



Editorial de la Universidad
Tecnológica Nacional

**Seminario de Procesos Fundamentales
Físico-Químicos y Microbiológicos
Especialización y Maestría en Medio Ambiente
Laboratorio de Química
F.R. Bahía Blanca – U.T.N.
2009**

**Microbiología de las aguas residuales - Aplicación de
Biosólidos en Suelo**

*Lic. Gustavo Fernando Merli,
Ing. Nestor Omar Ricciuti*

**Evaluación de la calidad del agua de los recursos hídricos
superficiales de la cuenca del arroyo Chasicó; Sudoeste
bonaerense**

Lic. Noelia Torres

→ **Celdas de Combustible
Ventajas de una generación de electricidad limpia y
eficiente vía electroquímica**

Ing. Carlos A. Pistones

**Los efectos de los Campos Electromagnéticos en la salud
*Roberto D'Elmar, Gabriel Mujica, José Luis Haure***

**Microbiología de la leche
*Ing. Mauricio Celis y Lic. Daniel Juárez***

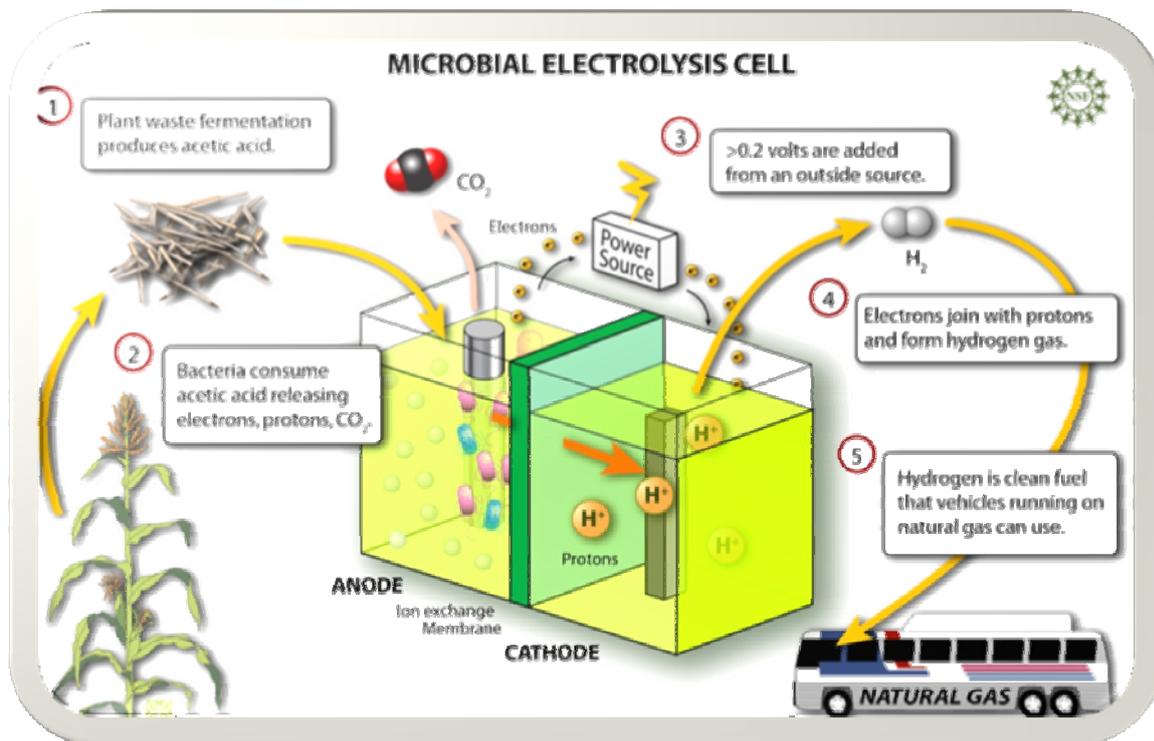
**Síndrome del edificio enfermo
*Ing. Ma. Cecilia Montero***

Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional – edUTecNe

<http://www.edutecne.utn.edu.ar>

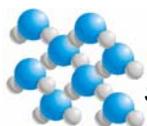
edutecne@utn.edu.ar

LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE:



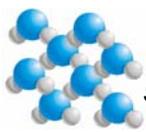
VENTAJAS DE UNA GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD LIMPIA Y EFICIENTE VÍA ELECTROQUÍMICA

*Autor: Ing. Carlos A. Pistonesi
Octubre de 2009*



ÍNDICE

1.	Introducción	3
2.	Objeto	3
3.	Principio de funcionamiento [19].....	4
4.	Eficiencia de las Pilas de Combustible [31]	6
3.1	Reversibilidad de las Pilas de Combustible	6
3.2	Ecuación de Nernst. Voltaje de circuito abierto.....	8
3.3	Rendimiento Termodinámico	¡Error! Marcador no definido.
3.4	Rendimiento de Tensión	¡Error! Marcador no definido.
3.5	Sobrepotenciales y Resistencia Ohmica.....	10
3.6	Efecto de la temperatura sobre el rendimiento	12
3.7	Efecto de la presión sobre el rendimiento	13
5.	Tipos de celdas de combustible [28].....	¡Error! Marcador no definido.
4.1	Acido fosfórico (PAFCs).....	¡Error! Marcador no definido.
4.2	Polímero Sólido ó Membrana de Intercambio Protónico (PEM).....	15
4.3	Carbonato Fundido (MCFCs).....	16
4.4	Óxido Sólido (SOFCs).....	18
4.5	Alcalinas.....	20
4.6	Celdas de Combustible de Metanol Directo	21
4.7	Celda de Combustible Microbiana	22
4.8	Resumen de los tipos de celdas de combustible	23
6.	Beneficios en la utilización de pilas de combustibles.....	23
5.1	Introducción.....	¡Error! Marcador no definido.
5.2	Ventajas ambientales	23
5.3	Alta Eficiencia.....	24
5.4	Las posibilidades de Co-generación	25
5.5	Confiablez.....	¡Error! Marcador no definido.
5.6	Calidad de Energía.....	¡Error! Marcador no definido.
5.7	Facilidad en el emplazamiento	¡Error! Marcador no definido.
5.8	Carácter modular.....	¡Error! Marcador no definido.
5.9	Flexibilidad de operación.....	¡Error! Marcador no definido.
5.10	Posibilidad de generación distribuida.....	¡Error! Marcador no definido.
7.	Conclusiones	26
8.	Bibliografía.....	27



1. INTRODUCCIÓN

Últimamente el cambio climático y sus consecuencias sobre la vida en nuestro planeta han suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alternativas a las tradicionales, basadas en combustibles fósiles, que actualmente dominan nuestro mapa energético. Asimismo, el principio del fin de las reservas mundiales de éstos se producirá más rápidamente si se continúa con el crecimiento actual de la demanda¹. Llegados al punto de producción máxima de petróleo la búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativas se deberá llevar a cabo al margen de ventajas e inconvenientes del modelo actual frente a sus posibles substitutos.

Nos encontramos por tanto con dos importantes argumentos, el medioambiental y el económico, que a pesar de que generalmente son antagonistas, hacen "frente común" para impulsar un cambio en el modelo energético.

La preocupación de la comunidad internacional en lo que concierne al cambio climático quedó expuesta en el protocolo de Kyoto², aprobado por la mayoría de países industrializados a pesar de las negativas como EEUU. En éste se aboga por la reducción en las emisiones de los gases que contribuyen al efecto invernadero en plazos relativamente cortos de tiempo.

El agotamiento a corto-medio plazo de las reservas de combustibles fósiles es motivo de debate, aunque las estimaciones más optimistas hablan de solamente un par de décadas más de petróleo "barato", es decir de producción creciente. Otras predicciones menos optimistas consideran que el pico de producción factible será en un tiempo de no más de 5 años.

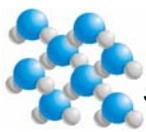
Sea de una manera o de otra, se necesita urgentemente de nuevas formas de obtener la energía de la que depende el bienestar de la sociedad, buscando en la medida de lo posible un mayor compromiso con el medio ambiente. Es precisamente aquí donde el desarrollo de las llamadas energías renovables, esto es solar, eólico, mareomotriz, geotérmico, etc., puede encontrar la solución a nuestros problemas, ofreciendo una considerable cantidad de energía con bajo impacto medioambiental.

En las últimas décadas está teniendo lugar una verdadera revolución en la investigación de los métodos de producción, almacenamiento y conversión de energía. En los últimos años se están desarrollando nuevas tecnologías para generar energía de forma limpia, eficiente y descentralizada. Una posible alternativa la constituyen las **pilas de combustible**. De hecho, estas parecen destinadas a ser campos de alta tecnología en este siglo.

2. OBJETO

En función de lo expuesto es que nos proponemos desarrollar los siguientes objetivos:

- Establecer los lineamientos generales de funcionamiento para este tipo de generación.
- Conocer cuáles son las distintas alternativas constructivas, estableciendo su campo de aplicación específico.
- Determinar las ventajas inherentes, respecto a la generación de energía eléctrica mediante la utilización de combustibles fósiles.



3. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO [19] [1] [2]

La primera celda de combustible se remonta al año 1843, cuando el científico Sir William Robert Grove, construyó una batería de pilas a la que llamó “Batería de Gas Grove”³. Esta consistía en una serie de tubos de vidrio cerrados por un extremo y con el otro introducido en una disolución ácida. La parte superior de los tubos contenía hidrógeno y oxígeno alternadamente y tenían hojas de platino conectadas en serie y en contacto con las fases líquida y gaseosa [2]. Grove descubrió que la misma generaba energía.

Las Celdas de Combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción directamente en energía eléctrica. La diferencia principal con las baterías convencionales es que éstas últimas son acumuladores en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, dejando de producir energía cuando se consumen dichos reactivos. Las Pilas de Combustible, por el contrario, son dispositivos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma indefinida mientras se suministra combustible y oxidante a los electrodos⁴. Sólo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan su vida de operación práctica.

El principio de funcionamiento en el que se basan es el inverso al de la reacción electrolítica⁵. El oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y calor. Se trata, por lo tanto, de una reacción limpia, en la que el único producto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente⁶.

Además, del hidrógeno puro que pueda provenir de la electrólisis a partir de una fuente renovable, u otras fuentes como naftas, gases licuados del petróleo, metanol, etanol, biomasa, etc., que tan solo precisarían de un tratamiento adecuado (reformado, purificación) para adaptarlos a los diferentes tipos de Pilas de Combustible.

El hidrógeno (H_2) penetra por el electrodo negativo (ánodo) y se disocia, en presencia del catalizador, en iones positivos H^+ y electrones. (Figuras N° 1, 2 y 3)

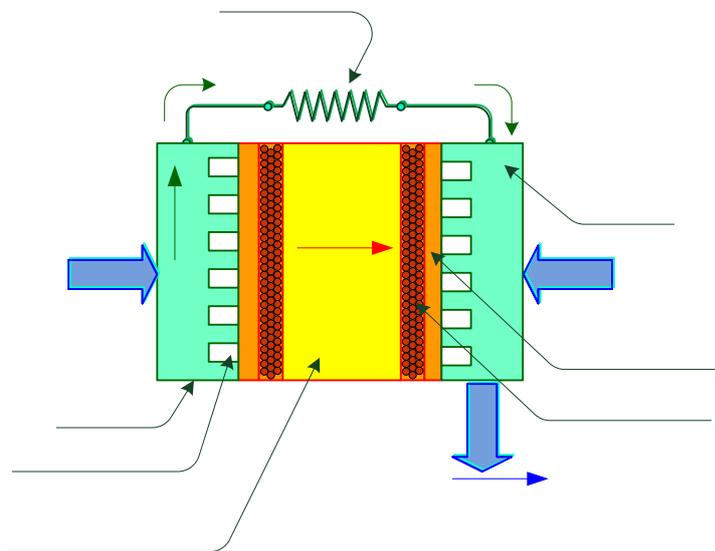


Figura N° 1: Pila de combustible esquemática

⁴ Los electrodos no intervienen en la reacción.

⁵ Las reacciones electrolíticas son aquellas en las que se impone un potencial externo mayor que el potencial reversible de la celda.

