

Pilas de combustible

Resumen: La crisis energética actual ha vuelto a reactivar el interés por las energías renovables, y dentro de éstas, un gran esfuerzo investigador se está dedicando a las Pilas de Combustible. Tanto es así que los científicos creen que serán la soluci3n a medio y largo plazo a los problemas energéticos, ya que pueden suministrar energía casi a cualquier tipo de dispositivo. Las pilas de combustible permiten convertir la energía química en eléctrica en un solo paso, evitando así, las pérdidas asociadas con los procesos energéticos tradicionales, permitiendo además reducir, drásticamente, las emisiones de gases contaminantes. En el presente artículo se da una visi3n general de las pilas de combustible, los tipos existentes, una breve recopilaci3n hist3rica y se comentan algunos de los aspectos físicos, químicos y termodinámicos más importantes de las mismas.

1. Combustibles f3siles, cambio climático y alternativas energéticas.

En las últimas décadas, 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 f3siles, que actualmente dominan nuestro mapa energético. Asimismo, el principio del fin de las reservas mundiales de éstos se producirá más pronto que tarde al ritmo actual de crecimiento en su demanda. Llegados al punto de producci3n máxima de petr3leo, 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 sustitutos. Nos encontramos por tanto con dos importantes argumentos, el medioambiental y el econ3mico, que a pesar de que generalmente son antagonistas, hacen "frente común" para impulsar un cambio en el modelo energético.

La preocupaci3n de la comunidad internacional en lo que concierne al cambio climático qued3 expuesta en el protocolo de Kyoto^[1] (1997), aprobado por la mayoría de países industrializados a pesar de las sonoras negativas de países como EEUU. En este se aboga por una reducci3n en las emisiones de los gases que contribuyen al efecto invernadero en plazos relativamente cortos de tiempo. De lo contrario, las consecuencias en forma de calentamiento global, subida del nivel de los mares, etc, serían aún más graves de lo que ya se ha venido observando en los últimos años del s. XX y principios del XXI, llegándose a poner en peligro nuestra forma de vida en el planeta.

El agotamiento a corto-medio plazo de las reservas de combustibles f3siles es motivo de debate, aunque las estimaciones más optimistas hablan de solamente un par de décadas más de petr3leo "barato", es decir de producci3n creciente.^[2] Otras predicciones menos optimistas consideraban, ya en los años 40 que, probablemente, en los primeros años del nuevo milenio alcanzaríamos el pico de producci3n^[3], Figura 1, confirmando esta predicci3n en la actualidad.



Juan Peña-Martínez (izq.), Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales*, David Marrero-L3pez (drcha.), Pedro N nez Coello (abajo)



Belén Ballesteros Pérez, Pedro G3mez-Romero, Jesús Canales-Vázquez** (drcha.)

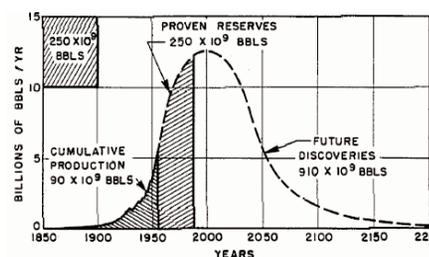


Figura 1. Gráfica original de Hubbert^[3] mostrando la predicci3n del máximo de producci3n en torno al año 2000.

Sea de una manera o de otra, se necesita urgentemente de nuevas formas de obtener la energía de la que depende nuestra sociedad del bienestar, 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, e3lica, mareomotriz (mareas y olas), geotérmica, etc., puede encontrar la soluci3n a nuestros problemas, ofreciendo una considerable cantidad de energía con bajo impacto medioambiental.

2. Una posible alternativa: las pilas de combustible.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman directamente los combustibles en energía eléctrica sin la necesidad de una combusti3n y las consiguientes pérdidas derivadas de consideraciones termodinámicas (ciclo de Carnot). Por tanto, son dispositivos que ofrecen una más alta eficiencia en el empleo de hidrocarburos.

Se podría argüir que el uso de hidrocarburos no soluciona el problema de la inminente carestía de los mismos y que la emisi3n de gases que contribuyen al efecto invernadero sigue presente. Sin embargo, las pilas de combustible podrían considerarse como una tecnología puente entre el sistema actual de combusti3n de hidrocarburos y el uso de energías que no aporten emisiones (Zero Emission Technologies), donde la relaci3n del volumen de gases emitidos por cantidad de energía disminuye notablemente. Además, uno de los principales beneficios de estos dispositivos electroquímicos es su versatilidad en la elecci3n de combustibles, pudiendo operar tanto con hidrocarburos (gas natural, fracciones de petr3leo) como con hidr3geno u otros compuestos hidrogenados susceptibles de ser oxidados electroquímicamente como alcoholes, amoniac, sulfuro de hidr3geno, etc... Así, las pilas de combustible podrían acoplarse a fuentes primarias de energía renovables que se encargarían de producir hidr3geno, que a su

*Dpto. Química Inorg nica. Universidad de La Laguna. 38200 La Laguna, Tenerife
C-e: jcrui@ull.es

**Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona. Campus UAB 08193 Bellaterra. Barcelona
C-e: jcanales@icmab.es

Pilas de combustible

vez se convertiría en el combustible de la pila, lo que implicaría que el subproducto sería únicamente agua.

Llegados a este hipotético punto, nos encontraríamos ante una tecnología capaz de generar energía de un modo limpio y eficiente. Este punto que al lector le puede resultar casi futur stico, no se encuentra tan alejado de la realidad; de hecho existen ejemplos de pilas de combustible que funcionan con el hidrógeno proporcionado a través de paneles solares que generan la energía necesaria para llevar a cabo la electrolisis del agua, aunque todo ello se encuentra en fase experimental y debe optimizarse antes de que su comercialización a gran escala sea un hecho. Sin embargo si existe un país en el mundo que se pueda convertir, en un futuro muy cercano, en el primer país sin emisiones de CO₂, basado en energías renovables, ese es Islandia; donde el 70% de toda la energía eléctrica consumida proviene de energías renovables como geotérmica o hidráulica. El primer surtidor comercial de hidrógeno del mundo se instaló en Islandia, con varios autobuses en prueba.^[4] Ha recibido grandes subvenciones europeas para poner en marcha su modelo de transición a la economía del hidrógeno que, fundamentalmente, contempla la conversión del parque automovilístico y el de la flota pesquera a sistemas de propulsión basados en el hidrógeno.

