

3.4 Células de combustible

3.4.1 Introducción

Las células de combustible son la principal aplicación del hidrógeno. Y por este motivo se ha decidido analizarlas con detalle en este apartado.

Las células de combustible son unos dispositivos que combinan el oxígeno y el hidrógeno para producir energía eléctrica, calor y agua. Todo esto lo consiguen únicamente mediante una reacción química. La célula de combustible generará electricidad mientras se le sea suministrado hidrógeno; pero sin que en ningún caso necesite recargarse eléctricamente. La célula de combustible no actúa quemando un combustible, teniendo un funcionamiento no contaminante. Las únicas emisiones que produce una célula de combustible son el agua pura y calor. La célula no tiene ninguna parte móvil lo que también hace que sea muy silenciosa y una fuente muy fiable de producción de electricidad, calor y agua. Alcanzan altos valores de eficiencia en la producción de energía eléctrica, más aún si se emplea la cogeneración, una opción que se plantea como muy interesante a casi todas las escalas.

3.4.2 Funcionamiento de una célula de combustible

La reacción que se produce en las células de combustible es la opuesta a la electrolisis. Una célula de combustible consiste en dos placas metálicas cargadas de forma opuesta, un cátodo y un ánodo, y entre ambas se coloca un electrolito. El hidrógeno es dirigido a través de un catalizador que rompe el átomo en protones y electrones. Los protones continúan hacia el ánodo y los electrones son dirigidos hacia un circuito para generar energía eléctrica. Los protones y electrones se encuentran después en el otro lado, donde se combinan con el oxígeno, que ha pasado a través del cátodo, y forman H_2O . El calor y el agua son los subproductos de esta reacción que pueden ser capturados y usados con otros propósitos. Una pila de combustible está formada por células de combustible individuales apiladas.

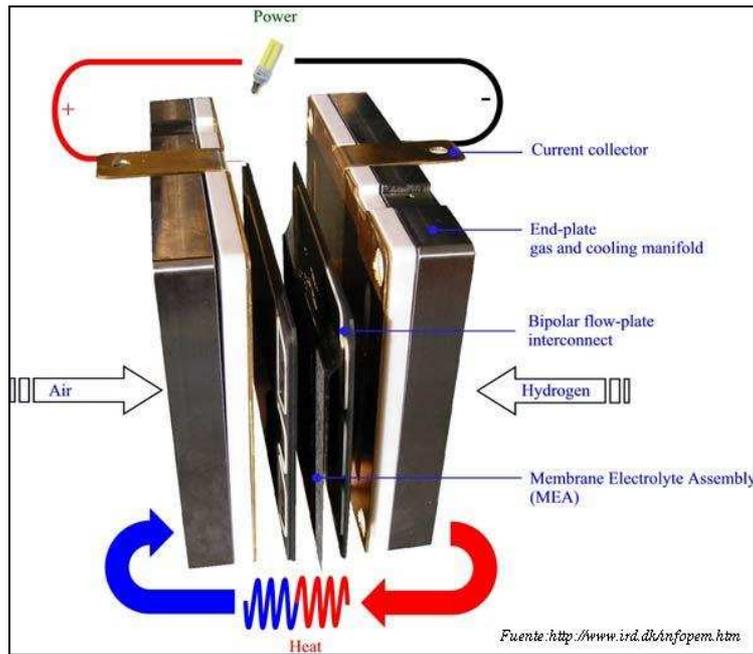


Figura 72 – Esquema de una pila de combustible.

Una célula de combustible típica se compone del procesador/reformador, electrodos, electrolito, oxidante, la pila de células de combustible y del equipo de acondicionamiento de la electricidad.

Procesador/Reformador de combustible.

El trabajo del procesador/reformador de combustible es el de proporcionar hidrógeno relativamente puro a la célula de combustible utilizando un combustible que sea fácilmente disponible o transportable. Se entiende por proceso de reformado al proceso de convertir un combustible de hidrocarburos líquido o gaseoso en hidrógeno y monóxido de carbono, y consiste en calentar el combustible de hidrocarburos hasta el punto de vaporización y después inyectarle vapor sobrecalentado. Frecuentemente la reacción no es completa, y gases, incluido el monóxido de carbono pasan a través de la célula, estos gases son convertidos en agua y dióxido de carbono con un catalizador.

