrones.

La propia existencia de electrones libres en la transferencia de carga, implica que los procesos electroquímicos sean necesariamente heterogéneos. Así por ejemplo, la disociación del hidrógeno solo puede producirse entre un electrodo el cátodo y un electrolito, y se expresa mediante la siguiente ecuación:



Es decir el gas hidrógeno y los protones no pueden existir como tales dentro del propio electrodo, así como los electrones libres no pueden existir dentro del electrolito. Sin embargo, la reacción entre el gas hidrógeno, protones y electrones, puede llevarse a cabo en la zona donde intersectan electrodo y electrolito, es decir en la interface.

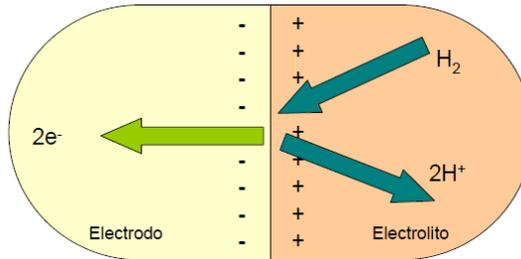


Figura 5.2: Esquema que muestra la heterogeneidad de las reacciones electroquímicas. La reacción solo puede tener lugar en la interface situada entre el electrolito y el electrodo.

Debido a que los electrones se generan o se consumen dentro de una reacción electroquímica, la corriente que se genera viene a ser una medida directa de la velocidad a la que se produce dicha reacción. Está determinada además, por una barrera energética que la carga debe superar en su movimiento entre el electrodo y el electrolito.

La corriente se mide en Amperios; y el Amperio se define como un Culombio por segundo. De acuerdo con la Ley de Faraday [3].

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad [5-3]$$

Dónde:

- Q es la carga del electrón (C).
- t es la unidad de tiempo (s).

Si la reacción electroquímica implica la transferencia de “ n ” electrones por unidad de tiempo, entonces se verifica la siguiente ecuación:

$$i = nF \frac{dN}{dt} \quad [5-4]$$

Dónde:

- $\frac{dN}{dt}$ es la velocidad de la reacción electroquímica (mol/s).
- F es la constante de Faraday (96400 C/mol), necesaria para transformar un mol de electrones en una carga, en Culombios.

Integrando la ecuación de la corriente, se obtiene otra relación que establece que la cantidad de electricidad producida, medida en función de una carga Q en culombios y es proporcional al número de moles de material procesado en la reacción correspondiente.

$$\int_0^t i dt = Q = nFN \quad [5-5]$$

Por otra parte y debido a que los procesos electroquímicos se producen en la superficie de un electrodo, se utilizan densidades de corriente en lugar de simples corrientes en el estudio de las pilas de combustible. De este modo, la expresión de la corriente quedaría del siguiente modo:

$$i = nFj \quad [5-6]$$

Dónde:

- nF es la carga eléctrica transferida (C/mol).
- j es el flujo de reactante por unidad de área (mol/s.cm²).

Se podría pensar en la posibilidad de medir la corriente de una pila de combustible mediante un amperímetro externo a ella y de este modo, deducir la velocidad a la que se consumen los distintos reactivos. Sin embargo, lo que en realidad se estaría midiendo no es otra cosa que la corriente neta, es decir, la diferencia entre las corrientes inversa y directa del electrodo[3][4].

Para entender el significado de estos dos últimos términos, hay que centrarse en los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar en la pila PEM. Si se considera la reacción que tiene lugar en el cátodo de una pila PEM, se puede observar lo siguiente:



Con una densidad de corriente cero, se podría pensar que no se está produciendo ningún tipo de actividad en el electrodo. Esto no es del todo cierto, ya que la reacción si se está produciendo. Lo que ocurre es que la reacción inversa a la mostrada también se está llevando a cabo al mismo tiempo y a la misma velocidad, pero en sentido inverso. Por lo tanto, existe un equilibrio que se expresa del siguiente modo:



De esta manera existe un continuo ir y venir de los electrones desde y hasta el electrodo. Esta densidad neta de corriente i se denomina también Corriente de Intercambio.

El consumo de las especies reactantes es proporcional a su concentración en la superficie del electrodo. Así para la reacción catódica se obtiene que el flujo directo es:

$$J_f = K_f C_{O_x} \quad [5-9]$$

Dónde:

- K_f es el coeficiente de reacción directa (reducción).
- C_{ox} es la concentración superficial de las especies reactantes.

Del mismo modo que para la reacción de reducción, se obtiene la expresión del flujo para la reacción anódica:

$$J_B = k_b C_{Rd} \quad [5-10]$$

Dónde:

- K_b es el coeficiente de reacción inversa (oxidación).
- C_{Rd} es la concentración superficial de las especies reactantes.

Cada una de estas dos reacciones genera o consume electrones, de tal manera que la corriente neta generada es la diferencia entre este consumo y la generación.

$$i = nF(k_f C_{O_x} - k_b C_{Rd}) \quad [5-11]$$

En la ecuación de equilibrio de electrodo, la corriente neta resultante es igual a cero, debido a que las dos reacciones se producen simultáneamente en ambas direcciones y a la misma velocidad. El resultado de esta ecuación se conoce con el nombre de Densidad de Corriente de Intercambio y viene a ser la velocidad a la que ambas reacciones llegan al equilibrio[3].

De acuerdo con la Teoría de los Estados de Transición, toda reacción química debe superar una barrera energética para poder llevarse a cabo. Dicha barrera va a depender de la diferencia entre la Energía Libre de Gibbs de las especies que intervienen[3][12]. Esta barrera energética está directamente relacionada con los coeficientes de reacción de los electrodos de la pila PEM, tanto el Coeficiente de Reacción Inversa K_i , como el Coeficiente de Reacción Directa K_d .

Cada uno de ellos se puede calcular en función de la Energía Libre de Gibbs para cada uno de los electrodos mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right] \quad [5-12]$$

Dónde:

- k_B es la Constante de Boltzmann (1.38049×10^{-23} J/K).
- h es la Constante de Plank (6.621×10^{-34} Js).
- ΔG es la Energía Libre de Activación (kJ/mol).

La deducción de las ecuaciones que regulan estos procesos de corrientes directas e inversas puede llegar a ser verdaderamente complicadas y no tiene objetivo deducirlas aquí. Pero lo que sí cabe mencionar es que la relación final existente entre la densidad de corriente y el potencial de la pila, se representa mediante una expresión conocida como Ecuación de Butler-Volmer [23]:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_{Rd} F (E - E_r)}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{Ox} f (E - E_r)}{RT} \right] \right\} \quad [5-13]$$

Esta ecuación es clave en la cinética electroquímica y básicamente, establece que la corriente eléctrica producida en una reacción electroquímica aumenta exponencialmente con la tensión de activación.

En la Ecuación de Butler-Volmer, intervienen factores tales como E_r , que es el potencial reversible o de equilibrio y que por definición, toma el valor 0V en el ánodo de la pila de combustible y de 1.229V en el cátodo. La diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial reversible recibe el nombre de sobrepotencial, que es precisamente el término responsable de la generación de electricidad.

Por otra parte, el término α se denomina coeficiente de transferencia de carga, que representa la proporción de la energía eléctrica aplicada que se aprovecha para cambiar la velocidad de una reacción electroquímica [4].

Sin embargo, referente a las reacciones de transferencia de carga, existe cierta confusión entre este coeficiente y otro término conocido como factor de simetría β . Este factor de simetría es apropiado para reacciones simples en las que interviene un solo electrón ($n=1$), y su valor teórico oscila entre 0 y 1, aunque para las reacciones en superficies metálicas suele tomar el valor 0.5. Sin embargo, las reacciones que tienen lugar en una pila de combustible (reducción del oxígeno y oxidación del hidrógeno), implican más de un paso y más de un solo electrón [4].

Para este caso y en funcionamiento estable, la velocidad de todos los pasos que tienen lugar en las reacciones electroquímicas debe ser la misma, y queda determinada por el ritmo que marca la reacción más lenta. Por lo tanto, en las pilas de combustible se utiliza siempre el

termino α como coeficiente de transferencia de carga, y su valor va a depender del tipo de reacción que tenga lugar en cada electrodo y de su energía de activación.