3. Historia^[5] de las pilas de combustible.

La primera demostración práctica de una "batería de gas" –como él las llamaba– fue publicada en Febrero de 1839 por Sir William Grove,^[6] a pesar de que fue Christian Friedrich Sch nbein quien descubrió los efectos de la "electrolisis inversa" un año antes. Este publicó,^[7] al igual que Grove, sus resultados en *Philosophical Magazine*, pero en Enero del mismo año. La pila de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente, Figura 2

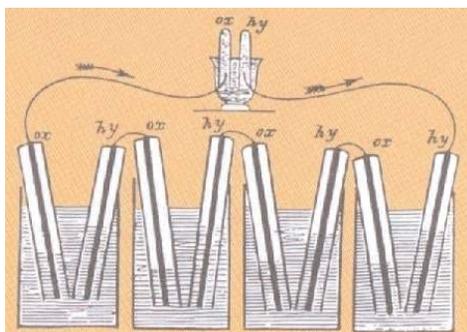


Figura 2. Representación esquemática de la pila de Grove^[8] (1842).

El término "pila de combustible" fue acuñado por primera vez en 1889 cuando L. Mond y C. Langer intentaron construir una unidad que utilizaba aire y gas de hulla industrial.

Por aquella época, el fenómeno de la conducción eléctrica no estaba claro. Se sabía que los metales conducían de acuerdo con la ley de Ohm y que las disoluciones acuosas iónicas conducían grandes entidades llamadas iones. En 1893, Ostwald clarificó este panorama al determinar experimentalmente la función de los diferentes componentes de una pila de combustible como son electrodos, electrolito y, agentes reductores y oxidantes.

Las pilas de combustible cerámicas vendrían mucho más tarde y comenzarían con el descubrimiento de Nernst, en 1899 de los electrolitos de óxidos sólidos. Nernst observó que la zircona dopada con diferentes elementos presentaba dife-

rentes tipos de conducción eléctrica. Así, era aislante a temperatura ambiente, de 600 C a 1000 C conducía iones y a 1500 C presentaba conductividad mixta. Entonces propuso utilizar sólidos de ZrO₂ dopados con 15% de Y₂O₃, llamada "masa de Nernst" para reemplazar los filamentos de carbono de las lámparas eléctricas. Pero no fue hasta 1935 que se pudo aprovechar este electrolito. En dicha fecha, Schottky publicó un artículo sugiriendo que la "masa de Nernst" podría ser utilizada como un electrolito sólido en una pila de combustible.

Sin embargo, la operación de la primera pila de combustible cerámica, a 1000 C, vendría de la mano de Baur y Preis en 1937. Ellos usaron conductores iónicos como electrolitos basados en ZrO₂ dopado con Mg o Y, con forma de crisol tubular. Hierro o carbón como ánodo y Fe₃O₄ como cátodo. Obtuvieron potenciales en circuito abierto (OCV) que oscilaban en torno a 1.1V a  1000 C, utilizando hidrógeno o CO como combustible y aire como oxidante. Sin embargo las densidades de corriente obtenidas eran muy bajas debido en parte a la gran resistencia interna.

En 1958, Francis Bacon sustituyó los electrolitos ácidos por electrolitos básicos, como el KOH, que no es tan corrosivo con los electrodos y supuso el desarrollo de las pilas alcalinas (AFCs). Estas pilas tenían un coste muy elevado, pero su fiabilidad las llevó a ser empleadas en el programa espacial Apolo (1968), proporcionando energía y agua para la nave.

Otro momento importante llegó en 1970 cuando DuPont desarrolló las membranas de NafionTM, lo que supuso la puesta en marcha de las pilas poliméricas (PEMFC). Durante la década de los 70 y primeros años de los 80 se produjeron numerosos avances en el desarrollo práctico de las pilas. Por ejemplo, en las pilas cerámicas se pasó de la clásica configuración plana, Figura 3a, con electrolitos muy gruesos a nuevas configuraciones como la tubular, Figura 3b, empleando el concepto de *electrolito en capa delgada* para mejorar el rendimiento de las pilas.

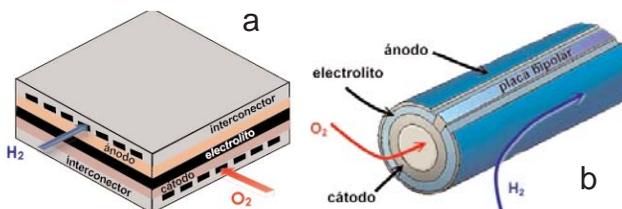


Figura 3. Dos configuraciones básicas de una pila (a) planar y (b) tubular.

Así llegaron los grandes avances como el primer vehículo propulsado por pilas de combustible de la compa a canadiense Ballard (1993). En la actualidad las empresas automovilísticas más importantes del mundo están trabajando en la optimización de esta tecnología en busca de su comercialización. De hecho, se pueden encontrar automóviles o autobuses con sistemas de propulsión basados en pilas de combustible así como plantas que pueden generar hasta decenas de MW.