Electrodos

Un gas rico en hidrógeno alimenta continuamente los electrodos, donde tienen lugar las reacciones químicas para producir corriente eléctrica. La energía eléctrica se produce con dos electrodos, el cátodo y el ánodo.

Ánodo

El ánodo es el polo negativo de la célula, conduce los electrones desde las moléculas de hidrógeno hasta el circuito exterior. Tiene una serie de surcos que distribuyen el hidrógeno por toda la superficie del catalizador que separan las moléculas de hidrógeno en iones cargados positivamente, dando un electrón cada una. Los iones positivos migran a través del electrolito hasta el polo positivo, cátodo. Los electrones, cargados negativamente, viajan a través del circuito externo y producen energía eléctrica.

Cátodo

El cátodo es el polo positivo de la célula de combustible. También tiene unos surcos que distribuyen el oxígeno por la superficie del catalizador. Por otro conduce los electrones desde el circuito externo hasta el catalizador, donde se recombinan con los iones de hidrógeno y el oxígeno para formar agua.

Electrolito

El electrolito transporta los iones de hidrógeno cargados positivamente al cátodo y completando, por lo tanto, el circuito de la célula. También supone una barrera física que evita que las corrientes gaseosas de combustible y oxidante se mezclen directamente.

Oxidante

El oxidante más común es el oxígeno gaseoso, que en las aplicaciones de células de combustible estacionarias está disponible en el aire. El oxidante es introducido en el sistema por el cátodo.

Pila de células de combustible

Una única célula produce alrededor de 0.7 voltios. Para aumentar el voltaje, se tienen que combinar muchas células individuales para formar una pila de células de combustible. Cuantas mayor sea el número de células en la pila, mayor será la potencia que se puede obtener.

Equipo de acondicionamiento de potencia

El sistema de célula de combustible suministra corriente continua. Si se necesita corriente alterna tiene que modificada, y esta es la función del equipo de acondicionamiento de potencia, modificar la corriente producida por la célula, en la corriente necesaria en la aplicación concreta.

3.4.3 Tipos de células de combustible

Las células de combustible se clasifican principalmente por el tipo de electrolito que utilizan. Esto determina la reacción química que se producen en la célula, el tipo de catalizador necesario, el rango de temperaturas en las que funciona, el combustible necesario y otros factores. Estas características determinarán las aplicaciones para las que cada tipo de célula es más apropiadas.

Dependiendo del electrolito que utilicen las células de combustible se clasifican en:

- Poliméricas (PEM, polymer electrolyte membrane o proton exchange membrane)
- Alcalinas (AFC, alkaline fuel cell).
- De ácido fosfórico (PAFC, phosphoric acid fuel cell)
- De carbonatos fundidos (MCFC, molten carbonate fuel cell)
- De óxido sólido (SOFC, solid oxide fuel cell)
- De conversión directa de metanol (DMFC, direct metanol fuel cell)

A continuación se analizarán cada una de éstas células de combustible por separado, y al final se compararán todas ellas por separado.

3.4.3.1 Células de combustible poliméricas (PEM)

Se las denomina células de electrolito polimérico o de membrana intercambiadora de protones. Su electrolito está constituido por una membrana de un polímero especial que conduce los protones (H^+). Actualmente el polímero más utilizado para el desarrollo de este tipo de pilas es el Nafion, un polímero que en presencia de agua se convierte en un excelente conductor protónico. El nafion es un polímero perfluorado (con átomos de flúor en lugar de hidrógenos) con grupos

sulfonatos polares. Está compuesto por cadenas de tipo teflón de las que derivan cadenas laterales con grupos iónicos. Sin embargo, es un material costoso y tiene una baja estabilidad a temperaturas altas. Otra desventaja de las células tipo PEM es que al trabajar a bajas temperaturas necesitan utilizar como catalizador el platino.



Figura 73 – Estructura del Nafion.