⁶ Existen emisiones que veremos más adelante pero que pueden considerarse muy inferiores a las producidas por la generación convencional.

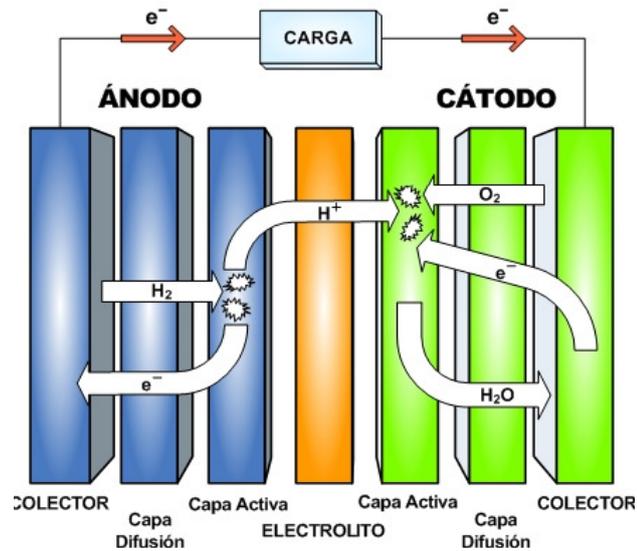


Figura Nº 2: Componentes de una pila de combustible

El oxígeno (O_2) procedente del aire penetra por el electrodo opuesto (cátodo) y se disocia igualmente en presencia del catalizador en iones O_2^- . Los iones positivos del hidrógeno se escapan a través del electrolito en dirección al cátodo, dejando a los electrones libres en el ánodo.

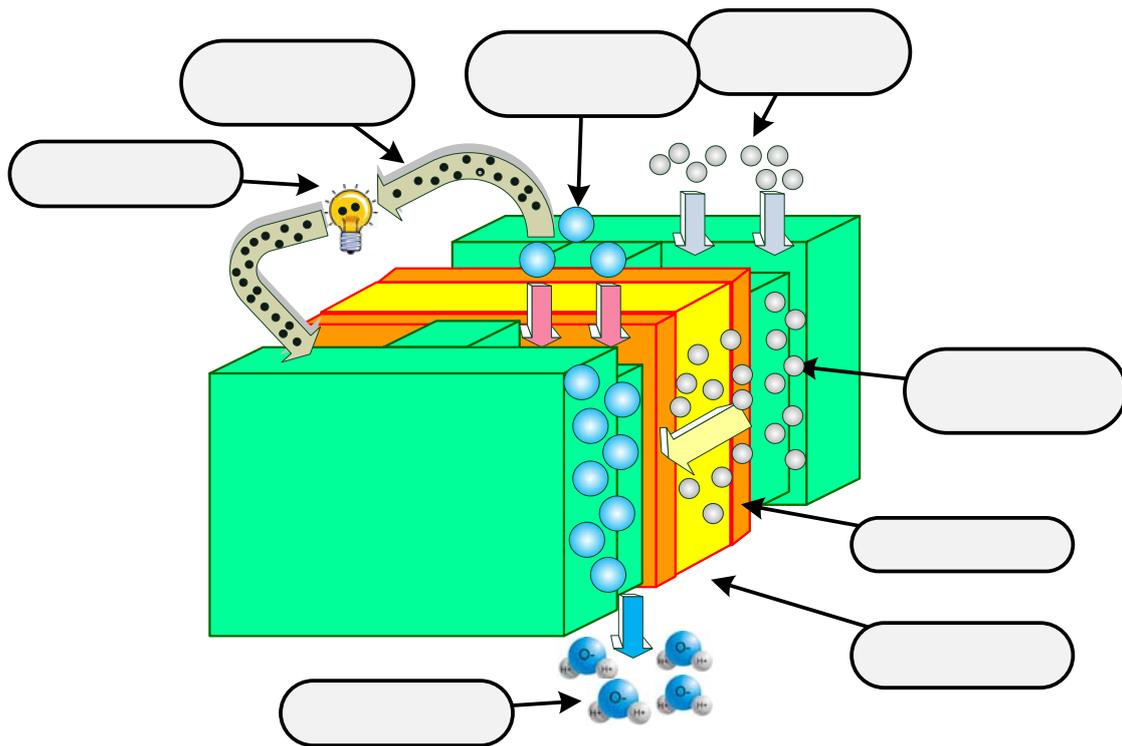
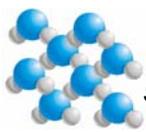


Figura Nº 3: Proceso en una pila de combustible

Si existe un camino eléctrico entre el ánodo y el cátodo los electrones lo recorrerán, produciendo corriente eléctrica. En el cátodo los iones hidrógeno, el oxígeno y los electrones se vuelven a combinar para formar moléculas de agua.

Una celda de combustible es un sistema de flujo estable, en el cual el combustible y el oxidante se suministran desde una fuente externa que provee un medio de transformar energía química en eléctrica, sin combustión y sin contaminar el aire ni el agua, en un proceso continuo

Circulación de
electrones



y directo mediante reacciones de reducción y oxidación en presencia de un catalizador⁷, y elimina los productos de la reacción. De manera ideal, no hay cambio en la composición química del electrolito o de ambos electrodos.

La reacción química que ocurre es **isotérmica** y **continua**. Las celdas no están limitadas por el Principio de Carnot⁸, por lo que pueden alcanzar una mayor eficiencia teórica en la conversión de energía, mientras que las reacciones de combustión involucran grandes variaciones de temperatura, lo cual genera energía como calor o calor y trabajo. Las pérdidas excesivas que se producen en los sistemas de conversión de energía de varias etapas pueden evitarse mediante el uso de celdas de combustible que hacen la conversión en un proceso de una sola etapa. (Véase las figuras N° 22 y 23).

Como se dijo, una reacción ocurre en la superficie de un electrodo que ioniza el combustible y manda los electrones liberados a un circuito eléctrico externo, y en la superficie del otro electrodo ocurre una reacción que recibe electrones del circuito externo que cuando se combinan con el oxidante crean iones. Los iones se combinan en el electrolito para completar la reacción total. Este último, que no es conductor eléctrico, transporta los iones entre los electrodos, para completar el circuito y continuar con el flujo de electrones.

En resumen, una celda de combustible está constituida, básicamente, por las siguientes partes:

- **Los electrodos.** El ánodo, que suministra los electrones al circuito externo, y el cátodo, que los recibe del circuito externo. Los electrodos separan al combustible y al oxidante del electrolito, y están hechos de materiales porosos para incrementar el área sobre la cual ocurre la reacción.
- **El electrolito.** El tipo de electrolito usado clasifica a las celdas de combustible, y determina el flujo de iones y la temperatura de operación de la celda; puede ser ácido, transportando **iones positivos H+**, o alcalino, transportando iones **negativos OH**. Puede ser, además, acuoso, líquido y también sólido, que son los adecuados para celdas que funcionen a elevadas temperaturas.

4. EFICIENCIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE [31]

3.1 REVERSIBILIDAD DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

La variación de energía libre de Gibbs⁹ de un sistema en el que tienen lugar reacciones químicas es indicativa del máximo trabajo neto que se puede obtener y de su evolución.

Cuando, $\Delta G < 0$: el sistema evoluciona de manera espontánea; $\Delta G = 0$: el sistema está en equilibrio y $\Delta G > 0$: el sistema evoluciona espontáneamente en sentido inverso. Esta magnitud está relacionada termodinámicamente con la entalpía de reacción (ΔH , calor total de un sistema) y la entropía de reacción (ΔS , función de estado relacionada con el desorden de la reacción), de acuerdo con la ecuación:

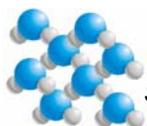
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

La cantidad máxima de energía eléctrica que se puede obtener de una pila está limitada por el segundo principio de la termodinámica, el cual dice que la variación de entropía

⁷ Catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse esencialmente en esta reacción.

⁸ Es un ciclo donde una determinada máquina térmica trabaja absorbiendo una cantidad de calor Q_1 de la fuente de alta temperatura y cede un calor Q_2 a la de baja temperatura produciendo un trabajo sobre el exterior. El rendimiento viene definido por la relación entre las cantidades de calor. A este tipo de máquina se la llama "Máquina de Carnot".

⁹En termodinámica, la energía libre de Gibbs (o energía libre) es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes).



durante un proceso infinitesimal en que se intercambia una cantidad de calor, δq , con el medio (u otro sistema) a una temperatura T viene dada por:

$$\delta S \geq \frac{\delta q}{T}$$

Dónde los signos “= y >” son para procesos reversibles e irreversibles, respectivamente.

La reversibilidad de un proceso, por ejemplo de una reacción de una pila, quiere decir que la reacción global de esta última se puede invertir. Para ello se debe aplicar una diferencia de potencial externa a la pila de manera que el sentido de la corriente se invierta.

A temperatura y presión constantes, la variación de entalpía de la reacción de oxidación del combustible es constante y se puede escribir en función de las variaciones de entropía y de la función de Gibbs de la reacción según:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

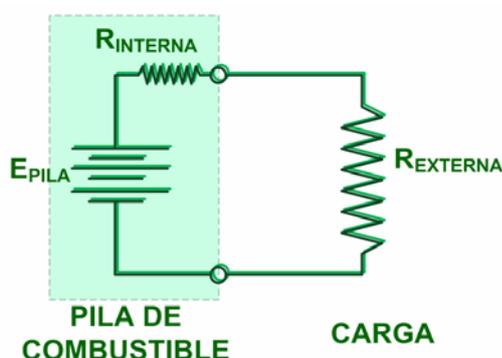


Figura N° 4 Circuito equivalente de la pila y su carga externa

Cuando la pila funciona reversiblemente, es decir, la resistencia externa de la pila tiende a ser infinita (figura N° 4) y la intensidad a 0¹⁰ ($R \rightarrow \infty, I \rightarrow 0$), la variación de la función de Gibbs y el producto de la temperatura por el cambio de entropía son iguales al trabajo eléctrico cedido y al calor intercambiado por la pila, respectivamente:

$$\Delta G = (W_{ELECTRICO})_{REV.} \quad T \cdot \Delta S = q_{REV.}$$

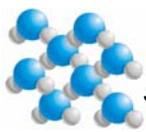
Ahora bien, a medida que la resistencia del circuito externo de la pila disminuye, la pila se aleja progresivamente del comportamiento reversible, y por tanto:

$$\Delta G < W_{ELECTRICO} \text{ y } T \cdot \Delta S > q_{REV}$$

Esto quiere decir que, cuando la corriente aumenta, el trabajo eléctrico cedido por la pila disminuye y el calor intercambiado por la pila aumenta, de manera que siempre la suma de ambos debe ser igual a la variación de la entalpía de la reacción global de la pila (ΔH).

Cuando la pila funciona de manera totalmente irreversible ($R \rightarrow 0, I \rightarrow \infty$), toda la variación de entalpía del proceso se convierte en calor, ya que no hay posibilidad de hacer trabajo eléctrico. Aquí se ve que la conversión de una parte de la energía química dada por el sistema, ΔH , en energía eléctrica es como máximo ΔG y se debe a el paso de una intensidad finita por la pila siempre comporta un cierto grado de irreversibilidad, que se puede atribuir al hecho de que la cinética de las reacciones no es suficientemente rápida y también a la resistencia interna de la pila que hace que una parte del trabajo cedido se convierta en calor por efecto Joule.

¹⁰ La ley de Ohm establece que la corriente es proporcional a la tensión aplicada e inversamente proporcional a la resistencia que presenta el circuito al paso de la corriente



3.2 ECUACIÓN DE NERNST. VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO

El voltaje en circuito abierto de la pila depende de la tendencia que presentan ambos reactivos a reaccionar entre sí. La ecuación de Nernst establece que si la pila funcionara reversiblemente se aprovecharía al máximo la energía libre de Gibbs (ΔG), es decir, el trabajo de la reacción correspondiente al proceso generador de energía eléctrica:

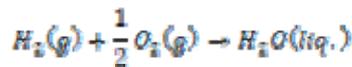
$$W_{ELECTRICO} = \Delta G = -n.F.E$$

Dónde n es el número de equivalentes electroquímicos¹¹, F la constante de Faraday¹² y E la fuerza electromotriz ideal.