4.  Qu  es una pila de combustible?

Una pila de combustible es un dispositivo de conversión energética basado en celdas electroquímicas que producen electricidad directamente por oxidación de un combustible y reducción simultánea de un oxidante, encontrándose ambos

generalmente en estado gaseoso. Cada pila consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo separados por un electrolito. El combustible se suministra al ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación, y libera electrones al circuito externo. El oxidante se suministra al cátodo, donde llegan los electrones del circuito externo, y ocurre la reacción de reducción. El flujo de electrones, desde el ánodo al cátodo, produce corriente eléctrica. El electrolito es un aislante electrónico que permite el transporte de iones óxido o protones –u otras especies iónicas– entre los dos electrodos, Figura 4. El hidrógeno es el combustible empleado normalmente debido a su alta reactividad electroquímica y a que se puede obtener, con relativa facilidad, a partir de hidrocarburos, alcoholes e incluso del agua. En el caso de emplear hidrógeno como combustible, el único "residuo" generado en la interfase electrodo-electrolito será agua. En cuanto al oxidante, el oxígeno es el más utilizado debido a que se encuentra en el aire y, por tanto, su obtención es sencilla.

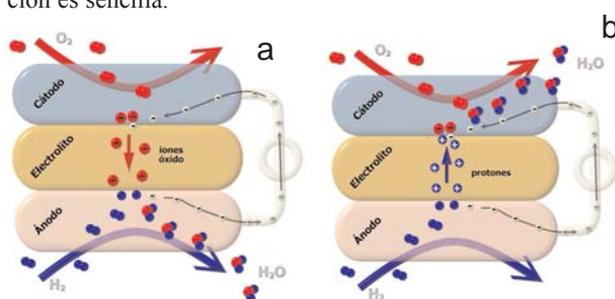


Figura 4. Esquema básico de las reacciones que ocurren en una pila, (a) cuando el electrolito es un conductor iónico y (b) cuando es un conductor proton ico.

Una  nica celda que opere a 900 C con hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, respectivamente, produce alrededor de 1V (valor que viene dado por la expresión de Nernst). Aunque el voltaje útil, en torno al máximo de la densidad de corriente producida, suele estar comprendido entre 0.5 y 0.7V. Para alcanzar las altas potencias necesarias para su aplicación práctica, se deben combinar varias celdas en serie, dando lugar a "stacks". En este caso es necesaria la presencia de otro componente para facilitar las conexiones entre el cátodo de una celda con el ánodo de la siguiente: las placas bipolares o interconectores.

5. Características generales de las pilas.

Las pilas de combustible convierten energía química en eléctrica en un sólo paso, mientras que, en un proceso térmico convencional, Figura 5, la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica después en energía mecánica y finalmente en eléctrica.

Otros aspectos destacables de las pilas de combustible son:

- ♦ **Alta eficiencia.** Se consiguen eficiencias de conversión directa en electricidad que oscilan entre un 40 y un 60%, y que en el caso de cogeneración puede llegar hasta el 85%. Esto es debido a que las pérdidas típicas de los métodos tradicionales en la conversión del combustible a calor no existen en estos casos.

- ♦ **Compatibilidad medioambiental.** Además de usar hidrógeno, algunos tipos de pilas son capaces de utilizar combustibles tradicionales con un menor impacto medioambiental. Las



Figura 5. Esquema mostrando la transformación de la energía química en eléctrica, por medio de los procesos tradicionales de generación eléctrica y por medio de una pila de combustible.

emisiones de contaminantes procedentes de las pilas de combustibles son varios órdenes de magnitud inferiores a los producidos por los generadores eléctricos convencionales. La producción de contaminantes no deseados como NO_x, SO_x y otras partículas, también, se reduce.

- ♦ **Modularidad.** Las pilas son modulares y por tanto el tamaño del sistema puede adaptarse en función de las prestaciones requeridas, aumentando o disminuyendo el número de módulos.

- ♦ **Facilidad de emplazamiento.** Las pilas de combustible son silenciosas ya que carecen de partes móviles lo que hace que sean óptimas para ser colocadas en diferentes emplazamientos con mínimas restricciones. La ausencia de contaminación acústica permite su instalación cerca de o en áreas urbanas residenciales, incluso en el interior de la propia vivienda.

- ♦ **Versatilidad de combustibles.** Como se ha mencionado anteriormente, cualquier compuesto susceptible de ser oxidado, en las condiciones de trabajo de la pila, puede ser utilizado como combustible. En la práctica, se suele emplear hidrógeno, hidrocarburos o alcoholes. Ciertos tipos de pilas pueden utilizar una gran diversidad de combustibles.

6. Tipos de pilas de combustible.

Existen varios tipos de pilas que suelen ser clasificados fundamentalmente por el intervalo de temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. Los cinco tipos clásicos de pila son: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC),  cido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y las de óxidos sólidos (SOFC). De todas ellas, las PAFCs fueron las primeras en ser comerciales, seguidas por las MCFCs y las AFCs, Figura 6.

En la Figura 7 se muestra el nivel de desarrollo e investigación en que se encuentran las pilas de combustible. Aunque algunas de estas pilas est n proyectadas para que alcancen decenas de MW, lo cierto es que actualmente el valor real es mucho más bajo. Así las SOFC pueden suministrar en torno a 200kW en configuración tubular y entre 5 y 50kW en la plana, las PEMFC en torno a los 250kW, las de carbonato fundido unos 2MW, las de fosfórico en torno a 11MW y las alcalinas se encuentran en desarrollo para obtener entre 10 y 100kW.

En las pilas que operan a temperaturas bajas (PEMFC, AFC, PAFC) son los protones o iones hidroxilos los transportadores principales de carga. Mientras que en las pilas de alta temperaturas (MCFC y SOFC) son los iones carbonato e iones óxido, respectivamente, los portadores de carga. Por otra parte, como se aprecia en la Figura 6, las celdas con electrolitos ácidos (PAFC, PEMFC) presentan transporte de

Pilas de combustible

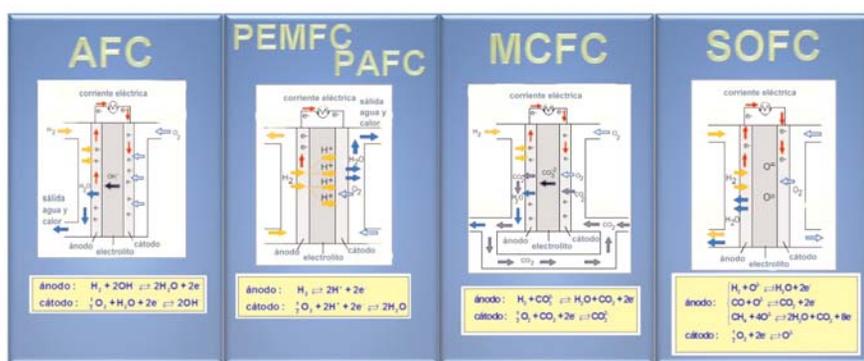


Figura 6. Esquema mostrando los principales tipos de pilas de combustible, movimiento de los gases reaccionantes y productos de reacci3n, y reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo.