De acuerdo con lo mencionado hasta ahora, la relación entre los coeficientes de transferencia de carga del ánodo (α_{ox}) y del cátodo (α_{Rd}) es la siguiente:

$$\alpha_{rd} - \alpha_{ox} = \frac{n}{\nu} \quad [5-14]$$

Donde “ n ” representa el número total de electrones que intervienen en la reacción, y ν el número estequiométrico necesario para que se produzca la reacción. En cualquier caso, para la mayoría de las reacciones electroquímicas resultan más que aceptables los valores de α comprendidos entre 0.2 y 0.5[12]

A partir de la Ecuación de Butler-Volmer, se puede obtener una expresión de la densidad de corriente de intercambio dependiente de la temperatura y de la presión de los reactantes, factores que afectan al funcionamiento del generador electroquímico. Dicha expresión estará también en función de la cantidad de catalizador que interviene en las reacciones, y de la superficie total de contacto con los reactantes:

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left(\frac{P_r}{P_r^{ref}} \right)^\gamma \exp \left[-\frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad [5-15]$$

Dónde:

- i_0^{ref} es la densidad de corriente de referencia (a presión y temperatura de referencia), por unidad superficial de catalizador, (A/cm² de Pt).
- a_c es la superficie específica del catalizador (cm²).
- L_c es la cantidad total de catalizador, (mgPt/cm²).
- P_r es la presión parcial de los reactantes, (kPa).
- P_r^{ref} es la presión de referencia, (kPa).
- γ es el coeficiente de presión (de 0.5 a 1).
- E_c es la energía de activación (66 kJ/mol para la reducción del oxígeno en Platino).
- R es la constante de gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹).
- T es la temperatura, (K).
- T_{ref} es la temperatura de referencia (298.15 K).

En definitiva, se puede concluir que la densidad de corriente de intercambio es una medida de la disponibilidad de un electrodo para que se produzca la reacción electroquímica. Si esta corriente es elevada, la superficie del electrodo es más activa.

De hecho, en una pila de combustible PEM, la densidad de corriente de intercambio es mucho más elevada en el ánodo que en el cátodo, cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio, menor es la barrera energética que los electrones tienen que superar para desplazarse entre ambos electrodos. En otras palabras, cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio, mayor potencia se podrá generar.

5.3 Perdida de voltaje por polarizaciones.

Si se alimenta una pila de combustible con gases reactantes y el circuito eléctrico externo está abierto, no se observa la circulación de corriente eléctrica. Se podría pensar que a circuito abierto, la tensión entre ambos bornes del dispositivo es igual a teórica esperada, y sin embargo lo que en realidad se obtiene es una tensión considerablemente más pequeña que la deducida termodinámicamente, lo cual sugiere que existen ciertas pérdidas que afectan al funcionamiento del dispositivo, incluso cuando no circula corriente a través de la carga.

Es más, aunque el circuito eléctrico externo se encuentre abierto, o aunque no exista ninguna carga eléctrica conectada, puede observarse un consumo muy ligero de gases reactantes que aunque casi despreciable, sigue siendo un consumo.

Este fenómeno recibe el nombre de Efecto Crossover, y se podría comparar al ralentí del motor de combustión interna, ya que se consume combustible, pero no se aprovecha para realizar ningún tipo de trabajo. Cuando se cierra el circuito eléctrico externo, el potencial obtenido varía de una forma determinada, en función de la potencia que se demande del dispositivo y de la corriente generada por este.

Aunque desde el punto de vista de la ingeniería mecánica o eléctrica es preferible utilizar el término Pérdidas de Tensión, en electroquímica suelen utilizarse las expresiones Sobre potencial o Polarizaciones.

5.3.1 Polarización por activación.

De acuerdo con la Ecuación de Butler-Volmer, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, es necesario que exista una cierta diferencia de tensión desde el equilibrio. Esta diferencia es la polarización de activación que está directamente relacionada con la lentitud de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos, ligada, a su vez con la barrera de potencial que tienen que superar todas las reacciones químicas para iniciarse. Cuanto mayor sea la densidad de corriente, menores serán las pérdidas por activación.

Estas pérdidas se producen tanto en el ánodo como en el cátodo de la pila, pero la reducción del oxígeno requiere superar unas barreras energéticas más elevadas y por lo tanto, se trata de una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno.

Además, por definición en electroquímica, el potencial reversible para la reacción de oxidación del hidrógeno es cero para cualquier temperatura y por ello se utiliza este elemento como electrodo de referencia. Teniendo en cuenta que las pérdidas se definen como la desviación del potencial de celda E_{cell} respecto del potencial teórico E_r , la tensión de polarización de activación para el cátodo ΔV_{act} , queda como sigue:

$$\Delta V_{act} = E_r - E = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad [5.16]$$

La expresión anterior es consecuencia directa de la que se conoce como Ecuación de Tafel, el cual en 1905 y tras una serie de resultados experimentales, llegó a la conclusión de que las sobre tensiones en la superficie de un electrodo siguen un patrón general en numerosas reacciones electroquímicas.

Si se representa el logaritmo de la densidad de corriente frente a la caída de tensión, se obtiene el llamado Diagrama de Tafel, a partir del cual se pueden obtener los valores de i_0 y de α . Coincidiendo con lo dicho hasta ahora y a la vista de la Figura 5.3, resulta más claro que para minimizar las caídas de tensión en la pila de combustible, es necesario disponer de un valor i_0 lo más alto posible.

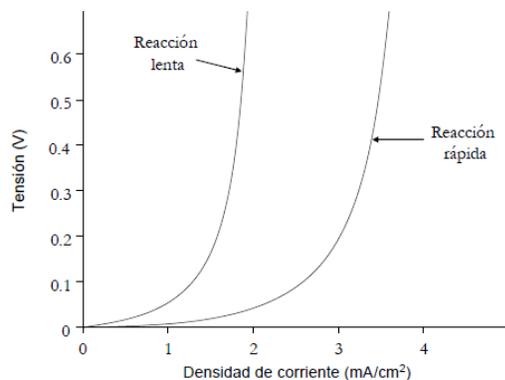


Figura 5.3: Diagrama de Tafel para una reacción electroquímica lenta y otra rápida

Para llegar a este objetivo, se pueden seguir algunas de las siguientes estrategias para Minimizar las pérdidas de activación[4]:

- Aumentar la temperatura de operación de la pila, teniendo en cuenta no alterar la humidificación de la membrana.
- Emplear catalizadores más eficaces y finamente distribuidos.
- Aumentar el área efectiva de contacto de los electrodos.
- Aumentar la concentración de los reactivos.
- Aumentar la presión de operación.

La importancia del término i_0 se puede observar claramente en la gráfica de la Figura 5.4. De acuerdo con la Ecuación de Tafel el aumento de la densidad de corriente demandada hace que disminuya la tensión de la pila. Cuanto menor sea el valor de i_0 , mayor será esta caída de tensión.

En la gráfica de la Figura 5.4 se observa este fenómeno para varios valores de densidad de corriente de intercambio; y es interesante destacar que cuando i_0 toma el valor de 100 mA/cm^2 , la tensión no comienza a caer hasta que la densidad de corriente demandada i_0 alcance este valor.

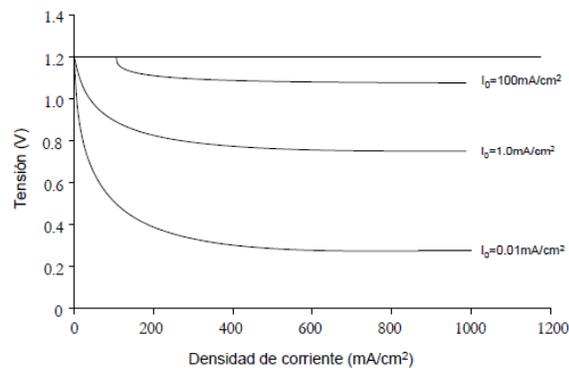


Figura 5.4: Gráfica de la tensión de celda frente a la densidad de corriente, asumiendo solamente pérdidas por activación en los electrodos, para tres valores distintos de Densidad de Corriente de Intercambio i_0 .

Adicionalmente, entra en juego un fenómeno denominado Doble Capa de Carga, el cual afecta al comportamiento dinámico de las pilas PEM.

Se trata de un hecho que se produce en la interface existente entre el electrodo y el electrolito y se debe a dos efectos: la difusión (al igual que ocurre en la unión p-n de los semiconductores) y a las reacciones entre los electrones y los iones del electrolito.

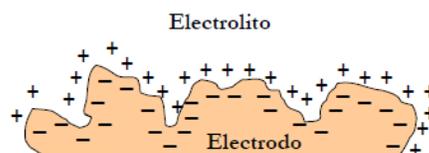


Figura 5.5: Esquema de la Doble Capa de Carga en el ánodo de una PEM.

La figura 5.5 recuerda a la estructura básica de un condensador y efectivamente este efecto es el responsable del carácter capacitivo de la pila de combustible. Se trata de algo positivo, ya que supone la amortiguación de las variaciones de tensión ante cambios bruscos en la cantidad de corriente demandada [12].

5.3.2 Pérdidas por efecto crossover

Aunque la membrana polimérica que actúa como electrolito no es conductora de la electricidad y es prácticamente impermeable a los gases reactantes, siempre ocurre que cierta cantidad de hidrógeno atraviesa el Nafion hasta llegar al cátodo de la pila, igual los electrones también pueden desplazarse a través de la membrana polimérica.

Por lo tanto y dado que cada molécula de hidrógeno contiene dos electrones, este efecto crossover y las corrientes internas de la pila de combustible son considerados fenómenos equivalentes. Cada molécula de hidrógeno que atraviesa el electrolito y que reacciona con el oxígeno en el cátodo, supone dos electrones menos en la generación de corriente eléctrica que atraviesa el circuito externo. Las pérdidas pueden ser insignificantes, pero cuando el circuito eléctrico está abierto, o cuando la demanda de corriente es muy pequeña, estas pérdidas pueden resultar bastante perjudiciales.