En esta ecuación E representa la fuerza electromotriz que coincide, salvo en el signo, con la tensión de salida de la pila (U) sin carga:

$$E = -U$$

La tensión de salida teórica correspondiente por ejemplo a la oxidación del hidrógeno:



Para un proceso reversible e isotérmico puede calcularse de acuerdo con la expresión y considerando el ΔG que ocurre para la reacción anterior con una presión de 1 Atm y una temperatura de 25°C:

$$U = \frac{\Delta G}{n.F} = \frac{237.400 \text{ J.mol}^{-1}}{2 \cdot 96.487 \text{ J.mol}^{-1}.V^{-1}} = 1.229 \text{ V}$$

En caso de que se forme agua en estado líquido como producto final, la tensión de salida de la pila es, por tanto, del orden de 1,229 V. Este valor se conoce como el potencial de oxidación del H₂ (E°) en condiciones estándar de 1 atmósfera de presión y 25°C de temperatura. Sin embargo, la fuerza electromotriz de una pila depende de las presiones parciales de los reactivos y productos en estado gas y de la temperatura de la pila tal como se muestra en la Tabla N° 1 siguiente:

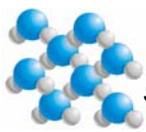
Cell Reactions ^a	Nernst Equation
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2(c) \rightarrow H_2O + CO_2(a)$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O} (P_{CO_2})_{(a)}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2} (P_{CO_2})_{(c)}]$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{CO} / P_{CO_2}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^\circ + (RT/8F) \ln [P_{CH_4} / P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT/8F) \ln [P_{O_2}^2]$

(a) - anode P - gas pressure
(c) - cathode R - universal gas constant
E - equilibrium potential T - temperature (absolute)
F - Faraday's constant

Tabla n° 1: Fuerza electromotriz según la reacción de la celda

¹¹ La primera ley de Faraday establece que "la masa de una sustancia que se desprende o deposita en un electrodo es proporcional a la carga eléctrica que atraviesa la solución electrolítica. La constante de proporcionalidad se llama equivalente electroquímico de la sustancia.

¹² La relación entre el equivalente químico y el equivalente electroquímico de un elemento se denomina la constante de Faraday. (96.500 Coulomb)



La figura N° 5 y la tabla N° 2, muestran la relación del potencial reversible (voltaje ideal) de una pila de combustible con la temperatura. En este caso, el potencial ideal se ha calculado suponiendo que el producto de reacción de oxidación del hidrógeno es agua en estado gas.

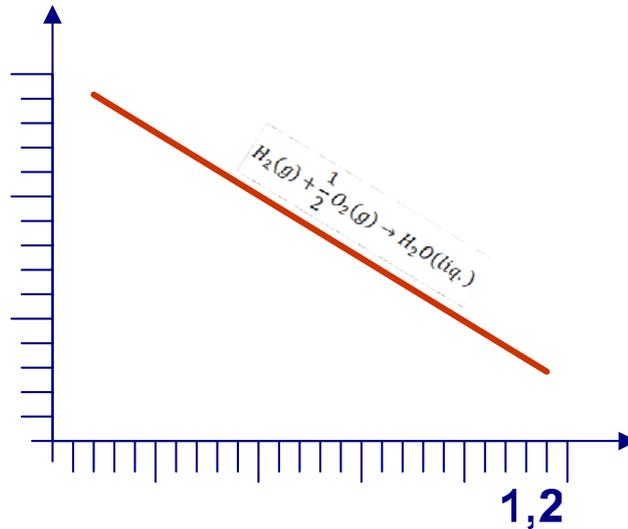


Figura N° 5: variación del potencial reversible con la temperatura absoluta

Se observa que para dicha reacción, el potencial reversible disminuye con el aumento de la temperatura. Ello se debe a que la energía libre de Gibbs desciende (en valor absoluto) a medida que se incrementa la temperatura, porque la variación de la entropía de esta reacción es negativa (reaccionan 3/2 moles de gas para dar 1 mol de gas producto).

Temperature	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (373K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Cell Type		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Ideal Voltage	1.18	1.17	1.16	1.14	1.03	0.99	0.91

Tabla n° 2: Voltaje ideal para cada celda de combustible en función de la temperatura

Si, como resultado de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno, en condiciones estándar, se obtiene agua en estado líquido como producto final, el rendimiento termodinámico llega a ser del 83%:

$$\eta_{\text{TERMODINAMICO}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.400 \text{ J.mol}^{-1}}{286.000 \text{ J.mol}^{-1}} = 0,83$$

Dónde ΔG y ΔH representan la energía libre de Gibbs y la entalpía de la reacción respectivamente.

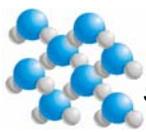
Ingenierilmente, la eficiencia de una pila de combustible frecuentemente se expresa en términos de voltaje real e ideal. Como se describirá detalladamente en las siguientes secciones, el voltaje real es inferior al voltaje ideal debido a pérdidas asociadas a la polarización y a la resistencia óhmica de la pila. Por tanto, la eficiencia de una pila de combustible hidrógeno/oxígeno se puede expresar en función del voltaje real de la pila:

$$\eta_{\text{TERMODINAMICO}} = \frac{\text{Energía generada}}{\Delta H} = \frac{V_{\text{REAL}} \cdot I}{\frac{\Delta G}{0,83}} = \frac{V_{\text{REAL}} \cdot I}{\frac{V_{\text{IDEAL}} \cdot I}{0,83}} = \frac{0,83 \cdot V_{\text{REAL}}}{1,229} = 0,675 \cdot V_{\text{PILA}}$$

Potencial reversible [V]

400

Te



En esta expresión se ha asumido que el combustible se ha consumido totalmente en la pila de combustible, algo común en muchos sistemas de generadores de energía. Esta eficiencia también se conoce con el nombre de eficiencia de voltaje. Sin embargo, en las pilas de combustible normalmente el combustible no se consume totalmente. Para calcular la eficiencia real, se debe multiplicar la eficiencia de voltaje por un factor de utilización de combustible:

$$\eta_{\text{TERMIDINAMICO}} = \frac{V_{\text{REAL}} \cdot I}{G_{\text{H}_2} \cdot \text{HHV}_{\text{H}_2} \cdot \eta_{\text{H}_2}}$$

Dónde V_{REAL} e I son el voltaje (V) y la densidad de corriente (A/cm²) de salida de la celda, G_{H_2} es el flujo de hidrógeno en el ánodo (mol/h), HHV_{H_2} es el valor del calor más alto cedido en la reacción del hidrógeno para dar vapor de agua (J/mol) y η_{H_2} es el factor de utilización del hidrógeno en el ánodo [2].

3.3 SOBREPOTENCIAL Y RESISTENCIA ÓHMICA

El potencial de pila decrece con la densidad de corriente debido a la existencia de diversos tipos de pérdidas o resistencias irreversibles. Estas pérdidas con frecuencia se refieren a una polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje, aunque realmente solo las pérdidas óhmicas se comportan como una resistencia [2]. Por tanto, diversos fenómenos contribuyen a pérdidas irreversibles de potencial de pila de combustibles:

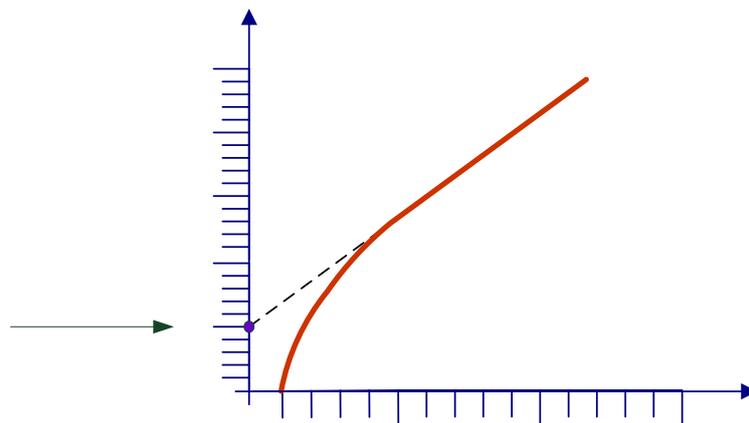


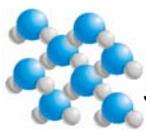
Figura N° 6: rendimiento de activación según la ecuación de Tafel

- **Polarización óhmica:** Las pérdidas de tipo óhmico las causan la resistencia iónica en el electrolito y electrodos, la resistencia electrónica en los electrodos, los colectores de corriente e interconectores, y las resistencias de contacto. La resistencia óhmica es proporcional a la densidad de corriente y depende de la selección de materiales, de la geometría de los apilamientos y de la temperatura. Como el electrolito y los electrodos siguen la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas pueden expresarse por la ecuación:

$$\eta_{\text{OHM}} = I \cdot R_{\text{INTERNA}}$$

Dónde i es la densidad de corriente y R es la resistencia total de la celda, la cual incluye las resistencias electrónica, iónica y de los contactos.

- **Polarización de concentración:** Se da como resultado de la limitación de las velocidades de transporte de masa de los reactantes y productos, es decir, de la difusión de las diversas especies en fase gas que intervienen en la reacción. Depende de la densidad de



corriente, de la actividad de los reactantes y de la microestructura de los electrodos (porosidad interconectada).

$$\eta_{\text{conc.}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Dónde i e i_L son la densidad de corriente y la densidad de corriente límite respectivamente, la segunda de las cuales pueden expresarse mediante la primera ley de Fick¹³:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta}$$

Dónde D es el coeficiente de difusión de las especies reactantes, C_B es la concentración en el flujo de los gases reactantes, C_S es la concentración en la superficie de los electrodos y δ es el espesor de la capa de difusión. La densidad de corriente límite (i_L) es una medida de la velocidad máxima a la que un reactante puede ser suministrado a un electrodo y se obtiene cuando la $C_S=0$.

La figura N° 7 representa un gráfico V-I correspondiente a una pila de combustible de baja temperatura, en el cual se pueden distinguir fácilmente los efectos de los tres tipos de polarización.

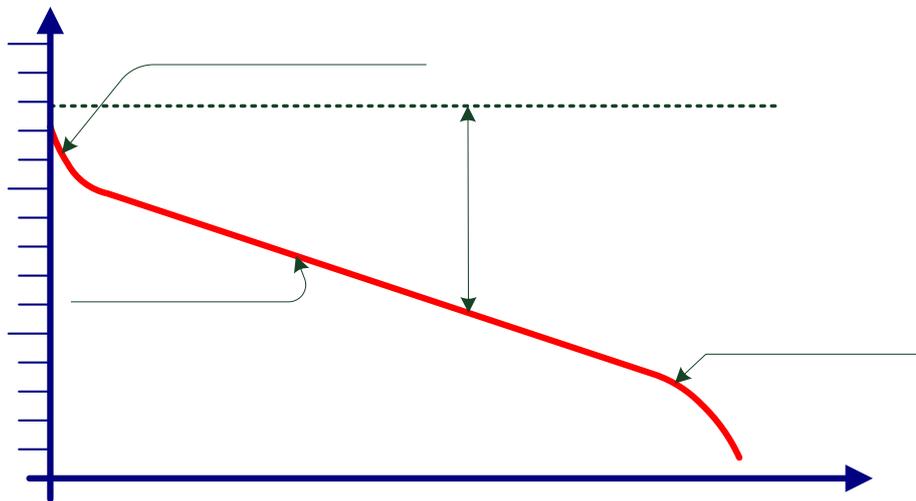


Figura N° 7: Curva V-I de una pila de combustible de baja temperatura

Hasta ahora se han descrito globalmente los tres tipos de pérdidas que causan la disminución del voltaje ideal de la pila. No obstante, también es posible expresar la polarización total para cada componente, η_{ANODO} , η_{CATODO} y $\eta_{\text{ELECTROLITO}}$. Así la polarización de los electrodos es la suma de los sobrepotenciales de activación y concentración, suponiendo que las pérdidas óhmicas sean despreciables:

$$\eta_{\text{ANODO}} = \eta_{\text{ACT-ANODO}} + \eta_{\text{CONC-ANODO}}$$

$$\eta_{\text{CATODO}} = \eta_{\text{ACT-CATODO}} + \eta_{\text{CONC-CATODO}}$$

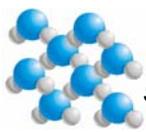
$$V_{\text{ANODO}} = E_{\text{ANODO}} + |\eta_{\text{ANODO}}|$$

$$V_{\text{CATODO}} = E_{\text{CATODO}} - |\eta_{\text{CATODO}}|$$

En el electrolito y en las interfaces ánodo-electrolito y electrolito-cátodo las pérdidas son mayoritariamente de tipo óhmico, puesto que se encargan de conducir iones.