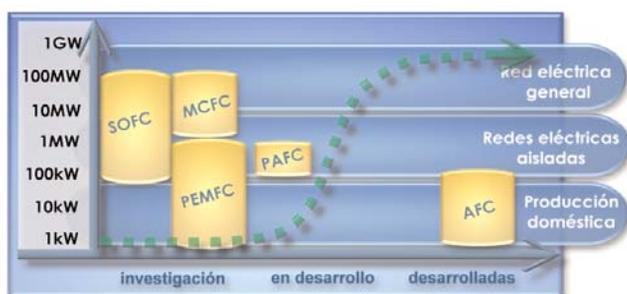


Figura 7. Distribuci3n del mercado energético, producci3n energética y fase de desarrollo actual, en funci3n de los diferentes tipos de pilas de combustible

caciones (H⁺) hacia el cátodo, mientras que en las de electrolitos básicos (AFC, MCFC, SOFC) hay transporte de aniones (OH⁻, CO₃²⁻, O²⁻) hacia el ánodo. Esta diferencia da lugar a la producci3n de agua en el cátodo y el ánodo, respectivamente. En la Tabla 1 se recoge un breve resumen de todas ellas, mientras que los detalles más relevantes de cada tipo se describen a continuaci3n.

6.1. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC): El electrolito en estas pilas es una membrana de intercambio i3nico que es un excelente conductor prot3nico. Generalmente se emplea un polimero perfluorado con cadenas laterales que contienen grupos de ácido sulf3nico (NafionTM) o algún derivado y que atrapan agua en su inte-

rior a nivel molecular. Los electrodos son generalmente de Pt o Pt/Ru adsorbido en C (que actúa como catalizador) dentro de una matriz polimérica. El  nico líquido en la pila es agua por lo que los problemas asociados con la corrosi3n son mínimos. La membrana tiene que estar perfectamente hidratada, por tanto, el agua suministrada no debe evaporarse más rápidamente que la generada para evitar la pérdida de hidrataci3n comentada. La temperatura de trabajo es de unos 60–120 C, obteniéndose rendimientos de 40–50%. La pila trabaja en un medio rico

en combustible y requiere una alta cantidad de catalizador, encareciendo el producto final. El principal problema es que el catalizador se puede envenenar por la presencia de CO ([CO] <<100ppm), por lo que el combustible no debe poseer trazas de éste. Es por ello que se emplea fundamentalmente H₂ y CH₃OH de elevada pureza.

Las bajas temperaturas de trabajo hacen de estas pilas sistemas id3neos para el transporte gracias a sus bajas temperaturas de arranque. Las mayores compa as del sector automovilístico, como BMW, Toyota, Daimler-Chrysler, Fiat, Ford, Honda, General Motors, Renault y un largo etcétera han desarrollado gamas de autobuses y coches que trabajan con PEMFCs desde 1995. Por otra parte, las mismas pilas poliméricas se pueden alimentar con metanol (aunque con menor rendimiento). A este tipo se les denomina pilas de conversi3n directa de metanol (DMFC); y representan una opci3n viable para aplicaciones de uso doméstico y portátil (ordenadores, teléfonos m3viles) en competencia con las baterías recargables de litio.

6.2. Pila de combustible alcalina (AFC): Las AFCs emplean KOH concentrado (85% en peso) como electrolito con un rango de temperatura de trabajo que se sitúa en torno a los 250  C, con eficiencias de hasta el 70%. El electrolito se mantiene en una matriz, generalmente de asbestos, y se pueden utilizar un amplio rango de catalizadores tales como Ni, Ag, 3xidos metálicos (p.e. espinelas) y metales nobles. También en este caso el CO es un veneno y el CO₂ reaccionar  con el KOH

Tabla 1. Tipos de pilas de combustible y algunas de sus principales características

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	KOH	Polímero	H ₃ PO ₄	Carbonato	Oxido s3lido
Combustible	H ₂	H ₂ /CO/CH ₃ OH	H ₂ /CO	H ₂ /CO	H ₂ /CO
T (�C)	80–200	60–120	180–210	600–700	800–1000
Eficiencia	50%	40–50%	40–80%	60–80%	65–85%
Aplicaciones	- espacio - militar	- transporte - GEP, GCE	- transporte - GEE, GCE	- GEE, GCE	- GEE, GCE
Ventajas	-reacci3n cat3dica más rápida => alto rendimiento	- baja T - arranque rápido - baja corrosi3n	- puede usar H ₂ no puro - alta eficiencia (cogeneraci3n)	- Alta eficiencia - flexibilidad combustibles	- alta eficiencia - flexibilidad combustibles
Desventajas	- Reactivos caros - necesita gases sin CO ₂	- alta pureza combustible - hidrataci3n - mucho Pt	- electrolito corrosivo - sistema voluminoso	-dos flujos de gases - alta T	- lento start-up - alta T

GEP: generaci3n eléctrica portátil; GEE: generaci3n eléctrica estacionaria; GCE: generaci3n combinada eléctrica y calor (CHP).

formando K_2CO_3 . Incluso una pequeña cantidad de CO_2 en aire resulta perjudicial para la pila y se debe emplear H_2 de alta pureza para su correcto funcionamiento y oxígeno o aire purificado. También habría que destacar el elevado coste de fabricación de las AFCs.