La corriente eléctrica total es la suma de la corriente externa (útil), y de la corriente interna debida al efecto crossover.

$$I = I_{ext} + I_{loss} \quad [5-17]$$

Si se divide la corriente total entre el área efectiva del electrodo, se obtiene la densidad de corriente en A/cm²

$$i = \frac{I}{A} = i_{ext} + i_{loss} \quad [5-18]$$

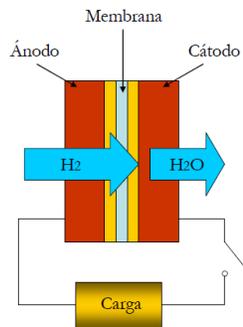


Figura 5.6: Esquema de funcionamiento del efecto Crossover. Las moléculas de hidrógeno pueden atravesar la membrana polimérica aún cuando el circuito externo se encuentre abierto.

Si estas pérdidas se añaden a la ecuación que expresa la tensión de salida de la pila de combustible, incluyendo las pérdidas por activación, se obtiene la siguiente expresión:

$$E = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_0} \right) \quad [5-19]$$

Por lo tanto, si la corriente externa es igual a cero (circuito abierto), la tensión de celda será significativamente menor que el potencial reversible de celda para las condiciones dadas.

$$E = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i_{loss}}{i_0} \right) \quad [5-20]$$

Aunque el efecto crossover y la corriente interna son considerados fenómenos equivalentes, tienen un significado físico muy distinto en las pilas de combustible. La pérdida de electrones se produce después de haber tenido lugar la reacción electroquímica y por lo tanto, los efectos en el ánodo y en el cátodo van a ser los descritos en la ecuación.

Una vez que el hidrógeno haya atravesado la membrana y haya reaccionado con el oxígeno del cátodo para formar agua, se producirá un efecto de disminución de potencial en el cátodo y, al mismo tiempo, en la celda.

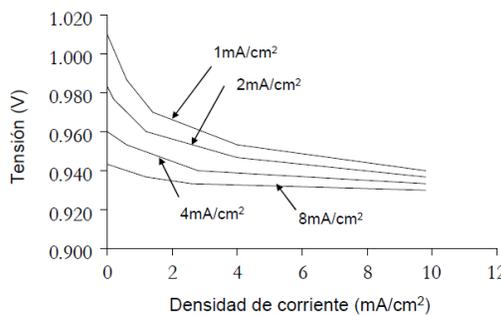


Figura 5.7: Efecto de las pérdidas por corrientes internas y efecto Crossover.

El efecto crossover del hidrógeno es función de la permeabilidad de la membrana polimérica, de su espesor y de la presión parcial del hidrógeno. Cuando la pila de combustible empieza a generar potencia, la concentración de hidrógeno en las capas de catalizador disminuye, con lo que se atenúa la intensidad de los factores que provocan que el gas pueda atravesar la membrana polimérica.

Esta es la principal razón por la que las pérdidas por efecto crossover se consideran despreciables en los cálculos de potencia para condiciones normales de operación.

5.3.3 Pérdidas resistivas

Las pérdidas debidas a la resistencia eléctrica de los electrodos, y la resistencia al flujo de los iones en el electrolito, son las más simples de entender. El tamaño de la caída de tensión es simplemente proporcional a la corriente. Aunque en su mayor proporción se debe al electrolito.

El transporte de carga es un fenómeno que describe el modo en que las cargas eléctricas se desplazan a través de una pila de combustible. Por tanto, no se trata de un proceso exento de pérdidas lo cual implica un cierto costo. La explicación a este proceso es simple, ya que se deben imperfecciones de los materiales conductores que llevan asociadas ciertas resistencias intrínsecas al flujo de las cargas.

Los dos tipos principales de cargas que participan en este proceso son los electrones y los iones hidrógeno, cuyo movimiento a través de la pila va directamente asociado a lo que se conoce como Polarización Resistiva. Estas pérdidas se pueden minimizar utilizando una membrana electrolítica lo más fina posible, así como materiales de elevada conductividad y conexiones de baja resistencia.

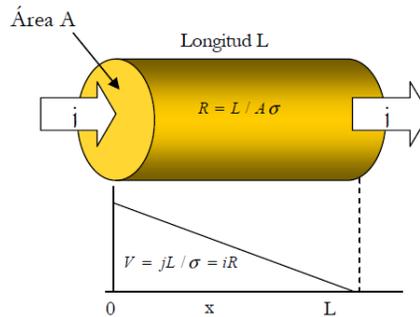


Figura 5.8: Transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme de sección A , longitud L y conductividad σ . El gradiente de tensión dV/dx transporta la carga por todo el conductor. A partir de la ecuación del transporte de carga $j=\sigma(dV/dx)$, se puede derivar la Ley de Ohm $V=ixR$, de manera que la resistencia de un conductor depende de su geometría y de la conductividad del material del que está hecho: $R=L/A\sigma$.

Debido a que este tipo de pérdidas van directamente asociadas a la resistencia eléctrica en general, también se las suele denominar Polarizaciones Óhmicas y contribuyen a ello tanto la parte eléctrica (R_{elec}) como la parte iónica (R_{ionic}).

$$\Delta V_{ohm} = iR_{ohm} = i(R_{elec} + R_{ionic}) \quad [5-21]$$

El término $R_{\text{iónic}}$ domina en la ecuación anterior, ya que por norma general, el transporte de carga a través de la membrana de intercambio de protones es más complicada que la circulación de electrones a través del resto de la pila de combustible (electrodos catalizados, capas de difusión, conexión externo y unión entre celdas).

Para poder evaluar correctamente las pérdidas resistivas, hay que tener en cuenta la conductividad de los materiales y para el caso de las pilas PEM, el contenido en humedad de su membrana de intercambio de protones.

Por otra parte, las diferencias entre la conducción eléctrica y la iónica son bastante notables. En la conducción eléctrica, los electrones tienen total libertad para moverse a lo largo y ancho del conductor, mientras que los iones se mueven entre los distintos espacios que quedan vacantes en la estructura cristalográfica, aprovechando así los defectos estructurales del material. Por lo tanto la conductividad eléctrica de un material es mayor que la conductividad iónica.

De manera que cuando una célula de combustible está correctamente diseñada, el fenómeno de polarización resistiva está en su mayoría dominado por la conductividad iónica, que depende a su vez de la temperatura y para las pilas PEM, del contenido en agua en el material conductor.

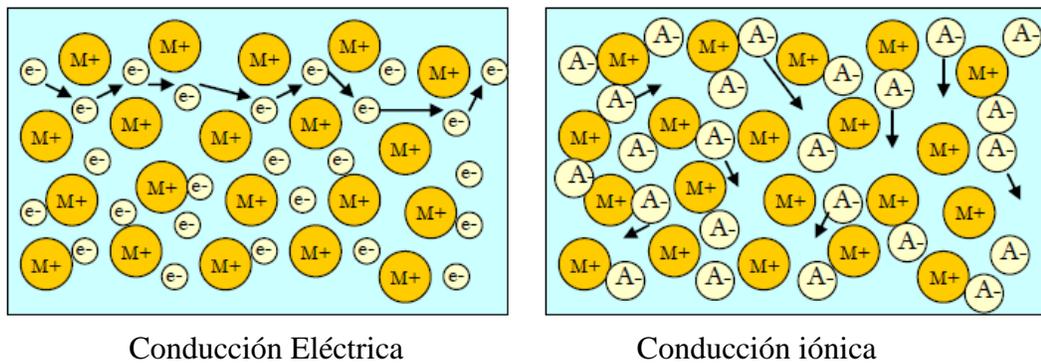


Figura 5.9: Esquema del funcionamiento de la conducción eléctrica y la conducción iónica. Los electrones se mueven “empujándose” unos a otros a través de todo el material, mientras que los iones se mueven ocupando los espacios libres que van encontrando.

Uno de los métodos más efectivos para reducir las pérdidas óhmicas, es reducir el espesor de la membrana polimérica en la medida de lo posible. Esto resulta beneficioso porque mantiene al ánodo saturado en humedad, con lo que el agua de la pila tiene dificultades para desplazarse desde el cátodo hasta el ánodo atravesando la membrana polimérica.

Este fenómeno de retorno de agua se llama Difusión Inversa y se complementa con otro proceso llamado Arrastre Electro osmótico. El transporte de cargas iónicas a través del electrolito depende de estos dos procesos.

De acuerdo con lo anterior, la polarización resistiva depende en su mayoría de la conductividad iónica del electrolito, con lo que estas pérdidas se pueden expresar mediante la siguiente expresión:

$$\Delta V_{ohm} = IR_{ohm} = i\Delta_{cell} \left(\frac{\delta_{Naf}}{\delta A_{cell}} \right) = \frac{i\delta_{Naf}}{\sigma} \quad [5-22]$$

Dónde:

- A_{cell} es la superficie activa de la pila de combustible (cm²).
- δ_{Naf} es el espesor de la membrana polimérica de Nafión (cm).