Región de polarización de activación
(pérdidas de reacción)

¹³ La ley de Fick es una ley cuantitativa en forma de ecuación diferencial que describe diversos casos de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico o térmico.



En la figura N° 8, se ilustra la contribución a la polarización de cada componente de los diversos fenómenos que producen pérdidas irreversibles de potencial. Para el cátodo se han representado las curvas de sobrepotencial correspondientes a un cátodo expuesto a un ambiente de aire y a otro de oxígeno. Se observa la importancia de la atmósfera, ya que para el cátodo que está en contacto con oxígeno las pérdidas son sensiblemente inferiores respecto al que contiene un 20% de oxígeno (aire) [2].

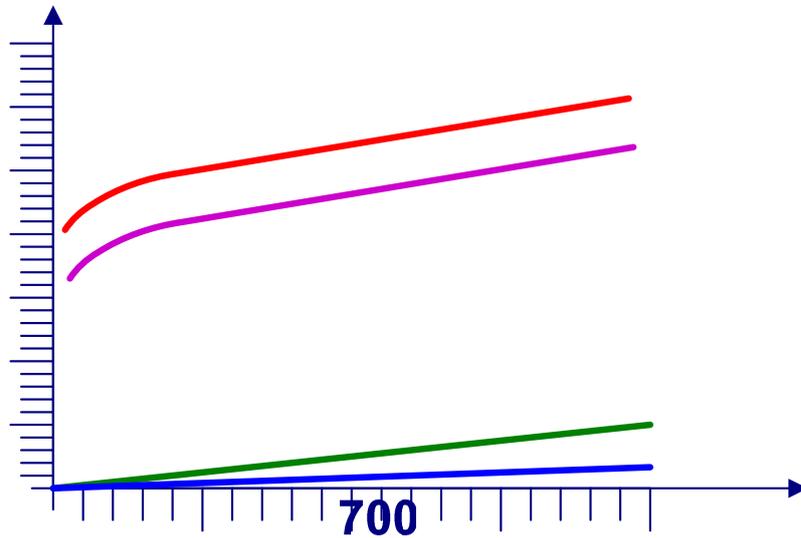


Figura N° 8: Pila de combustible: pérdidas irreversibles de potencial

Finalmente, el voltaje de la pila se puede expresar incluyendo los voltajes de los electrodos y la resistencia óhmica:

$$V_{CELDA} = V_{CATODO} - V_{ANODO} - i.R$$

Combinando las ecuaciones, se obtiene que:

$$V_{CELDA} = E_{CATODO} - |\eta_{CATODO}| - (E_{ANODO} + |\eta_{ANODO}|) - i.R$$

$$V_{CELDA} = \Delta E - |\eta_{CATODO}| - |\eta_{ANODO}| - i.R$$

Dónde $\Delta E = E_{CATODO} - E_{ANODO}$, es decir, el potencial reversible.

3.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL RENDIMIENTO

El rendimiento termodinámico de una pila de combustible depende de la tensión de salida y siempre es inferior al 100%. Incluso bajo condiciones isotérmicas y reversibles (ideales), no puede convertirse la totalidad de la energía térmica en energía eléctrica, pues siempre se produce una pequeña pérdida de calor. Por ello, a priori, conviene operar a una temperatura lo más baja posible para obtener una tensión elevada y así un alto rendimiento (eficiencia). (Figura N° 9)

Polarización [mV]

Pérdidas en el c
Pérdidas en el

Pérdid

200

400

Densidad de Cor

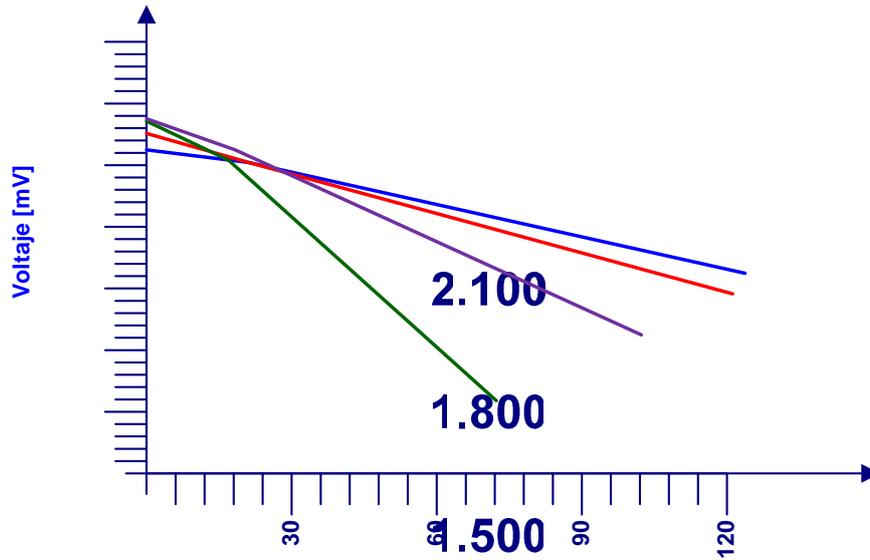
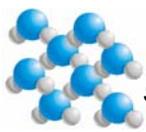


Figura N° 9: Pila de combustible: densidad de corriente - Voltaje

Sin embargo, para alcanzar densidades de potencia elevadas es necesario que las densidades de corriente (para un voltaje constante) o los voltajes (para una densidad de corriente constante) sean lo más altos posibles. Ello se consigue aumentando la temperatura de operación de la pila para disminuir las pérdidas de los electrodos (sobrepotenciales) y electrolito (resistencia óhmica) [2].

La influencia de la temperatura sobre las pérdidas es más importante que sobre el potencial estándar, dependencia exponencial para las primeras y lineal en el segundo. Por tanto, el efecto neto es que el voltaje de operación aumenta con la temperatura para una intensidad constante. Este comportamiento se cumple para un amplio rango de densidades de corriente, excepto para las muy bajas, en la que las pérdidas son tan pequeñas que el efecto sobre el potencial estándar es dominante (ver figura N° 9).

3.5 EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO

En la figura N° 10 se observa que un aumento de presión a intensidad constante lleva asociado un incremento de tensión, siendo este aumento mayor para el salto de 1 a 3 bar que de 3 a 5 bar y así sucesivamente.

Densidad de C

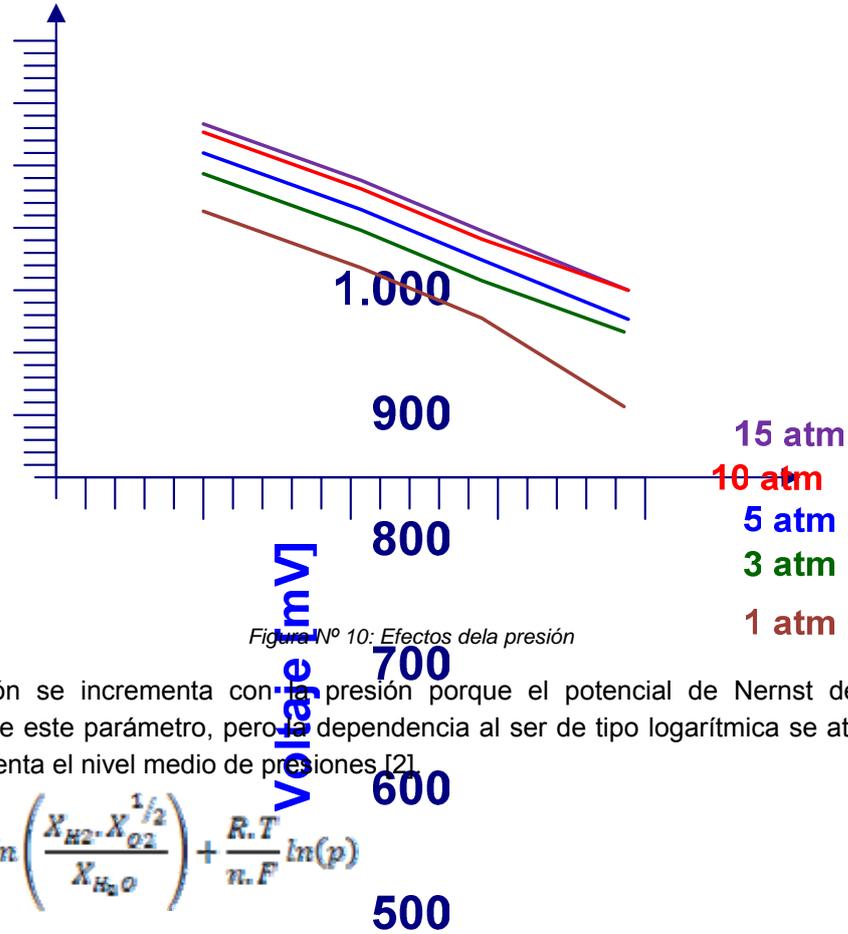
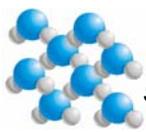
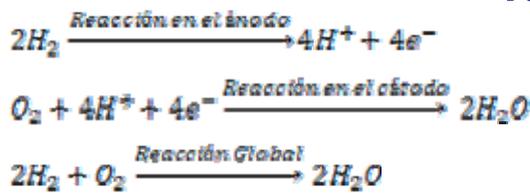


Figura Nº 10: Efectos de la presión

La tensión se incrementa con la presión porque el potencial de Nernst depende funcionalmente de este parámetro, pero la dependencia al ser de tipo logarítmica se atenúa a medida que aumenta el nivel medio de presiones [2].

$$E = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \left(\frac{X_{H_2} \cdot X_{O_2}^{1/2}}{X_{H_2O}} \right) + \frac{R.T}{n.F} \ln(p)$$

La reacción que se produce en los electrodos y la reacción total son:



En la figura siguiente podemos ver una pila de este tipo.

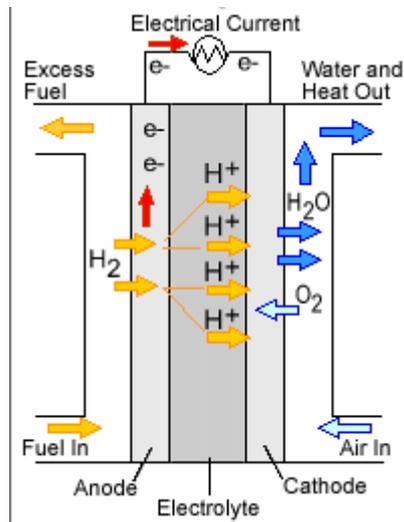
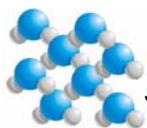


Figura Nº 11: Pila de combustible PAFC

150
 Densidad de C 300



4.1 POLÍMERO SÓLIDO Ó MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEM).[13][35][10]

Esta tecnología es la causante del impulso de las pilas de combustible, tanto en consideraciones de producción de energía como en las aplicaciones de automoción. El desarrollo de las PEM se produce cuando se utiliza el electrolito polimérico adecuado: el Nafión¹⁴

No resulta la más eficiente de las pilas de combustible, pero indudablemente aporta una ventaja frente a otras tecnologías: contiene un electrolito sólido y opera a bajas temperaturas. También confiere una alta densidad de potencia¹⁵ al sistema, lo cual las hace ideales para aplicaciones de automoción, donde el espacio y el peso son fuertes condicionantes. Y no les afecta el CO₂, que es la gran desventaja de las PAFC.