A pesar de todo, las AFCs han encontrado aplicaciones en transporte usando cobalto como catalizador para reducir los gastos, celdas ZEVCO (Zero Emission Vehicle Company).^[9] Sin embargo, este tipo de pilas no es nuevo y se han utilizado en misiones espaciales como las de los programa Apolo y Gemini de EEUU en la década de los 60–70 para proporcionar electricidad y agua potable a las naves espaciales.

6.3. Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC): Las PAFCs fueron las primeras pilas de combustible comerciales. El electrolito es ácido fosfórico puro, mientras que la matriz usada para fijar el ácido es carburo de silicio y el catalizador tanto en el ánodo como en el cátodo es platino. Las eficiencias pueden llegar hasta un 80% en el caso de co-generación de energía eléctrica por vapor de agua. A temperaturas bajas el ácido fosfórico es un pobre conductor iónico y el envenenamiento por CO del Pt en el ánodo es muy importante. La alta estabilidad relativa del ácido fosfórico comparado con otros ácidos favorece el trabajo en un amplio rango de temperaturas. Además el uso del ácido puro facilita el tratamiento del agua generada. Entre los inconvenientes cabe destacar el coste ocasionado por el empleo de Pt y la naturaleza corrosiva del electrolito que limitan la elección de materiales

6.4. Pila de combustible de carbonato fundido (MCFC): El electrolito es una combinación de carbonatos alcalinos que son fijados en una matriz cerámica de $LiAlO_2$. Los electrodos son Ni (ánodo) y NiO (cátodo) y no requiere Pt como catalizador, lo que abarata la fabricación. El rango de trabajo está entre 600 y 700 °C donde los carbonatos alcalinos forman un eutéctico fundido. La eficiencia de este tipo de pila puede ser de hasta el 80% con co-generación.

La principal limitación de las MCFCs es la necesidad de dos flujos, uno de CO y otro de O_2 en el cátodo y la formación de H_2O en el ánodo que puede diluir el combustible. Por otra parte, la combinación de altas temperaturas y el carácter corrosivo del electrolito afectan de manera muy negativa a la durabilidad. Las pilas MCFC encuentran aplicación en plantas de generación de 2 MW, como las probadas con éxito en Italia o Japón y existen diseños para plantas de hasta 100MW.

6.5. Pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC): Son unas de las que están generando mayor actividad investigadora en los últimos años, prueba de ello es que son las pilas de combustible más desarrolladas después de las poliméricas. Se espera que para el 2008 el negocio generado ronde los 200 millones de dólares^[10].

Las pilas SOFC se basan en la capacidad de ciertos óxidos de permitir el transporte de iones óxido a temperaturas moderadamente altas (600–1000°C), consiguiéndose eficiencias de hasta un 85% con la cogeneración. Además, no se necesitan combustibles de alta pureza debido a las altas temperaturas de operación e incluso se pueden emplear mezclas. Las altas temperaturas favorecen el reformado interno para extraer el hidrógeno de algunos combustibles, sin embargo, afectan negativamente a la durabilidad de los equipos y limi-

ta la elección de materiales como el acero inoxidable, lo que resulta en un claro encarecimiento. Es por ello que el éxito comercial de estas pilas pasará necesariamente por la obtención de nuevos materiales que permitan trabajar de un modo eficiente a temperaturas entre 500 y 800°C.^[11]

El electrolito en este caso es un óxido sólido no poroso, generalmente ZrO_2 estabilizado con óxido de ytrio (YSZ) o de escandio (SSZ). Normalmente el ánodo es un material compuesto de NiO e YSZ que al reducirse in situ forma un cermet de Ni-YSZ. El cátodo es generalmente una manganita, por ejemplo $LaMnO_3$ dopado con Sr.

También existe la posibilidad de pilas de óxido sólido que operen con electrolitos que son conductores protónicos. En este caso, los protones generados en el ánodo son transportados hacia el cátodo donde reaccionan con los iones óxido formando agua, mientras que los electrones se mueven desde el ánodo al cátodo a través del circuito externo. La ventaja de esta configuración radica precisamente en la formación de agua en la interfase cátodo-electrolito, con lo que se evita la dilución del combustible en el ánodo. La temperatura ideal de trabajo para este tipo de pilas se sitúa en torno a los 600°C.

Las pilas SOFC tienen su principal aplicación en la generación de electricidad en grandes plantas de varios cientos de kW, Figura 8a, como las desarrolladas por Siemens Westinghouse^[12]. Por otra parte, las SOFCs se están comenzando a implantar con vistas al transporte. Como prueba de ello, se puede destacar el modelo 745h de BMW, Figura 8b. El 745h fue presentado en el 2001 y su principal característica es que puede utilizar tanto hidrógeno como gasolina sin plomo para propulsarse. Además la electricidad necesaria para todos aquellos dispositivos que consumen energía eléctrica como la radio, aire acondicionado, calefacción, etc... es proporcionada por lo que se llama una unidad auxiliar de potencia APU, que funciona independientemente del motor, por medio de una pila de combustible polimérica. Más recientemente, en el 2004, se ha presentado el BMW H2R, Figura 8c, basado totalmente en el hidrógeno y que ha batido numerosos records entre este tipo de vehículos, como el de máxima velocidad, alcanzando los 301km/h.^[13]

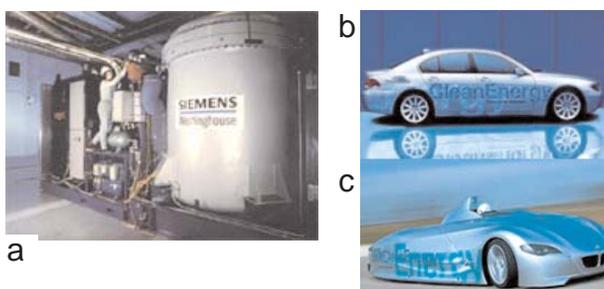


Figura 8. (a) Generador SOFC de 220kW de Siemens-Westinghouse en la Universidad de Irvine (California). (b) BMW 745-hL propulsado por una unidad SOFC-APU. (c) El nuevo BMW H2R, que ha llegado a superar los 300km/h.