La temperatura de operación es relativamente baja, alrededor de $80^{\circ}C$. Esta baja temperatura de operación permite que puedan comenzar rápidamente al tener menor tiempo de calentamiento, además tienen menos estrés térmico. Sin embargo, esta baja temperatura necesita catalizadores de metales nobles, normalmente el platino, para separar los electrones y protones de hidrógeno. Los catalizadores de platino son extremadamente sensibles al envenenamiento con monóxido de carbono, lo que hace necesario utilizar un reactor adicional para reducir el monóxido de carbono en el combustible gaseoso si el hidrógeno se deriva de un combustible que contenga carbono.

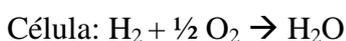
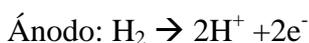


Figura 74 – Pila de combustible tipo PEM.

Un material extremadamente caro. De ahí que se esté buscando unos sustitutos, tanto para el electrolito polimérico como para el catalizador, más económicos y apropiados.

También se está investigando en el desarrollo de catalizadores más eficientes para la reducción de oxígeno, y en el desarrollo de pilas que pudieran usar otros combustibles, además del hidrógeno.

Reacciones electroquímicas que se producen en este tipo de célula combustible son las siguientes:



Estas células tienen una eficiencia de entre el 35-60% y con la captura y uso del calor residual se consiguen eficiencias de hasta el 60%.

Las células de combustible poliméricas son las más adecuadas para aplicación en tracción eléctrica de vehículos.

3.4.3.2 Células de combustible alcalinas (AFC)

Este tipo de células utiliza una concentración del 85% del electrolito KOH cuando opera a alta temperatura (250°C) y una concentración más baja, entre el 35-50%, para bajas temperaturas de operación. El electrolito es retenido en una matriz, normalmente de amianto. Puede utilizar una gran cantidad de electrocatalizadores como son Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles. Esta célula de combustible no tolera el CO₂ presente ni en el combustible ni en el oxidante.⁹⁹

3.4.3.3 Células de ácido fosfórico (PAFC)

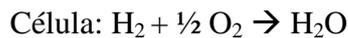
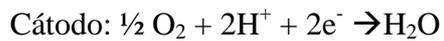
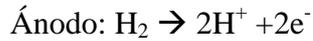
Estas células utilizan el ácido fosfórico como electrolito, en una concentración que roza el 100%. La matriz utilizada para retener el ácido es normalmente el SiC, y el electrocatalizador es tanto para el ánodo como para el cátodo el Platino negro. Las temperaturas de operación normales se encuentran entre 150-220°C.¹⁰⁰

⁹⁹ K. Kinoshita, F.R. McLarnon y E.J. Cairns, *Fuel Cells: A Handbook*, U.S. Department of Energy, DOE/METC88/6069, Morgantown, WV, 1988.

¹⁰⁰ L.J.M. Blumen y M.N. Mugerwa. *Fuel Cell Systems*. Plenum Press. Nueva York. 1993

Las células de ácido fosfórico constan de un ánodo y un cátodo hecho de un catalizador de platino finamente dispersado en un papel de carbono y una matriz de SiC que soporta el electrolito de ácido fosfórico.

Reacciones electroquímicas de una PAFC



Las células de ácido fosfórico son más tolerantes a las impurezas en el reformado que las células de combustible poliméricas, que se envenenan fácilmente con monóxido de carbono – las uniones de monóxido de carbono con el catalizador de platino en el ánodo disminuyen la eficiencia de las células de combustible. Tienen una eficiencia de entre el 35-50% en la generando electricidad, pero esta eficiencia puede llegar al 85% si se aplica cogeneración.

Pila de Combustible de Ácido Fosfórico de 200kW



Source: International Fuel Cell

Figura 75 – Pila de Combustible de Ácido Fosfórico de 200kW.

Se han instalado más de 200 sistemas PAFC en todo el mundo en hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, bases militares y aeropuertos entre otros. Muchas de estas instalaciones han funcionado más de 40000 horas sin interrupción.

3.4.3.4 Células de carbonatos fundidos (MCFC)

El electrolito está compuesto por una combinación de carbonos alcalinos (Li, Na, K), que están retenidos en una matriz cerámica de LiAlO_2 , que es porosa e inerte químicamente. Las temperaturas de operación se encuentran entre los 600-700°C, temperatura a la cual los carbonatos forman una sal fundida muy conductora, con iones

carbonatos que proporcionan la conducción. A estas altas temperaturas, no se necesitan catalizadores de metales nobles, reduciendo los precios.