5.3.3.1 Dependencia del Contenido en Agua

Para que un material polimérico sea un buen conductor de iones debe disponer de un número fijo de cargas y de vacantes libres. Las partículas cargadas tienen una polaridad opuesta a la de los iones hidrógeno que se desplazan a través del polímero, mientras que las vacantes proporcionan el espacio necesario para que los iones se puedan mover.

Como cabe esperar, el hecho de aumentar la cantidad de vacantes provoca una mejora en la conductividad iónica del material, ya que los iones disponen de mayor espacio para desplazarse. Pero si no existe cierto equilibrio entre estas y las cargas, la estabilidad física del material podría verse comprometida.

Los iones hidrógeno se mueven mucho más fácilmente a través del polímero cuando hay presencia de humedad, ya que estos se amarran a las moléculas de agua y se desplazan junto con ellas. Por lo tanto, no es difícil imaginar que la cantidad de agua contenida en la membrana polimérica de una pila PEM es fundamental para lograr que funcione correctamente.

El material más utilizado como membrana polimérica es el Nafión, patente de la empresa francesa Dupont. Su estructura porosa puede absorber grandes cantidades de agua, pudiendo incluso llegar a aumentar su volumen en un 22%. La hidratación de la membrana de Nafión de una pila PEM se logra mediante la humidificación externa de los gases reactantes, tanto en el lado del ánodo como en el lado del cátodo, y debido a sus

propiedades tan particulares, puede llegar incluso a exhibir una conductividad iónica comparable a los electrolitos líquidos [3].

5.3.4 Pérdidas por concentración

Para poder producir potencia, una Pila de Combustible PEM tiene que alimentarse continuamente con reactantes. Del mismo modo, los productos resultantes de las reacciones químicas que ocurren en su interior tienen que eliminarse para evitar el colapso del sistema. Este proceso de suministro de reactantes y eliminación de productos se conoce con el nombre de transporte de masa.

Como tal, este proceso lleva asociadas unas pérdidas que son denominadas Pérdidas por Transporte de Masa, aunque también son conocidas como Pérdidas por Concentración. Básicamente, cuando se conecta una carga a una Pila de Combustible y esta demanda mucha potencia, es necesario suministrar más cantidad de reactantes al generador para satisfacer las necesidades de la carga. Si en algún momento se produjera un fallo en la alimentación, el sistema se volverá inestable hasta detenerse.

Por lo tanto, las Pérdidas por Transporte de Masa o Pérdidas por Concentración se pueden definir como aquellas que están asociadas a la incapacidad de la Pila de Combustible para suministrar la potencia necesaria a una carga, todo ello relacionado con posibles fallos en los sistemas de suministro de combustible y oxidante.

La generación de potencia depende de la concentración de los reactantes en la capa de catalizador de los electrodos y no de su concentración en la entrada de alimentación, de manera que tanto un defecto en la alimentación como un exceso en los productos resultantes, pueden resultar perjudiciales para el funcionamiento del generador electroquímico.

Las pérdidas por transporte de masa se pueden optimizar mediante la variación en la concentración y en la presión de suministro de los reactantes, modificando las superficies de contacto catalizadas y las estructuras de flujo que tienen que atravesar los gases para llegar al catalizador.

Para comprender bien el fundamento de las pérdidas por concentración, es conveniente señalar que el transporte de masa de las diferentes especies se efectúa de distinta manera en los electrodos y en los canales de flujo. Dicha diferencia se basa en la escala de tamaños de las superficies que intervienen en las distintas reacciones electroquímicas. El tamaño de los

canales de distribución en las capas de difusión de gases se mide en milímetros o en centímetros, mientras que la porosidad de los electrodos catalizados se mide en micras. Por lo tanto, el flujo de gases reactantes a escala macroscópica se basa en el transporte por convección, mientras que a escala microscópica domina la difusión.

La diferencia entre convección y difusión es la siguiente:

- Convección: se refiere al movimiento de un volumen determinado de fluido bajo la acción de fuerzas mecánicas.
- Difusión: Se refiere al movimiento de distintas especies debido a un gradiente de concentración.

Las fuerzas mecánicas responsables del transporte por convección son aquellas impuestas por el usuario, que fuerza al combustible y al oxidante a desplazarse a través de las placas de difusión mediante aumentos de presión.

En general, un aumento en la presión de los reactantes favorece la distribución del combustible y del oxidante y la eliminación de los productos, pero puede disminuir el rendimiento general del sistema o comprometer la integridad física de los materiales.

Por otra parte, el transporte por difusión se debe al propio consumo de ambos reactantes (Hidrógeno y Oxígeno, para el caso de las Pilas PEM). Las variaciones en los gradientes de concentración del combustible y del oxidante provocan cambios en las fuerzas de difusión responsables del transporte en los electrodos.

En la Figura 5.10 puede observarse como el consumo de hidrógeno en la unión entre el ánodo y el electrolito resulta en una caída en la concentración de este gas a medida que se desplaza a través del electrodo. Dicha concentración cae desde un valor inicial en el canal de flujo, hasta un valor mucho menor en la capa de catalizador.

La velocidad a la que se desplaza el hidrógeno se representa mediante el tamaño de las flechas. La velocidad va disminuyendo a medida que el gas reactante se aproxima a las inmediaciones de la unión entre el canal y el electrolito.

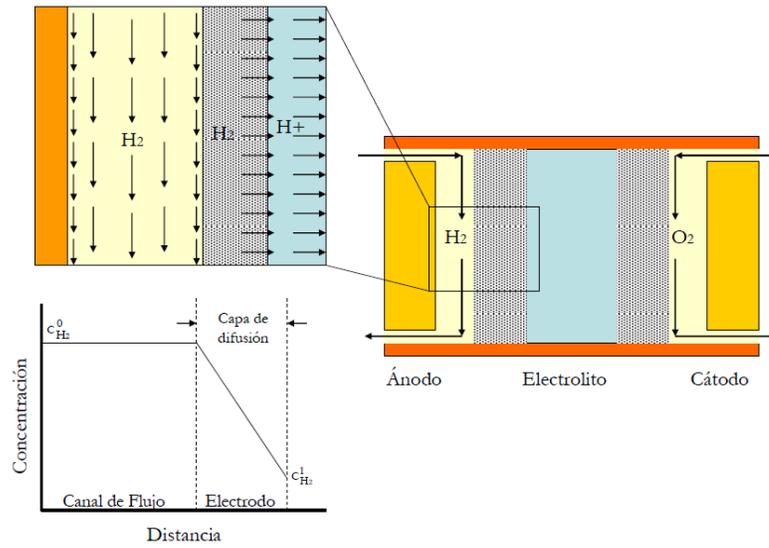


Figura 5.10: Esquema del suministro de reactivantes a través de las capas de difusión en una pila PEM.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, las variaciones en la presión de suministro del combustible y del oxidante influyen en el comportamiento de la pila de combustible. El potencial varía con las presiones parciales de cada uno de los gases reactivantes del siguiente modo:

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_B}{C_S} \right) \quad [5-23]$$

Donde:

- C_B es la concentración total del reactante (mol/cm^3).
- C_S es la concentración del reactante en la superficie del electrodo catalizado (mol/cm^3).

5.4 Sumatoria de Polarizaciones

Una vez vistos los tres tipos de polarizaciones que intervienen en el funcionamiento de una pila de combustible, se puede dibujar una gráfica que representa la proporción que existe entre ellas. A la vista de esta representación, se puede observar que la polarización por activación es la que más influye en las pérdidas de potencia para cualquier densidad de corriente.