6.6. Otros tipos de pilas. Actualmente existen nuevos tipos de pilas de combustible,^[14] entre las que podemos citar: las pilas de combustible biológicas (MFC), las de energía azul, pilas de zinc, pila de combustible reversible, pila redox, pila de combustible de borohidruro (BHFC), pila de combustible directa de ácido fórmico (DFFC), pila de combustible directa de metanol (DMFC), pila de combustible directa de etanol (DEFC).

Pilas de combustible

Sin embargo nos centraremos en la descripci3n de 2 de estas nuevas de pilas de combustible, que constituyen modificaciones de algunas de las anteriores pero que por sí mismas adquieren entidad propia.

Por un lado tendríamos las mencionadas **Pilas de Combustible de uso Directo de Metanol (DMFC)**. La aparici3n de este tipo de pilas es bastante reciente. Como su nombre indica utilizan metanol en vez de hidr3geno. Aqu el es directamente oxidado en el ánodo, situándose su rango de trabajo entre los 50 y 100 C. Sus aplicaciones más inmediatas son en transporte y soporte energético para ordenadores y m3viles. Los inconvenientes pasan porque las densidades de corrientes obtenidas son relativamente bajas y la cantidad de catalizador (Pt) que se utiliza suele ser elevado. El otro problema importante es la difusi3n del metanol a través de la membrana desde el ánodo al cátodo, que disminuye el rendimiento y consume innecesariamente combustible. La principal ventaja es que el almacenamiento del metanol no requiere de sistemas aparatosos y voluminosos como en el caso del hidr3geno y tampoco necesita reformadores externos, todo ello se traduce una reducci3n drástica de costes para este tipo de pilas. Además es considerado como un dispositivo de emisi3n cero.

Y el segundo tipo de pilas sería las denominadas **Pilas de combustible Regenerativas (RFC)**. Estas pilas, Figura 9, son dispositivos híbridos capaces de separar agua en sus componentes básicos, hidr3geno y oxígeno, por medio de un electrolizador que funciona con energía solar. El hidr3geno y el

oxígeno generados son posteriormente utilizados como combustibles y oxidantes de una pila de combustible que generar  electricidad, calor y agua. El agua se vuelve a recircular hacia el electrolizador y así puede continuar el proceso regenerativo. La principal ventaja es que no hay que desarrollar una infraestructura específica para el manejo del hidr3geno, mientras que el inconveniente serían los costes extras de hacer la pila reversible.

7. Termodinámica: eficiencia de una pila de combustible.

La eficiencia global de una pila, ϵ_{FC} , es el producto de la eficiencia electroquímica, ϵ_E por la eficiencia calorífica, ϵ_C . La eficiencia electroquímica es el producto de la eficiencia termodinámica, ϵ_T , la eficiencia voltaica, ϵ_V y la eficiencia Faradaica ϵ_F . A continuaci3n se detallan las diversas contribuciones.

7.1. Eficiencia termodinámica: El cambio de energía libre de la reacci3n de la celda puede ser convertida totalmente a energía eléctrica. Por tanto, una pila de combustible tiene una eficiencia termodinámica intrínseca dada por $\epsilon_{FC} = \Delta G / \Delta H = 1 - T\Delta S / \Delta H$. Para combustibles como el hidr3geno, CO e hidrocarburos (ΔH y ΔS negativos) la eficiencia termodinámica de la SOFC es < 1 .

7.2. Eficiencia voltaica: En una pila funcionando, el voltaje de la pila siempre es menor que el valor máximo posible, llamado potencial reversible. A medida que se obtiene corriente de la pila, el voltaje cae debido a varias pérdidas comunes a cualquier celda electroquímica, no s3lo a las pilas de combustible. Estas pérdidas dependen de factores como temperatura, presi3n, flujo y composici3n de gases, y el material de celda. La eficiencia voltaica viene dado por la relaci3n entre el voltaje de la pila funcionando en carga, E , y el voltaje de la pila en el equilibrio E_r .

La diferencia entre el voltaje de trabajo de la pila y el reversible se denomina polarizaci3n, sobrevoltaje o sobrepotencial y se suele representar por η . La polarizaci3n total de la celda es la suma de 4 tipos de polarizaciones: la de transferencia de carga o polarizaci3n por activaci3n, η_{act} ; la de

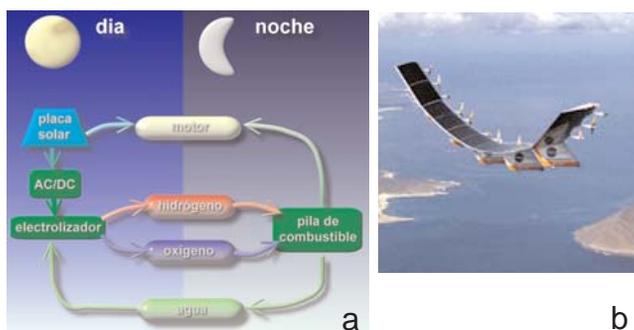


Figura 9. (a) Esquema básico de una pila de combustible regenerativa (RFC). (b) Aviaci3n prototipo HELIOS, no tripulado, que funciona con una RFC (fuente NASA).