La temperatura de operación de estas pilas ronda los 80°C. Esto las dota de un arranque rápido y de un enfriamiento también rápido, a la vez que una respuesta adecuada ante los cambios de demanda de potencia. Todo esto, junto con el estado sólido del electrolito, las hace sumamente adecuadas para su uso en automóviles.

Las pilas de combustible de polímeros sólidos utilizan como electrolito una membrana de polímeros con un componente ácido, llamada membrana de intercambio de protón, por eso a estas pilas de combustible se les da también el nombre de pilas de membrana polimérica o de intercambio protónica. La misma tiene la capacidad de transportar protones desde el ánodo al cátodo, pero también hace de barrera para separar los gases del ánodo y el cátodo, aislando el suministro rico en hidrógeno en el cátodo de los gases oxidantes en el ánodo. Requiere una hidratación con el fin de operar adecuadamente, y por ello se ha de situar un humidificador externo cercano, aunque actualmente se están desarrollando sistemas de auto-humidificación para paliar este problema. El material básico usado para la membrana es un polímero fluorocarbonado similar al Teflón (Nafión), que contiene grupos de ácidos con protones libres que pueden migrar a través del material.

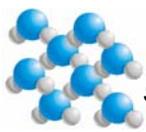
En las PEM suele usarse estructuras, llamadas MEA o montaje de electrodos de la membrana, que consisten en una membrana de intercambio de protones revestida por un catalizador (membrana recubierta por catalizador, CCM), cuya superficie está cubierta por una capa catalítica/carbónica/unificadora, entre dos capas de conducción microporosas (que funcionan como las capas de difusión del gas y colectores de la corriente).

El electrolito se sitúa entre los dos electrodos (figura N° 12), normalmente compuestos por un paño de carbono base, con un revestimiento hidrófobo para que no haya migración de agua, y una pequeña cantidad de platino que actúa como catalizador. En un principio la cantidad de platino presente en el revestimiento era bastante elevada (4-5 mg/cm²), porque trabajar a baja temperatura obliga a utilizar cantidades importantes de catalizador, pero se ha logrado reducir hasta niveles cercanos a los 0.2 mg/cm². Es muy importante mantener un íntimo contacto entre el electrolito y los electrodos en esta pila, porque a diferencia del resto, el electrolito no se mueve.

Los electrodos están sujetos a unas hojas de placas bipolares (comúnmente grafito) que actúan como colectores además de cómo conductores de gas y que son resistentes a la corrosión. Las placas bipolares son placas de conducción que actúan como un ánodo para una célula y un cátodo para la adyacente. Estas placas han resultado costosas y difíciles de fabricar hasta la fecha, aunque desarrollos recientes han permitido obtener placas bipolares de metal con revestimiento delgado resistente al electrolito ácido, a unos costes bastante más atractivos. En un futuro también puede ser posible el desarrollo de polímeros conductores (que puede ser un compuesto relleno de carbono). Las placas incorporan normalmente canales de flujo para la

¹⁴ Nafion es un polímero fluorocarbonado similar al Teflón, que contiene grupos de ácidos con protones libres que pueden migrar a través del material.

¹⁵ La densidad de potencia es la cantidad de potencia por unidad de volumen (Watt/dm³)



alimentación de fluidos y pueden contener también conductos por los que hacer circular agua de refrigeración que evite sobrecalentamiento.

La reacción que se produce es:



En la figura siguiente podemos ver una pila de este tipo

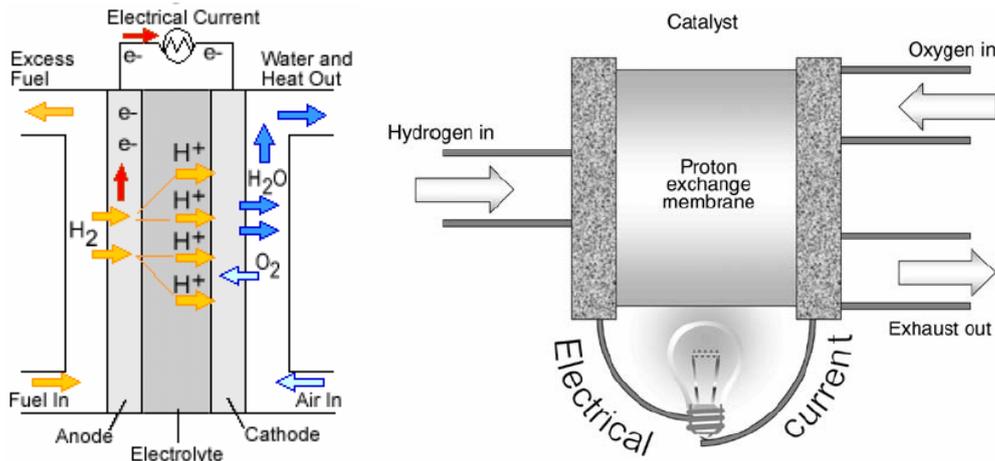


Figura Nº 12: Pila de combustible PEM

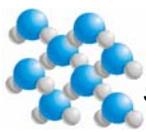
4.2 CARBONATO FUNDIDO (MFCs).[1][2][8][24]

Estas pilas de combustible operan a temperaturas tan elevadas que mantienen el electrolito en un estado líquido durante la operación. Opera a unos 550-650°C con unos rendimientos netos del 50-60%. Realmente su funcionamiento óptimo parece estar en temperaturas cercanas a los 800°C ó 900°C, sin embargo a estas temperaturas resultaría inviable utilizar materiales convencionales de acero inoxidable en los componentes, lo cual incrementaría el coste de los equipos hasta límites insospechados.

Esta temperatura de operación (550°C a 650°C) es lo suficientemente alta como para permitir la transformación de combustibles ricos en hidrógeno directamente en el ánodo de la pila de combustible, sin necesidad de utilizar costosos catalizadores adicionales. Entre los combustibles más utilizados se incluyen gas natural, gas de refinería, biogás procedente de la degradación biológica de residuos y otros combustibles gaseosos procedentes de la gasificación de la materia derivada del carbón. La temperatura de operación también es lo suficientemente elevada como para suministrar un apreciable calor a las aplicaciones de cogeneración y posiblemente para optimizar el rendimiento en los ciclos de turbinas de vapor, y a la vez permite el uso de materiales metálicos convencionales en el sistema. En aplicaciones alternativas, el calor podría ser utilizado en una turbina para incrementar la presión de operación de la celda, aumentando así su rendimiento.

Estas características operativas de la pila de combustible de carbonatos fundidos hacen que esta tecnología sea adecuada para un uso en sistemas de generación de energía de gran tamaño, sistemas descentralizados o aplicaciones remotas y también para aplicaciones de cogeneración a escala comercial e industrial.

Debido a las altas temperaturas de trabajo, el combustible se alimenta directamente al ánodo donde se reforma por la elevada temperatura y de la capa de catalizador existente. Por otra parte el agente oxidante (oxígeno en el aire) se alimenta al cátodo donde se mezcla con



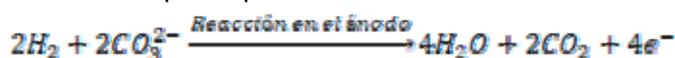
CO₂. Una vez alimentados ánodo y cátodo, la pila procede de la siguiente manera: el oxígeno del cátodo reacciona con el CO₂, dando lugar a cationes CO_3^{2-} que migran hacia el ánodo de la pila, produciendo una corriente iónica. En el ánodo los iones reaccionan con el hidrógeno del combustible (y en menor medida con el CO) para producir agua, CO₂ y electrones. Estos electrones por su parte migran por el exterior hacia el ánodo, generando una corriente eléctrica. El uso del CO₂ en el ánodo es propio de este desarrollo y su único problema reside en la recirculación del CO₂ del ánodo al cátodo, cuestión que debe ser ampliamente investigada con el fin de mejorar el proceso y optimizar el coste del mismo. Por otra parte, es de destacar que esta cuestión añade una complicación en relación a la tecnología propia de las pilas de óxidos sólidos.

El electrolito de carbonato se encuentra en forma de teja o matriz. Consiste en una mezcla de polvos cerámicos y garantiza una estructura sólida, aunque no realiza ninguna función eléctrica o electroquímica en las reacciones que tienen lugar dentro de la pila. La plasticidad de la teja a altas temperaturas provee a la pila de un sellado robusto para el gas, hecho que supone uno de los mayores retos para las pilas de alta temperatura. El electrolito consiste en una mezcla de carbonatos de metales alcalinos fundidos (litio-sodio o litio-potasio) que se inmoviliza en el polvo cerámico. La distribución del electrolito en la matriz debe ser homogénea y no debe caer por debajo de un determinado nivel, con el fin de evitar que el gas se desplace hacia otros lugares, provocando un rápido deterioro en la pila. La gestión del electrolito (distribución optimizada sobre los componentes de las distintas celdas) constituye pues un aspecto fundamental en los sistemas de pilas de carbonatos fundidos, con el fin de optimizar el rendimiento y mejorar el tiempo de vida del propio sistema. Esta gestión también requiere mejorar los procesos de pérdidas que tienen lugar en el apilamiento, debidos a la volatilización, corrosión y migración del electrolito. Actualmente los desarrollos y procesos acontecidos en el electrolito no se encuentran en una fase avanzada y se realizan investigaciones en este aspecto para mejorar la eficiencia de la pila.

En relación a los electrodos (ver figura 13), el cátodo está compuesto por óxido de níquel y el ánodo por una aleación de níquel-cromo, alcanzando un 10% de cromo en peso. Este último constituye un importante componente, al contribuir a mantener unidos los compuestos sin tener que utilizar un proceso de sinterización a alta temperatura. La disolución del óxido de níquel en el cátodo durante la operación constituye un problema importante, pues este puede depositarse en el electrolito y en el ánodo y puede provocar un cortocircuito en la pila. Se están investigando materiales alternativos para el cátodo, los cuales podrían permitir la disminución de la temperatura de operación y con ello permitir solventar los problemas de corrosión y disolución del óxido de níquel. Los posibles materiales alternativos están constituidos por sales de litio, aunque la conductividad de estos materiales necesita ser mejorada mediante el dopaje con elementos tales como el cobalto, el cobre o el manganeso. El deslizamiento del ánodo puede constituir otro posible problema, que tiende a acontecer durante la construcción de la pila, debido a las fuerzas de compresión. En este caso también se están estudiando alternativas en los materiales con el fin de combatir estos efectos, y los ensayados hasta la fecha son las sales de litio y las aleaciones de níquel-aluminio.

A pesar de que los materiales utilizados en esta tecnología no han variado sustancialmente durante los últimos veinte años, la tecnología de pilas de combustible en sí misma sí ha progresado considerablemente en este periodo, al igual que su operación. Se han resuelto muchos problemas tales como el deslizamiento, la humedad, la corrosión o la disolución de los materiales del cátodo y la gestión del electrolito, dando lugar a productos posiblemente comercializables.

La reacción que se produce es:





En la figura siguiente podemos ver una celda de este tipo:

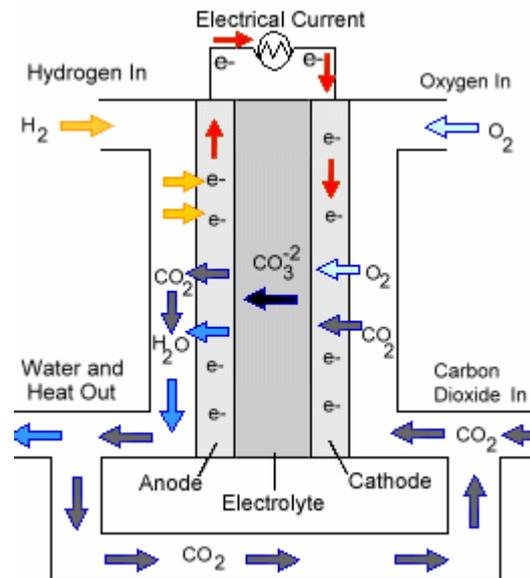


Figura Nº 13: Pila de combustible MCFC

4.3 ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs).[1][2][22][23]

Esta tecnología se encuentra en un estado de desarrollo menor al de pilas de ácido fosfórico o las de carbonatos fundidos, sin embargo tiene grandes perspectivas de demostración y comercialización. Hasta la fecha se había considerado a esta tecnología como propia de una tercera generación, detrás de las mencionadas, aunque esta perspectiva está cambiando en los tiempos presentes.