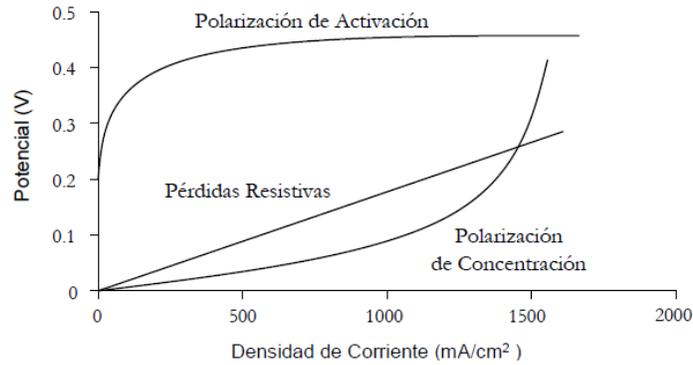


Figura 5.12: Pérdidas de tensión en una Pila de Combustible [4]

Las polarizaciones de activación y de concentración se dan a ambos lados de la pila de combustible (ánodo y cátodo), por lo que se puede escribir la siguiente expresión como sumatorio de todas las polarizaciones que influyen en su funcionamiento.

$$V_{cell} = E_r(\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_{ánodo} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_{cátodo} - \Delta V_{ohm} \quad [5-29]$$

Si se introducen en esta expresión las ecuaciones relativas a los distintos tipos de polarizaciones vistos hasta ahora, se obtiene la relación entre la tensión de celda y la densidad de corriente, o dicho de otro modo, la tensión final de salida de una celda de combustible:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{o,c}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i}{i_{o,a}}\right) - \frac{RT}{nF} \left(\frac{i_{Lc}}{i_{Lc} - i}\right) - \frac{RT}{nF} \left(\frac{i_{La}}{i_{La} - i}\right) - iR_i - i_{ext}(R_{i,e} + R_{i,c}) \quad [5-30]$$

Donde:

- E_r es la tensión reversible de celda (V).
- R es la constante de los gases (8.314 J/mol K).
- $R_{i,e}$ es la resistencia del circuito eléctrico externo (Z).
- $R_{i,c}$ es la resistencia eléctrica de los puntos de contacto (Z).
- T es la temperatura de funcionamiento del dispositivo (K)
- F es la constante de Faraday (96485 C/electrón-mol).
- $i = i_{ext} + i_{loss}$ es la densidad de corriente demandada, sumatorio de la densidad de corriente externa (i_{ext}) y crossover (i_{loss})(mA).
- i_{La} es la densidad de corriente límite del ánodo (mA).
- i_{Lc} es la densidad de corriente límite del cátodo (mA).
- $i_{0,a}$ es la densidad de corriente de intercambio del ánodo (mA).
- $i_{0,c}$ es la densidad de corriente de intercambio del cátodo (mA).
- n es el número de electrones que intervienen en cada reacción electroquímica.
- α es el coeficiente de transferencia, que toma típicamente valores entre 1 y 0.5.

Como ya es sabido, en la mayoría de los casos prácticos solo se considera la polarización de activación del cátodo de la pila de combustible, ya que la reacción de reducción del oxígeno es mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno. Se puede considerar un planteamiento similar en lo que se refiere a las pérdidas por concentración, ya que la distribución de la densidad de corriente para ambos lados de la pila nunca es uniforme. Por lo tanto, se considera una única densidad de corriente límite para todo el conjunto de celda.

Por otra parte, la mayor parte de las pérdidas resistivas se deben a la conducción iónica de la membrana polimérica, lo cual hace que las resistencias del circuito eléctrico externo y las de contacto sean despreciables [4].

Dicho esto, la siguiente expresión para el cálculo de la tensión de salida de celda ofrece una exactitud bastante aproximada para la mayoría de los casos reales:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_{o,c}}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad [5-31]$$

6. APLICACIONES DE LAS CELDAS COMBUSTIBLE PEM

6.1 Introducción

Las celdas combustibles como generador electroquímico tiene múltiples aplicaciones en cuanto a la necesidad de energía se refiere. Esto en aras de buscar una clase de energía alternativa renovable y limpia, que pueda garantizar el tan necesario desarrollo sostenible.

Ciertos tipos de celdas de combustible son más adecuados para aplicaciones de potencia particulares que otros. Por ejemplo, ciertos tipos de celdas de combustible son más adecuados para pequeñas tecnologías portátiles y dispositivos de baja potencia, y otros son mejores para el automóvil, las aplicaciones fijas de energía. Las pilas de combustible para cada una de estas categorías ya han sido demostradas y hay algunas celdas de combustible comerciales disponibles para algunas de estas aplicaciones. El diseño de la pila puede ser ligeramente diferente para cada aplicación, y depende a la salida de potencia requerida [3].

Los temas específicos tratados en este capítulo:

- Aplicaciones eléctricas portátiles
- Aplicaciones de energía de reserva
- Aplicaciones en Transporte
- Aplicaciones de energía estacionaria

6.2 Fuentes de poder portátiles

Los sistemas portátiles de pilas de combustible se pueden dividir en dos rangos de potencia: 1. Las baterías de menos de 100 vatios, y 2. Los generadores de energía portátiles hasta 1 kW. El mayor beneficio de utilizar células de combustible portátiles es que es compacto y ligero, eficiente y de larga duración, fuente de alimentación portátil que prolonga la cantidad de tiempo que un dispositivo puede funcionar sin la necesidad de recarga.

La mayoría de sistemas secundarios (recargables) tienen cargador de baterías que debe estar conectado a una toma de corriente para recibir, o cargadores de corriente continua que recargará sus baterías desde otras baterías. Estas opciones no son viables en el área militar y en futuras aplicaciones electrónicas portátiles; porque son pesados, poco prácticos y no

cumplen con los requisitos de alimentación de corriente. Algunas aplicaciones para las pilas de combustible portátiles incluyen los siguientes [3]:

- Computadores portátiles
- Las herramientas eléctricas
- Los teléfonos celulares y radios de comunicaciones
- Las cámaras de video
- El equipo militar
- Cargadores de batería
- Los vehículos aéreos no tripulados y bajo el agua

Una de las preguntas fundamentales para todos los tipos de celdas de combustible es el combustible y la su almacenamiento. El hidrógeno presenta a veces un problema como combustible portátil debido al volumen del recipiente de almacenamiento. Otros tipos de combustibles tales como hidruros metálicos, metanol, ácido fórmico, y etanol puede ser una alternativa de almacenamiento. El metanol y el etanol puede ser suministrado directamente a la celda como combustible o un reformador de combustible también se puede unir al apilamiento.

Uno de los mercados más atractivos para las celdas combustibles es la militar. El ejército adopta sistemas de energía portátil más eficientes y paga muy bien, donde las posibilidades absceso a energía son difíciles [26].

6.3 Dispositivos de seguridad de energía.

Estos dispositivos de seguridad de energía son de utilidad para proporcionar energía en casos donde la fuente principal falla o se interrumpe. Los requisitos de pilas de combustible para seguridad de energía pueden variar significativamente de otras aplicaciones. Estos sistemas vienen en muchos tamaños y tipos y por lo general el uso de hidrógeno como combustible. En este caso reemplazaría las conocidas plantas eléctricas o generadores, que en muchos casos utilizan motores de combustión interna.

Los sistemas donde se necesitan dispositivos de seguridad de energía son:

- Sistemas computacionales
- Bancos y entidades financieras.
- Centros comerciales.
- Centros médicos, clínicas y hospitales.
- Procesos de fabricación.

- Subestaciones de servicios públicos.
- Casas.

La eficiencia de la celda de combustible del sistema no es tan crítica en esta aplicación como en aplicaciones portátiles y de transporte, pero sí determinar el tamaño de la pila de combustible. El parámetro crítico en la energía de reserva es la respuesta tiempo o la posibilidad de iniciar inmediatamente después de la interrupción del suministro eléctrico.

La pila de combustible PEMFC con combustible de hidrógeno comprimido es el más popular este tipo de pila y es el más utilizado para aplicaciones de energía de reserva. A niveles de potencia entre 1 y 500 kW.

Estos sistemas de seguridad de energía se pueden utilizar con un generador de hidrógeno, un electrolizador mientras el suministro de energía esta funcionando y ser alimentado por esta, entre tanto se recargan los niveles de hidrógeno requerido para la alimentación de la celda.

6.4 Aplicaciones en el transporte.

Uno de los puntos más críticos y vulnerables es el transporte, ante una eventual crisis de producción de petróleo y es en este punto donde la aplicación de las celdas de combustible toma su mayor importancia. Ya que el mundo y su desarrollo se mueve gracias al transporte. Esta aplicación va dirigidas a:

- Automóviles.
- Buses
- Vehículos utilitarios
- Motocicletas

Los fabricantes de automóviles investigan sobre la aplicación de pilas de combustible, y han demostrado al menos un vehículo prototipo. Las razones principales para el desarrollo de la tecnología del automóvil de pila de combustible son su eficiencia, bajas emisiones o cero, y lo más importante que el combustible pueda ser regenerado. Algunos fabricantes de automóviles están trabajando en su propia tecnología de pila de combustible, como ejemplos incluyen General Motors, Toyota y Honda. Otros fabricantes de automóviles compran sus celdas de combustible de las compañías fabricantes de estas, como lo son Ballard, DeNora, y UTC células de combustible. Estos incluyen los fabricantes de automóviles Ford, Mazda, DaimlerChrysler, Hyundai, Fiat y Volkswagen.

Las Células de combustible de automoción puede tener una o todas las siguientes características:

- Una pila de combustible está dimensionada para proporcionar toda la potencia para un vehículo.
- Una célula de combustible típicamente suministra una cantidad constante de energía, por lo que para vehículo la aceleración, encendido y otros picos de potencia, se usan dispositivos adicionales como baterías o supercondensadores.
- A veces una célula de combustible se utiliza como fuente de alimentación secundaria. Y se utiliza para la recarga de otras baterías
- Una pila de combustible se puede ejecutar parte o la totalidad del sistema eléctrico del vehículo [16].