Usan sales de carbonatos fundidos como electrolito. Pueden también ser alimentadas con combustibles gaseosos derivados del carbón o con gas natural.

Los fabricantes aseguran que tienen eficiencias que se acercan al 60%, considerablemente superiores a las eficiencias de una planta de células de combustible de ácido fosfórico. Cuando se captura y se usa el calor desprendido, las eficiencias globales pueden alcanzar el 85%.



FCE's Direct FuelCell® Hybrid model, a MCFC system with a gas turbine (www.fce.com)

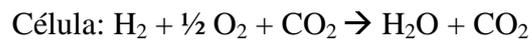
Figura 76 – Pila de Combustible tipo MCFC.

Al contrario que las células de combustible alcalinas, de ácido fosfórico y poliméricas, estas células no necesitan un reformado externo para convertir la energía de combustible más densos energéticamente en hidrógeno. Debido a las altas temperaturas de operación, estos combustibles son convertidos en hidrógeno en la propia célula mediante un proceso de reformado interno, lo que también reduce los costes.

Estas células no son propensas a ser envenenadas por monóxido o dióxido de carbono – incluso pueden utilizar óxidos de carbono como combustible – haciéndolas más atractivas para combustibles derivados del carbón. Aunque son más resistentes que otras células a las impurezas, se está investigando para que sean totalmente resistentes a las impurezas del carbón, como el azufre y las partículas.

Reacciones electroquímicas que se producen en las MCFC:

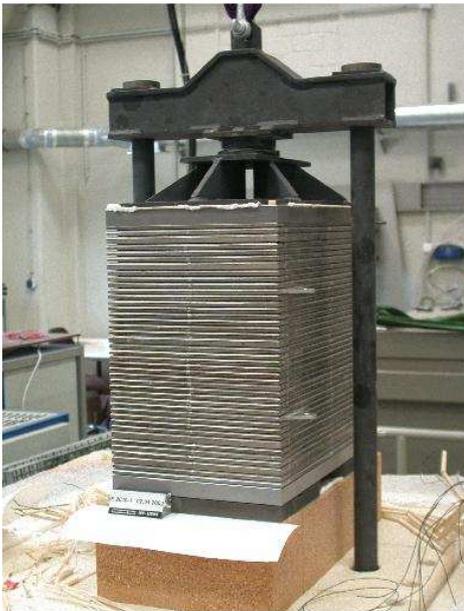




La principal desventaja de las actuales células de carbonatos fundidos es su durabilidad. Las altas temperaturas de operación y los electrolitos corrosivos que se usan aceleran el proceso de rotura y corrosión, disminuyendo la vida de la célula. Se está investigando en la búsqueda de materiales más resistentes a la corrosión para el uso en este tipo de células.

3.4.3.5 Células de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

Estas células utilizan como electrolito Y_2O_3 -estabilizado con ZrO_2 . Las temperaturas de operación se encuentran entre $900\text{-}1000^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se produce la conducción de los iones de oxígeno.



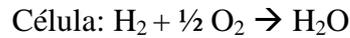
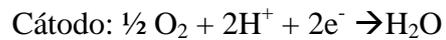
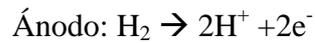
Fuente: <http://www.fz-juelich.de/oca/PM2002/2002-25-SOFC.jpg>

Las células de combustible de óxido sólido se encuentran actualmente bajo investigación y desarrollo. Usan una capa fina de óxido de zirconio como electrolito sólido cerámico. Son una opción prometedora para las aplicaciones de alta potencia como pueden ser las de uso industrial o como estaciones de generación eléctrica.

Las SOFCs operan a muy alta temperatura, alrededor de los 1000°C . El funcionamiento a alta temperatura elimina la necesidad de catalizadores de metales nobles. También permiten reformar el combustible internamente, lo que permite el uso de mayor variedad de combustibles, y reduce el coste asociado a la adición de un reformador en el sistema.

Las SOFCs son el tipo de células de combustible más resistentes al azufre. Además, no se envenenan con el monóxido de carbono, que se puede utilizar como combustible. Como resultado, las SOFCs pueden utilizar gases derivados del carbón o de otros combustibles fósiles.