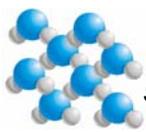
La naturaleza sólida de todos los componentes produce una menor corrosión y elimina los problemas inherentes al manejo de electrolitos líquidos. Sus eficiencias no resultan tan elevadas como las correspondientes a pilas de carbonatos fundidos, debido a las caídas de tensión a lo largo de la celda. Por ello, se les suponen unos rendimientos del 50-55% en comparación con el 50-60% de las pilas de carbonatos fundidos, aunque la adición de una turbina, en proceso de cogeneración, podría mejorar este término. En efecto, la operación a altas temperaturas, provoca que los gases de salida posean temperaturas muy altas y este calor residual puede dirigirse hacia la mejora de eficiencia en los ciclos térmicos, dando lugar a altísimos rendimientos en el proceso. Se espera que estos rendimientos alcancen un 70% en pilas de combustible combinadas con turbinas de gas.

Todo esto las hace particularmente interesantes para su uso en generación a gran escala y también en generación distribuida, por la capacidad de integración en ciclos con turbinas de vapor o gas, siendo este último el campo de aplicación más inmediato.

Esta tecnología sin embargo acaba de empezar su desarrollo en tamaños importantes para su aplicación, y evidentemente todavía se necesitan conocer muchos datos correspondientes a la durabilidad, comportamiento y operación de estos sistemas.

Los costes constituyen también un elemento a mejorar, pues resultan mucho más elevados que los correspondientes a otras tecnologías, aunque este es un factor en el cual se están realizando fuertes inversiones en investigación.

Los iones O₂⁻ (ver figura 14) migran del cátodo al ánodo a través del electrolito donde se recombinan con el hidrógeno para formar agua (o en menor medida con el CO para formar



CO₂). Los electrones liberados en el proceso pasan a través de un circuito exterior al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para formar iones O₂⁻.

Las pilas de óxidos sólidos trabajan con hidrógeno seco o humedecido y con CO como combustible. Las altas temperaturas permiten un reformado interno (en el sitio) y también permiten la utilización de combustibles con relativamente grandes niveles de impurezas, tales como gasóleo ó gas de carbón (aunque estos necesitarán un pre-reformado). Al igual que con las pilas de carbonatos fundidos, permite considerar el CO como un combustible en lugar de un contaminante y también reduce la necesidad de reformado con vapor previa a su introducción. Por ello, los contenidos en azufre permitidos son muy superiores a los de las otras tecnologías, aunque se necesita profundizar en otros temas tales como los efectos producidos por metales pesados. Por otra parte el reciclado del CO₂ no necesita ser llevado a cabo, lo cual introduce evidentes ventajas con respecto a las pilas de carbonato fundidos.

Las pilas de combustible de óxidos sólidos operan normalmente a 1000°C, la temperatura más alta alcanzada por esta innovadora tecnología. Sin embargo, a estas temperaturas los materiales deben ser cuidadosamente estudiados, impidiendo el uso de materiales convencionales como el acero inoxidable en la pila y en los equipos auxiliares. Esto ha provocado un resurgimiento del interés en pilas que trabajen a temperaturas por debajo de los 450°C, lo cual puede mejorar los costes de la celda y de la planta en sí misma, además de reducir los problemas estructurales, aumentar el tiempo estimado de vida y suponer la captación de nuevos mercados. En este caso, se podría utilizar el acero inoxidable para construir placas bipolares que unieran los electrodos a temperaturas inferiores a los 750°C, en lugar de los costosos materiales cerámicos actualmente demandados.

El electrolito utilizado en estas pilas se corresponde generalmente con el desarrollo de materiales cerámicos, disponibles para un rango de temperatura entre los 450°C y los 1000°C. El más comúnmente utilizado es el circonio, aunque otros materiales están siendo investigados para su aplicación a temperaturas más bajas.

Realmente la posibilidad de reducir la temperatura de operación pasa por dos vías: una consistiría en reducir el espesor del electrolito y la otra en usar electrolitos con menores energías de activación.

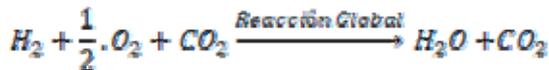
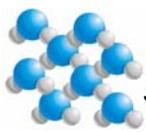
El cátodo actúa en un ambiente oxidante y se alimenta bien con oxígeno, bien con aire. A altas temperaturas resulta un oxidante muy potente y esto impide el uso de metales de bajo coste en lugar de metales nobles, óxidos semiconductores u óxidos conductores. El ánodo actúa en un ambiente reductor del gas combustible y permite el uso de un gran rango de metales, de los cuales el níquel poroso ha sido el más utilizado hasta la fecha. La resistencia de estos electrodos constituye la mayor fuente de pérdidas y caída de tensión en estas pilas, y sobre todo en los casos en los que disminuye la temperatura de operación. Por ello los desarrollos de pilas de media y baja temperatura pasan por investigar electrodos caracterizados con menores pérdidas resistivas.

Para la conexión de ánodo y cátodo se utilizan materiales que pueden ir desde los costosos materiales cerámicos hasta el acero inoxidable de bajo coste, todo ello dependiendo de la temperatura de operación.

Basándonos en las propiedades de estos últimos y en el comportamiento del material cerámico componente del electrolito, se distinguen tres regímenes de operación en función de la temperatura de operación: alta temperatura (>900°C), temperatura intermedia (700-900 °C) y baja temperatura (450-700°C). Estas temperaturas de operación evidentemente condicionarán aspectos tales como el tipo de reformado, la operación conjunta con ciclos turbinados o el tipo de equipo requerido.

La reacción que se produce es:





En la figura siguiente podemos ver una celda de este tipo:

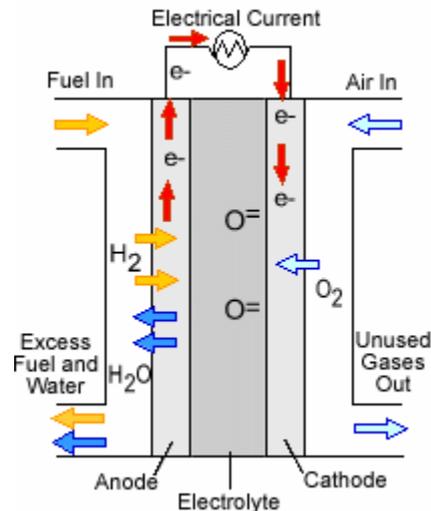


Figura N° 14 Pila de combustible SOFC

4.4 ALCALINAS.[1][2]

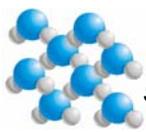
Utilizadas desde hace mucho tiempo por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta 70%. Estas utilizan hidróxido de potasio como electrolito. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales pero varias compañías están examinando formas de reducir estos costos y mejorar la flexibilidad en su operación. (Ver figura N° 15)

El electrolito consiste en una solución de un 35%-40% en peso de hidróxido de potasio (KOH) en agua. Este puede a su vez encontrarse contenido en una matriz (aplicaciones espaciales) o bien en recirculación, actuando en este caso como refrigerante y transportando el agua fuera del sistema en el caso de funcionamiento inverso. Los electrodos están separados por una membrana de amianto en ambos casos.

En relación a los electrodos de estas pilas, el ánodo y el cátodo están constituidos por diferentes materiales en función de la variante tecnológica utilizada. El modelo actualmente utilizado es una mezcla de carbono activado y PTFE en sus electrodos, en donde una pequeña cantidad de platino actúa como catalizador. Estos electrodos están vinculados a una malla de níquel como colector de corriente, con un esqueleto de plástico moldeado actuando como manifold de gas, agua y electrolito. La limitada presencia de etapas a alta temperatura y los montajes en seco, permiten garantizar un proceso de producción relativamente económico en relación con otros tipos de pilas. A la par, el rango de catalizadores disponibles para estas aplicaciones también es superior al de otras tecnologías, destacando el níquel y la plata en sustitución del platino.

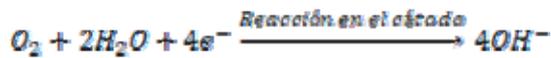
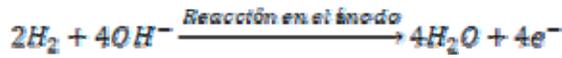
Con respecto a su operación, la eficiencia de estas pilas (utilizando oxígeno e hidrógeno puros) se acerca al 63%. La utilización de aire en lugar de oxígeno puro reduce la eficiencia a valores cercanos al 50%, pero sin embargo esta variante introduce una mejora en los costes y da lugar a unas mejores consideraciones de seguridad.

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



temperaturas más elevadas y la operación a presión da lugar a una densidad de potencia más alta (menor volumen para una misma potencia), aunque esto se ha de realizar a costa de un incremento de la complejidad. Para aplicaciones prolongadas en el tiempo las AFC de KOH o de NaOH, sólo se pueden usar con oxígeno puro o con aire exento de CO₂; el aire contiene CO₂, que reacciona con el electrolito transformándolo en mezclas de carbonatos y bicarbonatos, decayendo la actividad del electrolito.

La reacción que se produce es:



En la figura siguiente podemos una celda de este tipo:

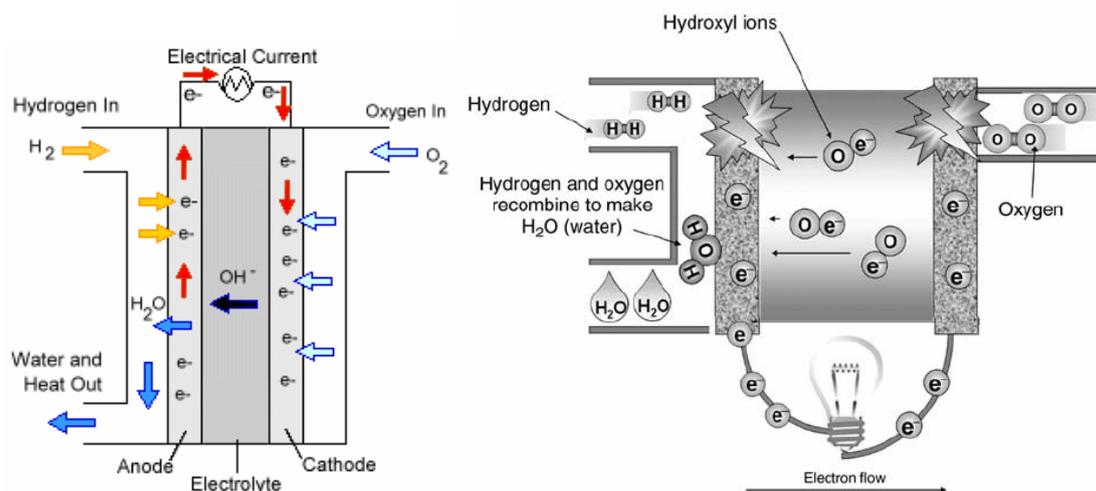


Figura N° 15 Pilas de combustible alcalinas

4.5 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO[1][2]

Es una variante de las PEM y se caracteriza básicamente por utilizar metanol (CH₃OH), en forma gaseosa o líquida, como combustible de alimentación. (Ver figura N° 16)

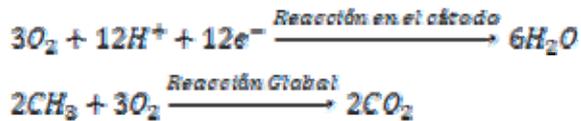
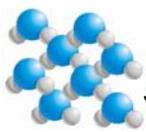
Concretamente suele utilizar una mezcla de un 3% de metanol en agua como combustible y aire u oxígeno como oxidante. Su desarrollo permitiría utilizar este combustible directamente sin implementar el reformador en el sistema porque el metanol se oxida directamente en el ánodo sin ninguna modificación del hidrógeno.

No son muchos los desarrollos mostrados en esta tecnología, aunque algunos de ellos muestran un funcionamiento similar al de las pilas de polímeros sólidos con una membrana de intercambio iónico, electrodos de carbono, y una mezcla de platino y rutenio como catalizador en el cátodo y platino en el ánodo. Se habla de rendimientos cercanos al 20% a 90°C, aunque se esperan alcanzar eficiencias del 40% en un breve plazo de tiempo.