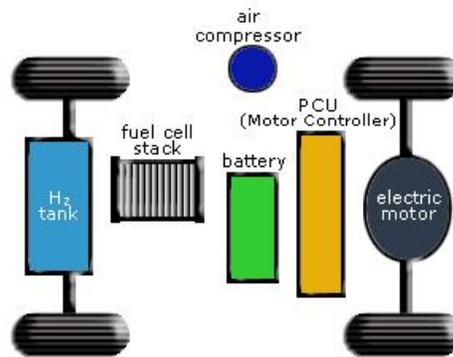


Figura: 6.1 Diagrama del funcionamiento de un automovil con Celda Combustible

Los componentes principales de un sistema de pila de combustible se muestra en la Figura 8-1. La temperatura de funcionamiento de la pila de células de combustible para un automóvil esta en los rangos 60 a 80 ° C. Las temperaturas de funcionamiento superiores a los 100 ° C podría mejorar la eficiencia, pero se desmejorarían otros parametros como la humidificación de la membrana, lo que originaría inconvenientes.

En la figura siguiente se observa un esquema detallado de la implementación de una pila combustible en un vehículo, el cual consta básicamente de una PEMFC, dispositivos acumuladores de energía como varias y condensadores de alta castidad, una unidad de manejo de poder y los diferentes motores para cada rueda, estos acompañados de engranajes multiplicadores de velocidad y torque.

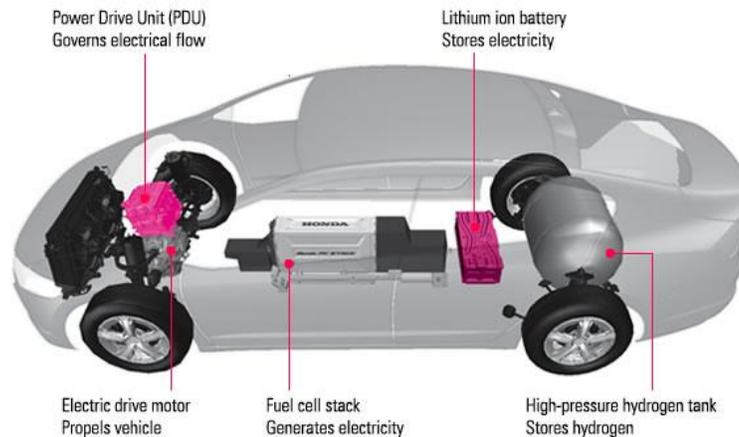


Figura 6.2: Esquema de una PMFC aplicada al funcionamiento de un vehículo.

Teniendo presente en los estudios ya conocidos de los vehículos actuales, de cuál debe ser el torque en cada una de sus ruedas y la demanda de potencia requerida, se construyen los diferentes motores eléctricos y la potencia que estos necesitan, de acuerdo con esto se calcula la potencia requerida y de esa manera el tamaño de la celda a construir, dando abasto de las necesidades de potencia, para así construir la pila atendiendo el orden de reducir costos de fabricación.

El desarrollo de un FCV (Fuel Cell Vehicle) requiere la de a bordo integración de un sistema de células de combustible y dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, con un adecuado sistema de gestión de energía. Con el fin de satisfacer las necesidades futuras de transporte, los fabricantes de automóviles más importantes del mundo están participando activamente en el desarrollo de prototipos de FCV y la evaluación de su desempeño. Con el fin de evaluar la FCV a bordo PEMFC, es importante que su prueba de conducción se realizará de acuerdo con un trabajo estándar (en coche) de ciclo, que incluye la reiteración tales como una parada, aceleración, cruce, arranque y frenado [19].

Se propone usar FCV con abastecimiento de hidrógeno, mediante un generador auxiliar del mismo, usando paneles solares en el techo y la recuperación de energía durante el frenado y descenso, esto con la ayuda de baterías acumuladoras de alta eficiencia. Esto acompañado de un depósito principal de abastecimiento de hidrógeno.

Todos los fabricantes mundiales líderes de automóviles han diseñado al menos un prototipo de vehículo usando celdas de combustible. Algunos de los fabricantes de automóviles (Toyota, Ford) ha elegido para alimentar la celda de combustible con metanol, mientras que otros prefieren el uso de hidrógeno puro (Opel ha utilizado hidrógeno líquido, General Motors ha almacenado el hidrógeno en forma de hidruro) [22].

En el corto plazo hay una tendencia general de los fabricantes de automóviles a utilizar reformado de metanol como el tipo de combustible para la célula de combustible. Sin embargo, el metanol tiene sus desventajas, lo que hace que el hidrógeno a largo plazo sea el combustible de elección para la mayoría de los fabricantes de automóviles.

6.5 Costos de las celdas combustibles

Actualmente, el costo total de una PEMFC en un vehículo es de aproximadamente 10 veces mayor que usando motor de combustión interna. El costo de una PEMFC típica está constituido por las membranas, platino, electrodos, placas bipolares, periféricos y del proceso de montaje. Entre ellos, los costos de la placa bipolar y el electrodo de platino incluido representan aproximadamente el 80% del costo total de una PEMFC. Con el fin de reducirlo, lo necesario es que haya un desarrollo más eficaz y económico de cada componente en una PEMFC.

Ballard informó que los costos de una PEMFC y la posibilidad de su reducción de la producción en masa se consiguen utilizando el análisis de la curva de aprendizaje. Sus referencias para el análisis se basaron en el siguiente caso: el rendimiento típico de una celda de combustible solo tiene un 0.6-0.7V y 0.3-0.6 A/cm², lo que equivale a una densidad de potencia de 2 kW/m² o más.

Sin embargo, el rendimiento de una pila es mayor que la de una sola celda. Si un automóvil tiene una potencia de salida nominal 50kW, entonces el área de la celda para 2 kW/m² de densidad de potencia tendrá que ser 25m², es decir 278 capas de celdas con 30 cm x 30 cm de área. En este caso, la densidad de potencia se espera que aumente a 5kW/m² o más. De acuerdo con su análisis, la reducción de costos es posible con la producción en masa.

Un kilo de hidrógeno cuesta cerca de 12.000 pesos y energéticamente equivale a unos 2,8 kg de gasolina (1 kg de gasolina son aproximadamente 1,4 litros). Al precio actual de la gasolina (2567pesos/litro) un kilo serían 3.593 pesos. El hidrógeno parece más caro. Si se compara con un vehículo de gasolina actual muy eficiente, por ejemplo un Toyota Prius III, que tiene un consumo mixto de 3,9 l/100 km (en kilos serían 2,81). Por tanto, es la misma cantidad de energía que 1 kg de hidrógeno, por lo que un Prius es tan eficiente como el vehículo de hidrógeno.

De tal manera que hacer 100 km con gasolina cuesta 10.000pesos aprox, 100 km con hidrógeno cuesta 12.000 pesos, es un poco mas costoso, el punto es producir tanto hidrogeno como se neseците.

Entre las muchas aplicaciones de la PEMFC, el transporte es el más competitivo y prometedor. Además, la gente pudo ver el potencial de esta tecnología alternativa a través del desarrollo de vehículos respetuosos del medio ambiente. Por lo tanto, el éxito de las PEMFC en este campo podría ser el factor más importante para proporcionar un incentivo para la expansión de sus aplicaciones a otros campos.

6.6 Rendimiento de un FCV (Fuel Cell Vehicles)

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno en los vehículos ligeros deben permitir una autonomía de más de 300 millas para satisfacer las necesidades de los consumidores. Debido a que el hidrógeno tiene una baja densidad de energía volumétrica en comparación con la gasolina, almacenar este hidrógeno tanto en un vehículo requiere actualmente un tanque más grande que la mayoría de los vehículos convencionales

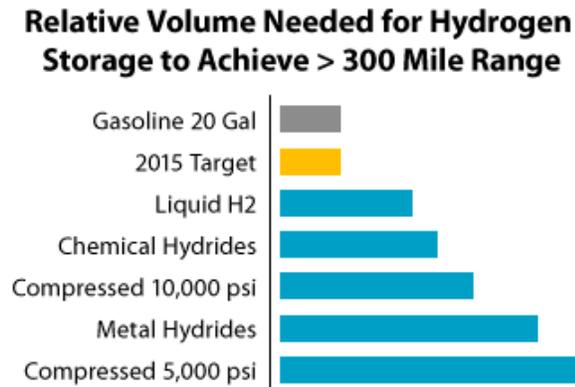


Figura 6.3: comparativo de combustibles en una autonomía de 300 millas.

La energía en 2,2 libras (1 kilogramo) de gas de hidrógeno es aproximadamente la misma que la energía en 1 litro de gasolina. Debido a que el hidrógeno tiene una densidad volumétrica de baja energía, es importante para un FCV almacenar suficiente combustible a bordo para tener un campo de prácticas comparables a los vehículos convencionales.