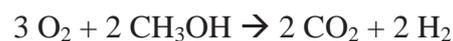
Reacciones electroquímicas que se producen en este tipo de célula de combustible son:



Actualmente las SOFCs sin presurizar disponen de una eficiencia de entorno al 45%. Hay quien sugiere que los sistemas presurizados puede alcanzar eficiencias de hasta el 60%.¹⁰¹ Las eficiencias de generación de electricidad pueden alcanzar eficiencias de entre el 60 y el 85% si se emplea el calor residual en cogeneración.

3.4.3.6 Pilas de combustible de metanol directo (DMFC)

Las pilas de combustible de metanol directo, DMFC, se basan en la tecnología de las pilas de combustible de membrana protónica, y han sido objeto de investigación durante más de 30 años. De manera análoga a las PEMFC constan de dos electrodos de difusión de gas y de una membrana de intercambio protónico, la cual hace las veces de electrolito. La principal diferencia estriba en que el ánodo se alimenta con metanol en estado gaseoso, el cual puede estar humidificado, o con una disolución acuosa de metanol en estado líquido, de manera que se produce su oxidación a CO₂. En cambio, en el cátodo tiene lugar la misma reacción que en las PEMFC, es decir, la reducción del O₂ a agua, siendo la reacción global de la pila con paso de corriente:



Por otro lado, las mejoras tecnológicas introducidas en los materiales que forman estos sistemas han extendido el intervalo de operación de pilas de combustible de metanol directo desde 60°C hasta casi 100°C. Las prometedoras aplicaciones de las DMFC se basan, fundamentalmente, en que el metanol es un combustible líquido, el cuál puede ser fácilmente almacenado, transportado y producido a partir del petróleo, del gas natural, del carbón o biomasa. De esta manera, el metanol está ampliamente disponible y es barato. Otro factor crucial es que, a diferencia de las PEMFC, no requieren el procesado (reforming) de combustible.

Las aplicaciones potenciales de las DMFC pueden dividirse en tres grupos, de acuerdo con la potencia requerida para cada dispositivo:

¹⁰¹ Argonne National Laboratory

1. Aplicaciones portátiles (entre 1-100 W). Inicialmente se desarrollaron sistemas para propósitos militares, pero desde hace unos seis años se utilizan en ordenadores portátiles, teléfonos móviles, agendas electrónicas, etc.

2. Aplicaciones en transporte (entre 3-50 kW). Comprenden la propulsión de vehículos eléctricos y fuentes de potencia auxiliares. A pesar de que hoy en día las DMFC no son económicamente competitivas con los motores de combustión interna y las baterías plomo/ácido, se están alcanzando niveles de densidad de potencia que junto con la simplicidad de su diseño, las hacen atractivas para este tipo de aplicaciones. Las mejores prestaciones en el campo de la electro tracción que se han alcanzado son de 1 kW L⁻¹ de potencia con una eficiencia total de un 37 % a 0,5 V de celda. No obstante, el desarrollo del stack, o mejor, del módulo se encuentra en una fase preliminar todavía.

3. Aplicaciones estacionarias (entre 5-100 kW). Éstas incluirían aplicaciones residenciales y generación remota de energía, con una mayor potencia asociada. En este sentido en el CIDETEC, Centro de Tecnologías Electroquímicas, se está investigando activamente en minipilas de combustible de metanol directo para aplicaciones de pequeña potencia.¹⁰²

3.4.4 Comparación entre las distintas células de combustible

A continuación se muestra dos tablas con las características de las principales células de combustible, sus principales aplicaciones y las ventajas y desventajas de cada una de ellas de forma resumida.

¹⁰² F. Alcalde Monterrubio y O. M. Crespo. Departamento de Energía, CIDETEC, Centro de Tecnologías Electroquímicas. Donosita-San Sebastián.

Tabla 14 – Características de las células de combustible I.