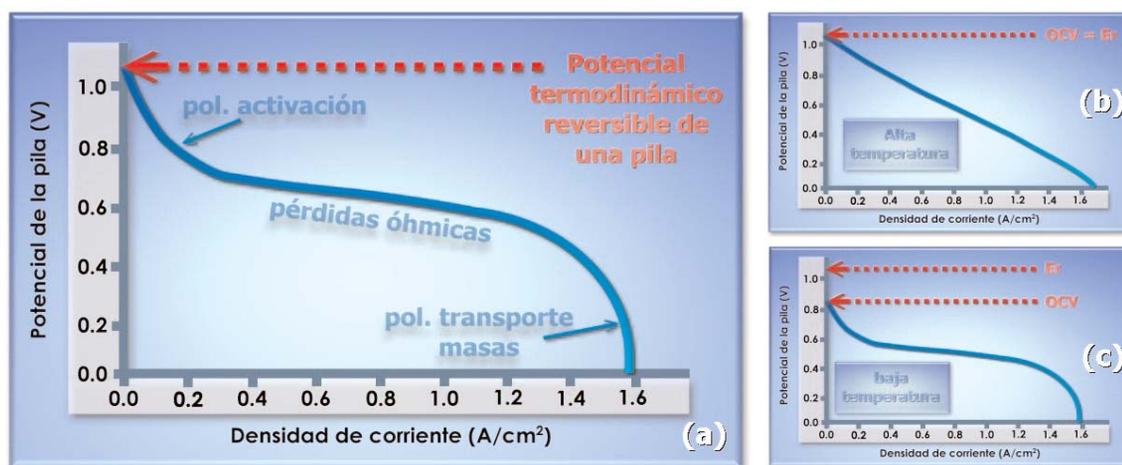


Figura 10. (a) Representaci3n t pica del potencial desarrollado por una pila frente a la densidad de corriente, mostrando las principales pérdidas que afectan al rendimiento de la misma. En este caso el potencial termodinámico reversible (E_r) coincide con el potencial de circuito abierto (OCV). (b) Los fen3menos de activaci3n y de transporte de masas suelen ser despreciables a alta temperatura y s3lo se observa la pérdida 3hmica. (c) A baja temperatura todos los fen3menos suelen ser observables y muchas veces el OCV es menor que E_r .

difusión o polarización por concentración, η_{dif} . Polarización de reacción, η_{re} , y la polarización de resistencia u óhmica, η_{Ω} . Es decir que $\eta = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{dif}} + \eta_{\text{re}} + \eta_{\Omega}$

Todas estas polarizaciones o sobrepotenciales afectan negativamente al rendimiento de una pila como puede observarse en la Figura 10a. A bajas densidades de corriente, las mayores pérdidas vienen dadas por la polarización por activación, a continuación aparece un tramo lineal que corresponde con las pérdidas óhmicas y a altas densidades de corriente, la caída de voltaje de la celda se debe predominantemente al sobrepotencial asociado con las limitaciones del transporte de masas, lo que da lugar a una brusca caída en el voltaje de la pila. Bajo condiciones ideales todas las pérdidas son nulas, y se podría esperar un voltaje constante con la densidad de corriente (línea recta horizontal), que corresponde con el potencial llamado termodinámico reversible (ecuación de Nernst), E_r .

Los fenómenos de activación y transporte de masas al depender de la temperatura tendrán un efecto menos significativo a medida que ésta aumenta. Así, en la medida de rendimiento de una SOFC, generalmente estos fenómenos no se observan y el rendimiento viene restringido fundamentalmente por la resistencia interna asociada fundamentalmente a la conductividad y el grosor del electrolito, Figura 10b. En este caso, el potencial de circuito abierto (OCV) suele coincidir con el termodinámico E_r . Discrepancias con este valor están relacionadas con posible conductividad electrónica en el electrolito y/o fugas a través de los sellados que dan lugar a la mezcla de los gases reductores y oxidantes.

A temperaturas más bajas, todos los fenómenos suelen ser apreciables e incluso en algunos casos pueden provocar que el OCV sea mucho más bajo que el valor termodinámico E_r , Figura 10c.

- **polarización por activación:** Las reacciones químicas, incluidas las reacciones electroquímicas implican una barrera energética, llamada energía de activación, que debe superarse por los reactivos.

Esta polarización se debe normalmente a una o más etapas lentas en la reacción de electrodo. La etapa lenta puede ser la adsorción de un reactivo en la superficie del electrodo, transferencia de electrodo, desorción de producto, o cualquier otra etapa. La velocidad de reacción es función de la temperatura, presión y material de electrodo. A altas temperaturas las velocidades de reacción son rápidas y como consecuencia el valor de la activación por polarización es pequeño.

- **polarización por difusión:** Esta polarización aparece cuando la reacción en el electrodo está controlada por el transporte de masas, por ejemplo cuando la velocidad de suministro de los reactivos y/o la velocidad de eliminación de los productos de reactivos desde el electrodo es más lenta que la correspondiente corriente de descarga. Cuando el proceso de electrodo esta controlado enteramente por la difusión (porque la concentración de reactivo es baja o la conversión de los reactivos alcanza el 100%), se alcanza una corriente límite, que se caracteriza por una rápida caída en el voltaje de la pila.

Esta polarización depende de las propiedades de transporte de masas del sistema, que a su vez son función de la temperatura, presión, concentración y las propiedades físicas del sistema. En las SOFCs, los reactivos deben difundir a través del ánodo y cátodo porosos y por tanto la microestructura de los electrodos son muy importantes.

- **polarización por reacción:** Aparece cuando la velocidad

de reacción para suministrar reactivos o eliminar productos (en la proximidad del electrodo, antes y después de la reacción) es lenta. A altas temperatura este valor es generalmente pequeño.

- **polarización óhmica:** Llamada también pérdida óhmica, es causada por la resistencia a la conducción de iones a través del electrolito y electrones a través de los electrodos y colectores de corriente, y por resistencia de contacto entre los componentes de la celda. La polarización óhmica esta dada por $\eta_{\Omega} = j R_i$, donde R_i es la resistencia total de la celda, incluyendo la resistencia iónica y electrónica.

7.3. Eficiencia faradaica: Viene dada por la relación entre la densidad de corriente producida y la disponible para la conversión directa del combustible. Generalmente en las pilas de combustible, la eficiencia se expresa como utilización de combustible. Debido a la alta utilización de combustible se origina un aumento de la polarización por difusión, y por ello las pilas de combustible a menudo operan a menos del 100% de utilización de combustible.

7.4. Eficiencia calorífica: Ésta debe ser tenida en cuenta sólo en el caso en que los combustibles contengan gases inertes, impurezas y otros combustibles además de las especies electroquímicamente activas.