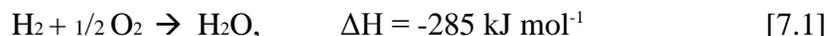
Algunas de las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno están disponibles y sometidas a una mayor investigación y demostración se puede conseguir los requerimientos necesarios para su producción en serie. Estas tecnologías incluyen la compresión de hidrógeno gaseoso en tanques de alta presión de hasta 10.000 libras por pulgada cuadrada y el hidrógeno líquido de refrigeración criogénica de -423 ° F (-253 ° C) en tanques aislados. Otras tecnologías de almacenamiento están en desarrollo, incluyendo unión de hidrógeno químicamente con un material tal como hidruro de metal.

7. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

7.1 Introducción

Las preocupaciones sobre el cambio climático global y la degradación medioambiental resultante del uso de los combustibles fósiles como fuente primaria de energía, junto con las inquietudes sobre la seguridad en el suministro energético, han llevado a muchos analistas a proponer al hidrógeno como portador universal de energía para el futuro.

La molécula de hidrógeno es, en condiciones normales de presión y temperatura, incoloro, inodoro, no tóxico e inflamable, con un punto de ebullición de $-252,77^{\circ}\text{C}$ y un punto de fusión de $-259,13^{\circ}\text{C}$. Puede reaccionar con oxígeno (O_2) desprendiendo energía y formando agua. Esta reacción se conoce como combustión y en ella el hidrógeno es el combustible:



7.2 Entalpía de formación:

Es el calor necesario para formar un mol de una sustancia, a presión constante y a partir de los elementos que la constituyen.



Comparativa hidrógeno con otros combustibles

Valor energético basado en poder calorífico inferior

1 kg de H_2 ↔ 2,78 kg de gasolina ↔ 2,80 kg de gasóleo ↔ 2,40 kg de metano ↔ entre 2,54 y 3,14 kg de gas natural (dependiendo de la composición del GN) ↔ 2,59 kg de propano ↔ 2,62 kg de butano ↔ 6,09 kg de metanol

1 litro de H_2 líquido ↔ 0,268 litros de gasolina ↔ 0,236 litros de gasóleo ↔ 0,431 litros de metanol

1 litro de H_2 (a 350 bar) ↔ 0,0965 litros de gasolina ↔ 0,0850 litros de gasóleo ↔ 0,240 litros de metano (a 350 bar) ↔ entre 0,3 y 0,35 litros de gas natural (a 350

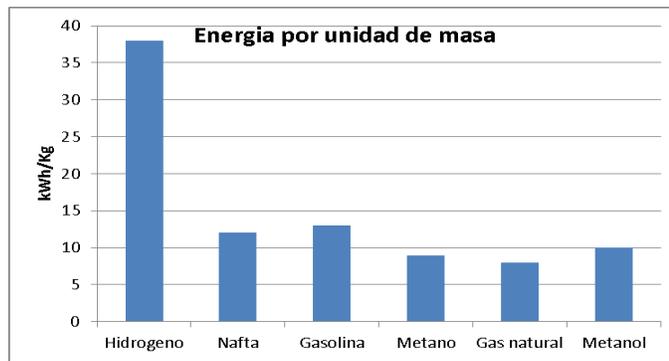


Figura 7.1: Energía por unidad de masa de diferentes combustibles, con respecto al hidrógeno

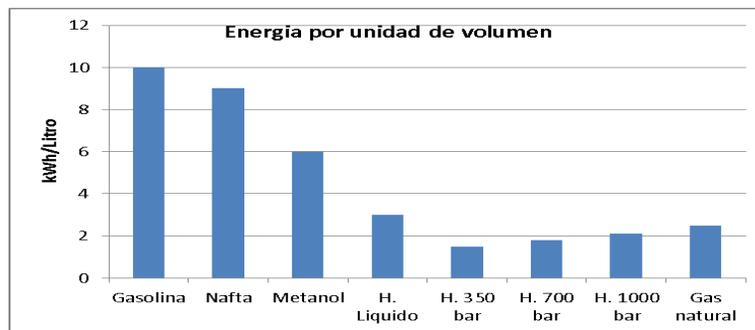


Figura 7.2: Energía por unidad de volumen de diferentes combustibles, con respecto al hidrógeno

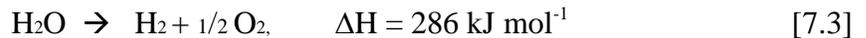
7.3 Cómo obtener hidrógeno.

Para obtener hidrógeno en estado puro, es necesario extraerlo de los compuestos en los que se encuentra combinado, principalmente el agua, los combustibles fósiles y la materia orgánica (biomasa).

Existen varias técnicas de obtención del hidrógeno, siendo en la actualidad el 90% aproximadamente del reformado de hidrocarburos lo cual no es completamente limpio, pues genera residuos de contaminación, al igual el uso y consumo de recursos no renovables. En la figura siguiente se muestra un cuadro de generación de hidrógeno.

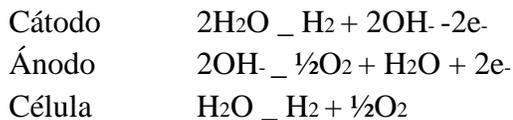
7.3.1 A partir del agua: Electrolisis

Mediante la electrolisis, el agua se descompone para formar hidrógeno y oxígeno. Realmente se trata de llevar a cabo el proceso inverso a la reacción 9.1 de combustión de hidrógeno:



Como puede observarse, en esta reacción se necesita un aporte energético (ΔH positiva), que será suministrado mediante energía eléctrica. El mecanismo de electrolisis es el siguiente: en una célula electroquímica hay dos electrodos (cátodo y ánodo) unidos por un medio conductor formado por iones H^+ (protones) disueltos en agua. El paso de corriente eléctrica entre cátodo y ánodo hace que el agua se disocie, formándose hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.

Los equipos utilizados más habituales son los electrolizadores alcalinos, que emplean como electrolito una disolución alcalina, típicamente disoluciones de hidróxido potásico. Las reacciones que tienen lugar en estos sistemas son las siguientes:



7.3.2 A partir de biomasa.

La biomasa es materia que proviene de los seres vivos, tanto vegetales (residuos forestales, agrícolas, cultivos energéticos...), como animales (purines, vísceras...) en la que abundan los compuestos hidrogenados. Cuando el tratamiento de la biomasa da lugar a la formación de gas, a este producto se le denomina biogás. Mediante procesos químicos de reformado de ese gas, como los mencionados anteriormente, se puede obtener hidrógeno.

Los estudios más avanzados se basan en su gasificación combinada con conversión basada en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono:



Otros tratamientos de la biomasa dan lugar a la obtención de biocarburantes líquidos que pueden utilizarse también posteriormente como combustibles para la producción de H_2 más fácilmente transportables: es el caso del bioetanol o el biodiesel.

En todos los casos, junto con el hidrógeno se obtiene también dióxido de carbono pero, a diferencia de lo que ocurre con los combustibles fósiles, este CO_2 no supone un aumento de emisiones a la atmósfera, ya que forma parte del ecosistema, debido a que ha sido previamente fijado por la planta en el proceso de fotosíntesis.

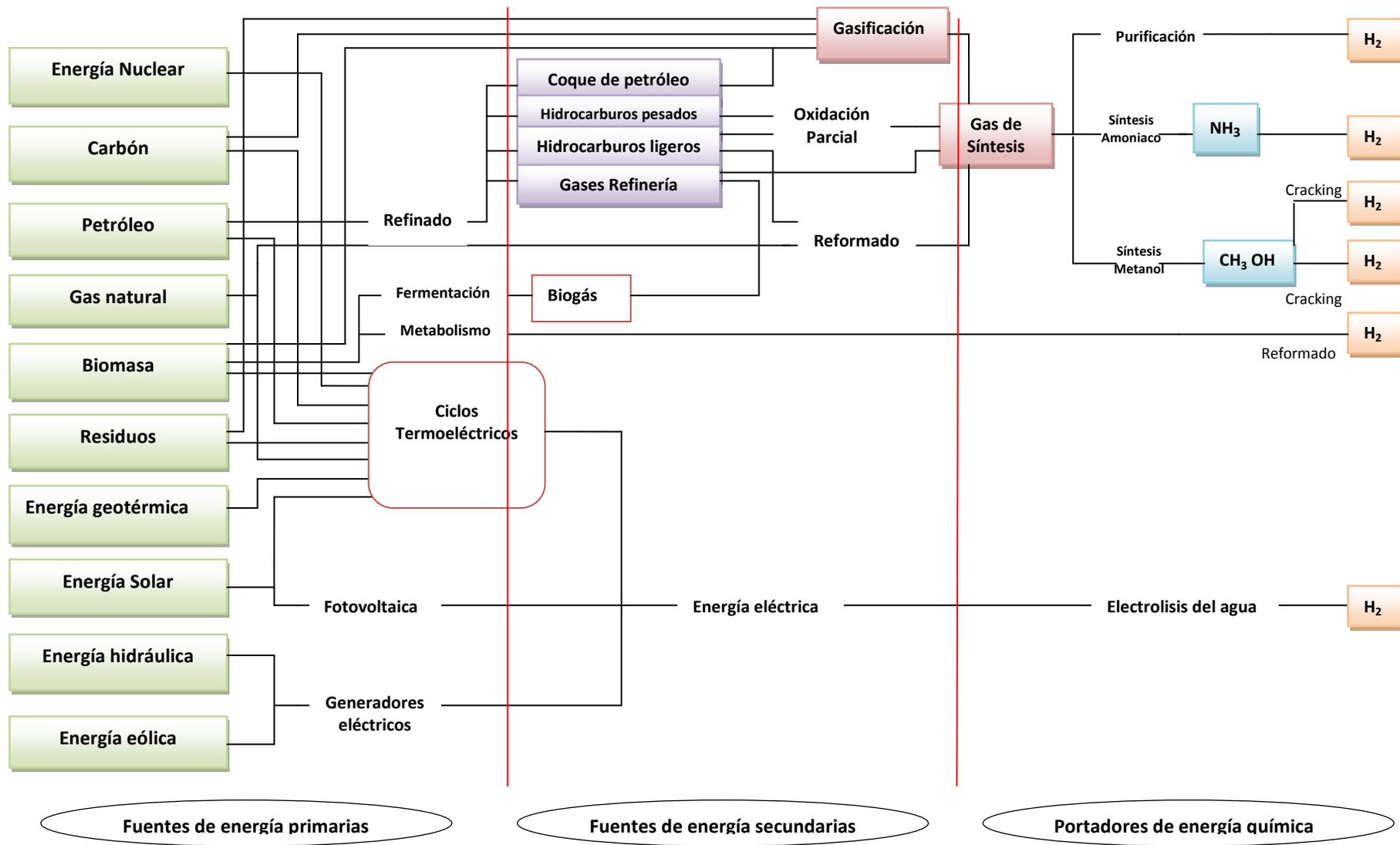
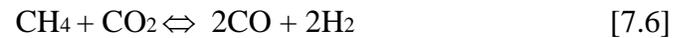