Su desarrollo significaría un considerable avance en las consideraciones de complejidad, coste y peso debido a la ausencia de reformador, aunque esta tecnología aún está por perfeccionar. El mayor problema que presentan es el fenómeno del “cross over” que consiste en que moléculas de metanol logran atravesar la membrana, inutilizan el catalizador del otro lado e inutilizan la pila.

La reacción que se produce es la siguiente:





En la figura siguiente podemos ver una celda de este tipo:

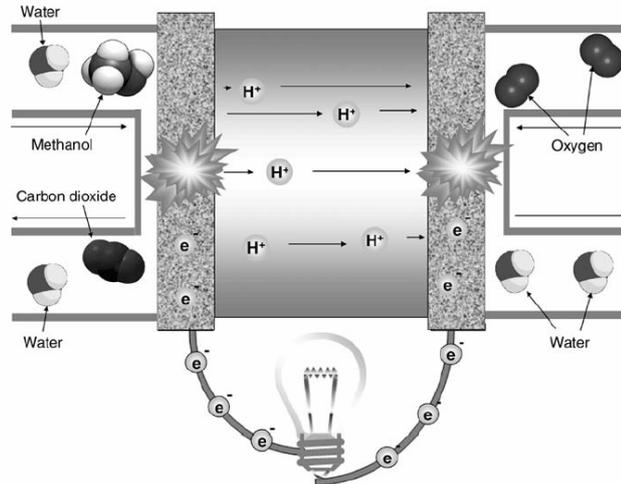


Figura Nº 16 Pila de combustible de metanol directo

4.6 CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA[32][25][11]

Una CCM convierte un sustrato biodegradable directamente a electricidad. Esto se consigue cuando las bacterias, a través de su metabolismo, transfieren electrones desde un donador, tal como la glucosa, a un aceptor de electrones.

En una CCM las bacterias no transfieren directamente los electrones producidos a su aceptor Terminal, sino que éstos son desviados hacia el ánodo (Figura Nº 17). Esta transferencia puede ocurrir de varias formas, bien sea a través de la membrana celular o a partir de un mediador soluble, y los electrones fluyen a través de un circuito externo [14].

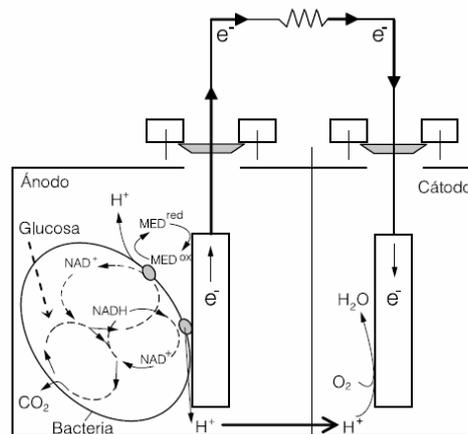
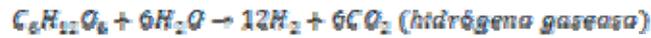
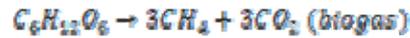
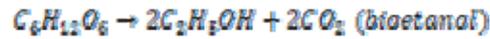
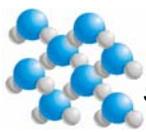


Figura Nº 17 Pila de combustible microbiana (CCM)

Las CCM tienen ventajas sobre otras tecnologías usadas para la generación de energía a partir de materia orgánica.

A partir de la biomasa orgánica presente en residuos sólidos y líquidos se puede obtener una variedad de biocombustibles y subproductos, siendo la glucosa la principal fuente de carbono [14]. Entre las reacciones estequiométricas principales del metabolismo fermentativo microbiológico están:



4.7 RESUMEN DE LOS TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

En la tabla N° 3 podemos ver un resumen de las propiedades de cada una de las celdas mencionadas[18] a excepción de las microbianas que aun se encuentran en proceso de investigación, aunque pueden considerarse una variante de las PEMFC.

Tipo de pila de combustible	Electrolito	Conductor iónico	Temperatura de operación	Combustible	Rendimiento	Rango de potencia	Aplicaciones
PEMFC	Polímero sólido	H ⁺	60-80°C	H ₂ puro (tolera CO ₂ y hasta 10 ppm de CO)	35-45%	5-250Kw	<ul style="list-style-type: none"> Transporte Portátil Estacionaria de baja potencia
DMFC	Polímero sólido	H ⁺	60-120°C	Metanol	30-40%	5Kw	<ul style="list-style-type: none"> Portátil
AFC	KOH	OH ⁻	50-100°C	H ₂ puro	40-60%	5-150Kw	<ul style="list-style-type: none"> Espacio
PAFC	Acido fosfórico	H ⁺	200-220°C	H ₂ puro (tolera CO ₂ y hasta 1% de CO)	40-45%	50Kw a 11MW	<ul style="list-style-type: none"> Estacionaria de media potencia
MCFC	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	600-700°C	H ₂ , CO, CH ₄ y otros HCs (consume CO ₂ en cátodo)	45-60%	100 Kw a 2MW	<ul style="list-style-type: none"> Estacionaria de alta potencia
SOFC	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	O ²⁻	800-1.000°C	H ₂ , CO, CH ₄ y otros HCs (tolera CO ₂)	50-65%	100-250 KW	<ul style="list-style-type: none"> Estacionaria de media potencia Transporte

Tabla n° 3: Resumen de las pilas de combustibles

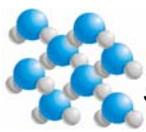
5. BENEFICIOS EN LA UTILIZACIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLES

Como tema principal de este estudio analizaremos cada una de estos beneficios que podemos generalizar de la siguiente manera:

- Ambientales
- Alta eficiencia
- La posibilidad de la cogeneración
- Calidad de la energía generada
- Posibilidades de emplazamiento variado
- Modularidad
- Generación distribuida.

5.1 VENTAJAS AMBIENTALES

Al no haber combustión a alta temperatura, en los gases residuales no se producen ni hidrocarburos sin oxidar ni óxidos de nitrógeno. Tampoco se produce SO_x debido a que el



sistema exige y realiza la depuración previa del azufre contenido en el combustible para obtener una larga vida de las celdas electroquímicas. Se puede, por tanto, decir que la tecnología de las pilas de combustible origina niveles de contaminación inferiores al resto de los sistemas de producción basados en combustibles fósiles. El factor de reducción de estos contaminantes químicos varía entre el 99 y el 99,5%. Asimismo, al ser un sistema de alta eficiencia, las emisiones de CO₂ por kWh se reducen drásticamente.

El bajo nivel de contaminación acústica de las pilas de combustible, debido a la inexistencia de partes móviles, permite su utilización en lugares densamente poblados.

Un valor característico de ruido que pueden producir es de ≤ 45 db a 10 m. El bajo impacto medioambiental y la flexibilidad de emplazamiento permiten a los sistemas de pilas de combustible ser destinados a la generación distribuida de energía a base de sistemas de baja y media potencia cercanos a los puntos de consumo, eliminando así los costes de transporte y distribución.

5.2 ALTA EFICIENCIA

Cuando un combustible se quema en atmósfera de aire, la fuerza que impulsa esta reacción química es la afinidad (A), es decir, la tendencia que presenta el combustible a reaccionar con el oxígeno. En una combustión normal, la energía resultante de la oxidación del combustible se libera en forma de calor:



Este proceso se emplea también para la generación de energía en las centrales térmicas dónde la energía química del combustible es transformada en calor o energía térmica al quemarse produciendo vapor, de éste se obtiene energía mecánica que luego se transforma en energía eléctrica, como puede verse en la figura N° 23:

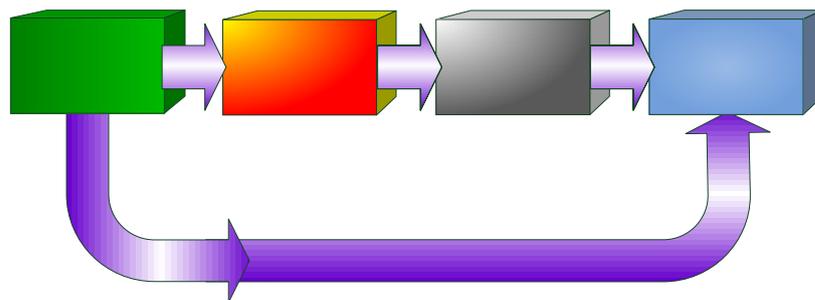


Figura N° 18: Eficiencia en un sistema térmico convencional

En nuestro caso, es posible conseguir que esta reacción siga un camino directo de forma que, como consecuencia de la transformación de la energía, se libere inmediatamente energía eléctrica. En la pila de combustible los reactivos (combustible y agente oxidante) se conducen a los electrodos de forma continua para producir el proceso electroquímico directo (figura N° 24):



Figura N° 19: Eficiencia de una pila de combustible



En la figura N° 25 podemos ver un gráfico comparativo entre las pilas de combustible y las centrales de combustible fósil.

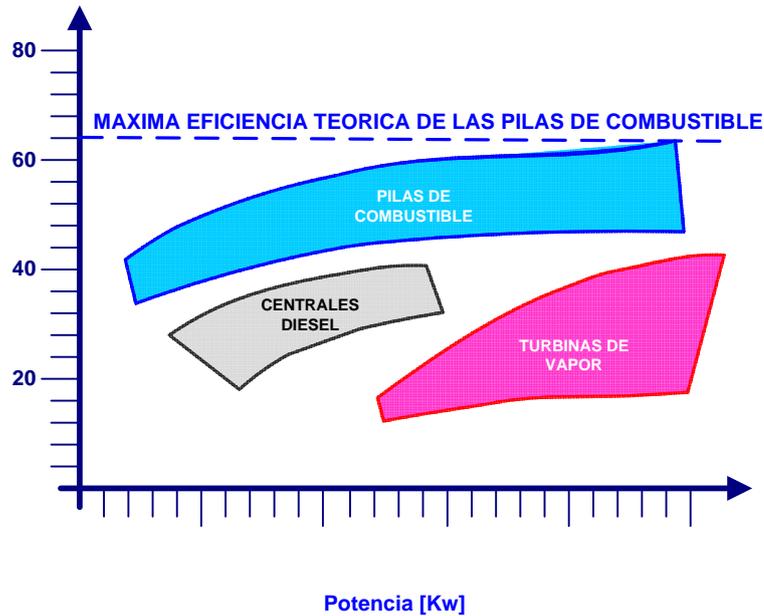


Figura N° 20: Comparativa de rendimientos en función de la potencia nominal de generación

5.3 LAS POSIBILIDADES DE CO-GENERACIÓN

El calor remanente obtenido del proceso de la pila de combustible puede aprovecharse para la cogeneración, calefacción y refrigeración. En la figura N° 26 puede verse la comparación entre la generación de combustibles fósiles con la de pilas de combustibles

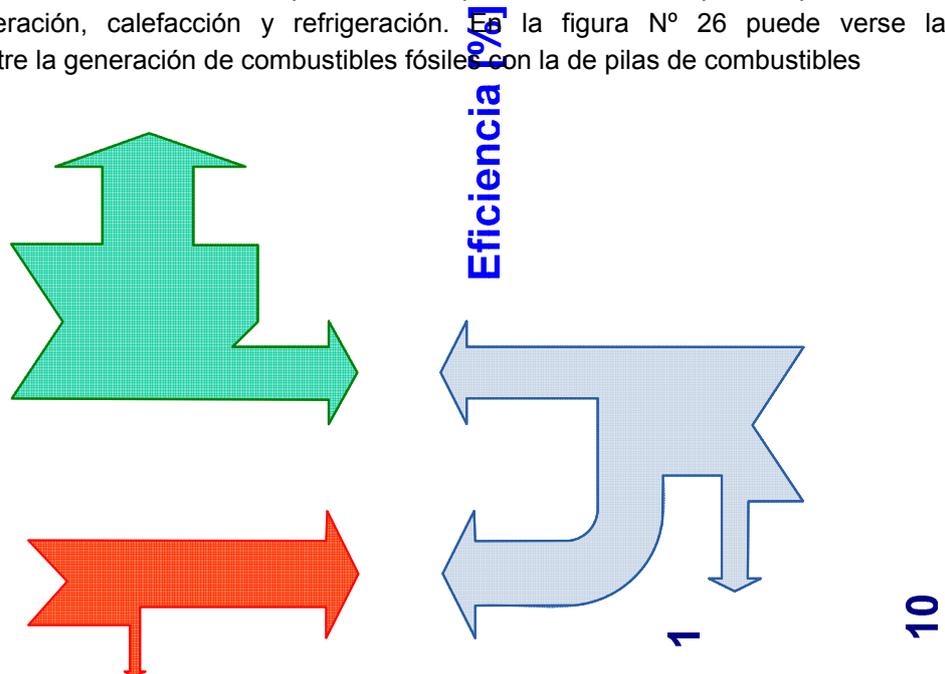
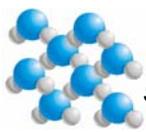


Figura N° 21: Posibilidades de cogeneración en las pilas de combustible



6. CONCLUSIONES

En unos años podremos encontrar pilas de combustible en el celular, en la cocina de casa, en la central eléctrica y, sin lugar a dudas, en el parque automotor.