<i>Células de combustible</i>	<i>Electrolito</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Combustible</i>	<i>Aplicaciones</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<i>AFC</i>	<i>KOH (aq.)</i>	<i>90-100</i>	<i>H₂</i>	- Militares - Espaciales	<i>Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica</i>	<i>Requiere eliminar el CO₂ del aire y combustible.</i>
<i>PEM</i>	<i>Nafion</i>	<i>60-100</i>	<i>H₂</i>	- Transporte. - Equipos portátiles. - Generación electricidad	- Baja temperatura. - Arranque rápido. - Electrolito sólido.	<i>La baja temperatura requiere catalizadores caros (Pt) y H₂ puro.</i>
<i>PAFC</i>	<i>H₃PO₄</i>	<i>175-200</i>	<i>H₂</i>	<i>Electricidad</i>	- Eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y electricidad). - Posibilidad de usar H ₂ impuro como combustible.	- Catalizador de Platino. - Corriente y potencia bajas. - Peso y tamaño elevados.
<i>MCFC</i>	<i>Carbonatos Li, Na, K</i>	<i>600-1000°C</i>	<i>H₂</i>	<i>Electricidad</i>	<i>Ventajas derivadas de las altas temperaturas. *</i>	<i>Las altas temperaturas aumentan la corrosión y ruptura de componentes</i>
<i>SOFC</i>	<i>ZrO₂ YO₂</i>	<i>800-1000</i>	<i>H₂</i>	<i>Electricidad</i>	- Ventajas derivadas de las altas temperaturas. * - El electrolito sólido reduce corrosión, fugas, etc.	<i>Las altas temperaturas facilitan la ruptura de componentes</i>
<i>DMFC</i>	<i>Nafion</i>	<i>60-100</i>	<i>CH₃OH</i>	- Transporte. - Equipos portátiles. - Electricidad	- Combustible Líquido. - Baja temperatura. - Arranque rápido. - Electrolito sólido.	

* Mayor eficiencia, posibilidad de utilizar catalizadores más baratos que el platino y flexibilidad para usar otro tipo de combustibles (incluso hidrocarburos)

Esta segunda tabla completa la anterior en las células de combustibles tipo MCFC, PAFC, PEMFC, SOFC.

Tabla 15 –Características de las células de combustible.

Fuel Cell Comparison

	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
Electrolyte	Molten carbonate salt	Liquid phosphoric acid	Ion exchange membrane	Solid metal oxide
Operating Temperature	1100–1830°F (600–1000°C)	300–390°F (150–200°C)	140–212°F (60–100°C)	1100–1830°F (600–1000°C)
Reforming	External/Internal	External	External	External/Internal
Oxidant	CO ₂ /O ₂ /Air	O ₂ /Air	O ₂ /Air	O ₂ /Air
Efficiency (without cogeneration)	45-60%	35-50%	35-50%	45-60%
Maximum Efficiency (with cogeneration)	85%	80%	60%	85%
Maximum Power Output Range (size)	2 MW	1 MW	250 kW	220 kW
Waste Heat Uses	Excess heat can produce high-pressure steam	Space heating or water heating	Space heating or water heating	Excess heat can be used to heat water or produce steam

Fuente: www.pnl.gov/fuelcells/docs/permit_guides/module1_final.pdf

3.4.5 Ventajas de las células de combustible.

- Cuando se les suministra hidrógeno, no producen gases de efecto invernadero ni emisiones tóxicas.
- El hidrógeno es abundante y una fuente ubicua de energía.
- El hidrógeno no es un combustible tóxico
- Las células de combustible son escalables, lo que permite que puedan ser utilizadas en miles de aplicaciones.
- Pueden tener usos estacionarios y móviles.
- Al utilizarlas con hidrógeno se reduce la dependencia de combustible.

3.4.6 Conclusión

En 2002, la IEA, (Agencia Internacional de la Energía) proyectó que las células de combustible comenzarán a realizar una contribución significativa en el aporte global de energía tras el 2020, sobretodo, en las aplicaciones estacionarias. De hecho, al producirse una caída en su coste, tienen posibilidades de convertirse en la principal energía de generación distribuida. Entorno al año 2030, podremos ver algunas pilas de 100GW instaladas en países de la OCDE.

Actualmente, la mayoría de las células de combustible son mucho más costosas que el sistema convencional con el que compiten (de 2.5 a 20 veces), y esta es la mayoría de las veces el principal obstáculo para su expansión. Los precios altos se deben al estado de desarrollo de la tecnología, en el futuro, se espera que los precios de mercado se reduzcan significativamente, debido a los avances tecnológicos y a la producción masiva.