Figura 7.3: Tecnologías de generación de hidrógeno

7.3.3 A partir de combustibles fósiles

Como se ha dicho anteriormente, los combustibles fósiles son "portadores de hidrógeno", porque lo contienen en su molécula. Para obtenerlo como gas hidrógeno, bastaría con hacerlos reaccionar con agua utilizando un catalizador para facilitar la reacción. Este proceso químico se denomina reformado con vapor de agua y requiere aporte de energía porque es un proceso endotérmico, en el que se obtienen como productos principales hidrógeno y monóxido de carbono (CO). Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras:



Ese aporte de energía puede reducirse introduciendo oxígeno (o aire) al reactor al mismo tiempo que se alimenta el agua. De esta forma, el proceso se convierte en un proceso ligeramente exotérmico -desprende calor- que se denomina "reformado auto térmico". Además de hidrógeno y monóxido de carbono, también se puede formar dióxido de carbono (CO₂) por combustión con el oxígeno. El resultado final es una menor producción de hidrógeno, pero resulta de interés en algunos casos por el menor consumo energético.

Tanto en un caso como en otro, para obtener una corriente de hidrógeno puro es preciso llevar a cabo una serie de reacciones posteriores, como la reacción de desplazamiento del gas de agua, en la que el monóxido de carbono reacciona con agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno. Para la última etapa de purificación se pueden utilizar tanto procesos químicos (oxidación selectiva), como físicos (separación por adsorción, métodos criogénicos), en función de la aplicación final en la que vaya a utilizarse el hidrógeno y el nivel de pureza que se necesite. Actualmente, la mayor producción de hidrógeno a escala industrial se lleva a cabo por reformado a partir de gas natural.



Figura 7.4: sistema de reformado industrial de gas natural.

CONCLUSIONES

- Las celdas combustibles tipo PEM, alimentadas con hidrógeno constituyen una alternativa ideal para sustituir tanto los motores de combustión interna como su combustible fósil no renovable en los vehículos autopropulsados. Esto debido a su alta eficiencia, baja temperatura de funcionamiento y potencia de salida nominal variable según requerimientos. Pero es necesario reducir los costos de fabricación, como los de obtención del hidrógeno, que aún son altos.
- Las celdas combustibles PEM no emiten energía térmica de desperdicio hacia el ambiente, por lo que no se requieren grandes cantidades de agua de enfriamiento, con lo cual desaparecen los problemas de contaminación térmica ambiental.
- En la construcción y elaboración de una celda combustible no se puede cambiar sólo un parámetro sin provocar variaciones en al menos otros dos, y al menos uno de ellos tiene el efecto contrario al que desea.
- Uno de los factores de relevancia en el diseño de una celda combustible es el control de la humedad de la celda, como su temperatura, lo cual hace necesario controlar estos dos parámetros, que van relacionados entre sí.
- La eficiencia de una celda tipo PEM está alrededor del 60%, teóricamente podría ser mas alta, pero las pérdidas están en la fuga del combustible, como la generación de corrientes parasitas dentro de la celda.
- Los materiales electro-catalíticos constituyen un enorme reto, no solo en la sustitución del platino parcial o totalmente, sino también en la obtención de una mayor eficacia electro-catalítica principalmente en el ánodo.
- Si los diferentes tipos de energía se usan de manera racional habrá muchas posibilidades de tener una sociedad de alta tecnología con relativamente bajo consumo de energía. Se deben usar bienes y servicios más eficientes, adoptar políticas de regulación, educación en el consumo moderado, junto con más inversión e investigación en desarrollar fuentes de energía renovales y amigables con el medio ambiente.

REFERENCIAS

- [1] FERNANDO BALLEENILLA. El final del petróleo barato. 2006
- [2] IDAE. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía “Guía Práctica de la Energía. Consumo Eficiente y Responsable”. IDAE. 2011
- [3] COLLEEN SPIEGEL Designing and Building Fuel Cells. Mc Graw-Hill. 2007.
- [4] BARBIR FRANO. PEM Fuel Cells, Theory and Practice. Elsevier inc. 2005
- [5] STEPHEN J. PADDISON, KEITH S. PROMISLOW. Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells. Springer. 2009
- [6] ZHIGANG QI. Fuel Cell Research Trends. I. O Vásquez Nova. 2010
- [7] DAVID P. WILKINSON, JIUJUN ZHANG, ROB HUI, JEFFREY FERGUS, XIANGUO LI. Proton Exchange Membrane Fuel Cells Materials Properties and Performance. CRC Press Taylor & Francis Group. 2010
- [8] PETER HOFFMANN Tomorrow’s Energy Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet. 2001
- [9] EG&G TECHNICAL SERVICES INC. Fuel Cell Handbook. 2004
- [10] GAVIN D. J. HARPER Fuel Cell Projects for the Evil Genius. McGraw-Hill. 2008
- [11] GUNTHER KOLB. Fuel Processing for fuel cell, WILEY-VCH. 2008
- [12] JAMES LARMINIE, ANDREW DICKS. Fuel Cell Systems Explained. 2 Editions. WILEY 2001
- [13] KARL KORDESCH, GTINTER SIMADER. Fuel Cells and Their Applications. VCH. 2001
- [14] VLADIMIR S. BAGOTSKY. Fuel Cells Problems and Solutions. WILEY. 2009
- [15] T. S. ZHAO. Micro fuel cell Principles and Applications. Elsevier Inc. 2009
- [16] MEHRDAD EHSANI, YIMIN GAO, ALI EMADI. Modern Electric and Fuel Cells Vehicles. CRC Press Taylor & Francis Group. 2010

- [17] YUNUS A. CENGEL, MICHAEL A. BOLES. Termodinámica 6 Edición. Mc. Graw-Hill. 2009
- [18] FRANK P. INCROPERA Fundamentos de Tránsito de Calor. 4 Edición. PEARSON, Prentice Hall. 1999
- [19] JUNG-HO WEE. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. Elsevier. 2006
- [20] www.economia.elpais.com. La demanda actual del petróleo. 2010
- [21] Se acaba el petróleo. Roberto Canogar. UNED, Madrid 2006
- [22] B.J. HOLLAND, J.G. ZHU, AND L. JAMET. Fuel Cell Technology and Application. 2007
- [23] SANDRA M. ROZO, JUAN E. TIBAQUIRA. Celdas de Combustible tipo Membrana de Intercambio Protónico. UTP. 2007
- [24] J. A. BOTAS, J. A. CALLES, J. DUFOUR, G. SAN MIGUEL. La Economía del Hidrógeno – una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. 2005.
- [25] GYU-YEONG CHOE JONG- SOO KIM HYUN- -KUK LEE WON-YONG LEE. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Modeling for High Efficiency Fuel Cell Balance of Plant (BOP).2007
- [26] JOSEPH W. PRATT, LEONARD E. KLEBANOFF, Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Electrical Power Generation On-Board Commercial Airplanes. Sandia National Laboratories. 2011
- [27] CHI-JEN YANG. An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile. ELSEVIER. 2009
- [28] S. O. OBAYOPO, T. BELLO-OCHEDE. Thermodynamic Optimization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell System. 2010
- [29] <http://www.cenit-del-petroleo.com>
- [30] <http://www.motorpasionfuturo.com>