Las pilas de combustible se han desarrollado de manera espectacular en la última década, evolucionando desde sistemas muy costosos de aplicación espacial hasta equipos que podrían estar pronto en el mercado. Los teléfonos celulares y otros equipos electrónicos serán posiblemente los primeros ya que consumen poca energía y las baterías actuales requieren tiempo de carga elevada. En unos segundos podremos cambiar un cartucho de alcohol y tendremos recargado nuestro celular¹⁶.

Para la cocina se preparan equipos que permitirán fabricar electricidad y el agua caliente a partir de gas natural ya no mediante combustión directa sino como resultado del proceso de conversión de energía obtenida en la pila de combustible¹⁷. Se estima que en 2020 habrá de cinco a nueve millones de coches en Europa que se muevan con hidrógeno¹⁸. Por otro lado las novedosas centrales de ciclo combinado, pasarán de moda para dar lugar a las pilas de combustible de alta temperatura (con un alto rendimiento, y que permiten combinaciones con turbinas o con aprovechamiento del calor residual para aumentarlo aún más). Los fabricantes japoneses Toyota¹⁹ y Honda²⁰ han estado en la vanguardia de la producción de vehículos híbridos ante las reticencias de las marcas estadounidenses por este tipo de automóviles.

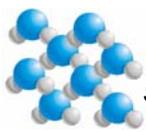
En realidad estamos hablando de un cambio radical en sectores como el transporte y la generación eléctrica. De un nuevo mercado de fantásticas dimensiones. De una enorme cantidad de puestos de trabajo.

En lo referente a las desventajas actuales del hidrógeno se encuentran en su almacenamiento, debido a que tiene una densidad extremadamente baja²¹. El efecto es obvio. Por ejemplo, en la actualidad, un automóvil equipado con pilas de combustible necesitará cargar combustible unas cuatro veces más a menudo que los coches actuales. Hay una gran cantidad de nuevas tecnologías en desarrollo y de momento se trabaja en depósitos a presión cada vez más elevadas.

También se está trabajando, en diversos comités internacionales, para desarrollar normativas específicas que faciliten el uso seguro de estas tecnologías. En Argentina el desarrollo de estas políticas es casi nulo y solo se refiere a las actuales producciones y almacenamiento de hidrógeno. De todas maneras, la seguridad en el manejo del hidrógeno no supone ningún problema importante gracias, en buena parte, a que se utiliza en la industria desde hace muchos.

Otro de los principales problemas que se encuentran a la hora de implantar las pilas de combustible es su gran costo de fabricación. Esto es debido a que los principales componentes de las pilas **no se fabrican en serie**. El coste estimado de las centrales eléctricas de pilas de combustible se sitúa alrededor de los 3000 U\$S/Kw²². Para que puedan resultar rentables en su utilización este precio ha de reducirse a unos 1.500 U\$S/Kw [35].

Países como EE.UU., Canadá, Japón y Alemania se sitúan a la cabeza del desarrollo de esta tecnología y todos concluyen que desarrollar una pila de combustible requiere expertos en electroquímica, en mecánica de los fluidos, transmisión de calor, catálisis, mecánica, etc.



Son necesarios equipos de gran personal, multidisciplinario y con alto presupuesto. Las empresas que han hecho punta en este desarrollo, tienen más de mil empleados, y las administraciones gubernamentales de Estados Unidos y Japón dedican unos 350 millones de dólares al año a estas tecnologías. En Europa se pretende mejorar la coordinación a través de la “Plataforma Europea del Hidrogeno y las pilas de Combustible” [34], será una tecnología que será tenida en cuenta en los presupuestos de I+D e, incluso, se plantean posibles iniciativas tipo empresa publico privada²³.

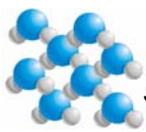
En Argentina hay una muy pobre actividad de investigación²⁴ y pero se prevé que para un futuro cercano los entes gubernamentales y empresas privadas comiencen en el estudio de este tema tan importante.

De todo lo anterior podemos decir que es necesario:

- Realizar un importante **esfuerzo en I+D**, incluyendo desarrollo de ciencias básicas, para poder impulsar tecnologías emergentes basadas en el conocimiento científico disponible, que sean capaces de reducir los costes actuales de las tecnologías de producción y almacenamiento, junto con avances en nuevos materiales para mejorar los rendimientos y la duración de las pilas de combustible.
- Dado que actualmente no existen ciclos formativos en temas relacionados con el hidrogeno y el desarrollo de las pilas de combustible, es menester el desarrollo de **ciclos formativos** que incorporen las tecnologías del hidrogeno y las pilas de combustible.
- Establecer **cursos en las universidades** que acerquen a los estudiantes a estas tecnologías preparándolos para poder contribuir a la instauración de las capacidades necesarias. La creación de un currículo en estas especialidades supone integrar actividades realizadas en diversos departamentos (ya que es una actividad multidisciplinaria). La participación de investigadores de prestigio en estos cursos podría servir para tratar de interesar a los futuros investigadores en estos temas.
- Interesar a los entes gubernamentales en el desarrollo de este tipo de generación que redundará en beneficio de todos los habitantes de nuestro país.
- Establecer un plan estratégico de difusión general para garantizar la **aceptación social** y el **desarrollo de los mercados de consumo**.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Fuel Cell Catalysis: a surface science approach. Editorial Wiley. Marc T. M. Koper. (2009). Edición electrónica
- [2]. Fuel Cell Projects for the Evil Genius. Editorial The McGraw-Hill Companies, Inc. Gavin D. J. Harper. (2008). Edición electronic.
- [3]. Tecnología para el hidrógeno: pila de combustible. Publicación 15 de Marzo de 2003. María Esther Guervós Sánchez. Edición electrónica.
- [4]. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. El grupo de Electroquímica y Corrosión del Instituto de Investigaciones Eléctricas de España. (1999)
- [5]. Hidrógeno: combustible para vehículos. Antonio González García-Conde. (2007). Presentación en Power Point.
- [6]. Prevención y eliminación de contaminantes por medios biológicos. Grupo CVI 0117 Metabolismo Microbiano del Plan Andaluz de Investigación. Dr. Francisco Castillo Rodríguez. (2008). Presentación en Power Point



- [7]. Biotecnología Ambiental. Rafael Blasco Plá. Departamento de Bioquímica, Biología Molecular y Genética Universidad de Extremadura. (2009). Presentación en Power Point.
- [8]. La tecnología de las pilas de combustible. Universidad de san Jorge, España. (2009). Presentación en Power Point.
- [9]. Generación de electricidad a partir de una celda microbiana tipo PEMFC. Liliana Alzate, Carmen Fuentes, Alberto Álvarez y P. J. Sebastián. (2008). Publicación tecnológica
- [10]. Celdas de combustible tipo de intercambio protónico. Sandra M. Rozo y Juan E. Tibaquirá. Universidad tecnológica de Pereira. (2007). Publicación tecnológica.
- [11]. Bacterias productores de electricidad. Abraham Esteves Nuñez. Laboratorio de Ecología molecular. Centro de Astrobiología. (2008). Publicación tecnológica.
- [12]. La energía del futuro empieza a rodar. C. Molina y S. Andújar. (2003). Publicación tecnológica. Revista I+D+i Hidrógeno.
- [13]. Tendencias en el desarrollo en celdas de combustible de membrana polimérica. M.V. Martínez, N. Tsiouvaras, J.L. Gómez, S. Garcia, S. Rojas, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Cantoblanco. España.
- [14]. Microbial Fuel Cell. Editorial Wiley. Bruce E. Logan. (2008)
- [15]. Low Power Design Essentials. Editorial Wiley. Jan Rabaey (2009).
- [16]. Modelo Dinámico para Celda de Combustible: Aplicación en Generación Distribuida. Francisco M. González-Longatt. Publicación del 1º Congreso Iberoamericano de estudiantes de ingeniería eléctrica. (2004).
- [17]. Evaluación técnico-económica de la obtención biotecnológica de gas hidrógeno. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias físicas y matemáticas. Departamento de Ingeniería Química. C. A. Alvarez Velden. (2002).
- [18]. Comparison of Fuel Cell Technologies. H₂ DOE Hydrogen Program. (2008).
- [19]. Funcionamiento de las Pilas de combustible. EG&G Technical Services. (2000).
- [20]. Hidrógeno y Pilas de Combustible: Estudio de Prospectiva. Juan Antonio Cabrera, CIEMAT y Gotzon Azkarate, INASMET-TECNALIA. (2006).
- [21]. Estrategia hacia la eficiencia energética. Ing. Fernando Lago. Presentación realizada en la 56º Convención Anual de la cámara Argentina de la construcción. (2008).
- [22]. Las pilas de combustible. Ing. Carlos Asteasu. (2004)
- [23]. Compendio de trabajos de investigación sobre pilas de combustible. Ministerio de Ciencia y Tecnología de España. (2002).
- [24]. Micro fuel cells. Principios y aplicación. Dr. T.S. Zhao. Academic Press is an imprint of Elsevier. (2009)
- [25]. Empleo de bacterias reductoras de hierro en procesos energéticos y descontaminación.
- [26]. El hidrógeno y las pilas de combustible: El recorrido de la energía. José Ignacio Hernández Martínez y Sergio Breto Asensio. Gobierno de Aragón. Departamento de Industria, Comercio y Turismo. Dirección General de Energía y Minas. (2009).
- [27]. Utilización de biogás en las pilas de combustible. Marta Pérez Martínez, José Cuesta Santianes, Sylvia Núñez Crespí y Juan Antonio Cabrera Jiménez. CIEMAT España. (2008)
- [28]. Avances en microgeneración eléctrica: Pilas de combustibles. J.I. San Martín. Depto de Ing. Eléctrica técnica industrial de Eibar. Universidad del país Vasco. (2009).
- [29]. Principios de funcionamiento y construcción de una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Marco Tulio Calderón. Scientia et Technica Año X. (2004)



- [30]. Build-Up of Distributed Fuel Cell Value In California: Background and Methodology. National Fuel Cell. Universidad de California. Irvine. (2008).
- [31]. Termodinámica y electroquímica de las pilas de combustible. J. Claret, F. Mas, F. Sagués. (2008)
- [32]. Evaluación de un consorcio de bacterias sulfatoreductoras en un nuevo diseño de celda microbiana de combustible. Ana M Villareal, Rojas Miguel Velazquez. Universidad del Mar, Ciudad Universitaria Distrito de San Pedro Pochutla. (2008).
- [33]. Técnicas electroquímicas de extrapolación de Tafel. J. Genescá. Facultad de Química de la Universidad de México. (2008).
- [34]. Plataforma europea del hidrógeno y las pilas de combustible. “Visión estratégica de conjunto”. Edición informática. (2005)
- [35]. Fuel Cell 2000. Sitio de Internet.

FIN DEL TRABAJO

Autor: Ing. Carlos A. Pistonesi

e-mail: capistonesi@bvconline.com.ar

Fecha: Noviembre de 2009