Otras eficiencias a tener en cuenta que son tan o más importantes se encuentran relacionadas con el combustible, su producción, transporte y almacenaje y que pueden hacer caer las eficiencias al 20% o menos.

8. Termodinámica: Rendimiento de una pila de combustible.

Es evidente que todas las polarizaciones comentadas previamente afectarán negativamente a la potencia útil que podemos obtener de una pila. En la Figura 11 se muestra una curva típica de rendimiento de una SOFC usando un nuevo material de ánodo^[15].

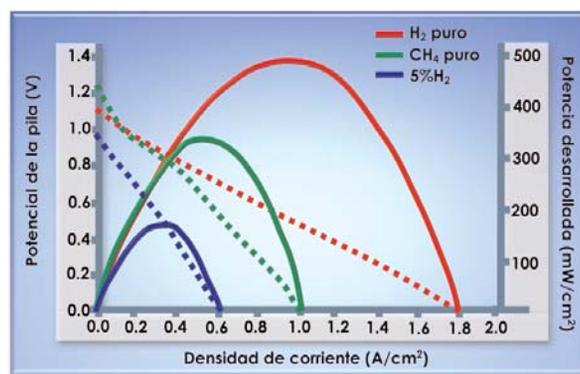


Figura 11. Gráficos mostrando las representaciones típicas j - E y j - P .

La potencia obtenida de la celda viene dada por el producto de la corriente por el voltaje:

$$P = j E \quad \text{Ec. 1}$$

Por tanto el valor inicial de aproximadamente 1V que se obtiene en $j=0$ no es útil ya que la densidad de corriente obtenida será cero. Por eso el voltaje útil siempre será mucho menor.

Se puede obtener un valor predecible de la potencia si se suponen ciertos casos extremos. Por ejemplo, en una SOFC a

alta temperatura todas las pérdidas suelen ser pequeñas excepto la óhmica, y por tanto la curva j - E es una línea recta:

$$E = E_r - jR_{\text{total}} \quad \text{Ec. 2}$$

Y teniendo en cuenta la ecuación (1), obtenemos:

$$P = j(E_r - jR_{\text{total}}) \quad \text{Ec. 3}$$

Que demuestra que la curva j - P es parabólica. El máximo de potencia se obtiene cuando:

$$j = E_r/(2R_{\text{total}}) \text{ y } E = E_r/2, \quad P_{\text{max}} = (E_r)^2/(4R_{\text{total}})$$

Es decir, la potencia máxima se obtiene cuando el voltaje de la celda cae al 50% del voltaje reversible. Y a la potencia máxima, la eficiencia voltaica es del 50%.

9. ¿Hacia una economía del hidrógeno?

La aparición de autobuses urbanos y los primeros vehículos utilitarios que funcionan con pilas de combustible, así como la existencia de numerosas plantas de generación eléctrica con capacidades que van desde unos pocos kW a las decenas de MW confirman que esta tecnología puede ser la solución para reemplazar a los combustibles fósiles. Su mayor eficiencia y, especialmente, su menor impacto medioambiental sugieren que nuestra sociedad podría encaminarse hacia una economía basada en el hidrógeno con relativa facilidad.

Sin embargo, hay que hacer notar al lector que el hidrógeno no se encuentra en yacimientos por lo que no se puede considerar un combustible primario. No es una fuente de energía, sino un vector energético. Así el hidrógeno será tan ecológico como lo sea la fuente de energía que se haya utilizado para generarlo. Las fuentes de producción en la actualidad son en su mayoría los hidrocarburos (CH_4 fundamentalmente), con lo que la mejora respecto a la situación actual no es mucha, ya que la producción de CO_2 seguiría siendo muy importante a pesar de la mayor eficiencia. Así por ejemplo el 95% del hidrógeno que se produce mundialmente se obtiene por "steam reforming" del gas natural, que como subproducto genera CO_2 .



Además, no se solucionan los problemas derivados del agotamiento de las reservas mundiales de petróleo y gas natural. Por tanto, se deben encontrar rutas alternativas para producir hidrógeno que no redunden en los problemas que se trata precisamente de superar.

La solución parece estar en el acoplamiento de las pilas de combustible a una cadena de producción energética. A partir del uso de fuentes de energía limpia, renovables, como por ejemplo la eólica o la solar, se puede generar la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo la electrolisis del agua con la consecuente producción de hidrógeno y oxígeno. Estos pueden ser almacenados y podrán ser utilizados en pilas de combustible para generar de nuevo energía eléctrica, como ocurre con las pilas de combustible regenerativas. Se trata, por tanto, de que las pilas de combustible actúen como un eslabón dentro de una cadena energética respetuosa con el medioambiente y que con el tiempo llegará a ser igual de eficiente o más que el modelo actual, si se continúa fomentando

el uso de fuentes de energía renovables. Sin ir más lejos recientes investigaciones en la prestigiosa Universidad de Stanford concluyen que un uso adecuado de únicamente la energía eólica podría cubrir hasta cinco veces la demanda de energía eléctrica mundial.^[16]

Otro serio reto tecnológico lo constituye el almacenamiento y distribución del hidrógeno. Se trata de un gas con propiedades particulares derivadas del pequeño tamaño de sus partículas como por ejemplo la baja compresibilidad o la alta fugacidad. Esto combinado con su carácter explosivo con el oxígeno atmosférico, levanta grandes interrogantes desde un punto de vista de seguridad. Hasta el momento no se ha solucionado por completo este aspecto, aunque se han propuesto diversas alternativas que parecen seguras tales como la licuefacción del hidrógeno y su confinamiento en sistemas aislantes a prueba de fugas y especialmente el uso de hidruros metálicos u otros materiales capaces de adsorber el hidrógeno y estabilizarlo adecuadamente. Sin embargo, estos nuevos sistemas de almacenamiento son de desarrollo incipiente y de momento alcanzan sólo capacidades de almacenamiento de alrededor del 2% en peso de H_2 , lejos todavía del 7% propuesto para hacerlos viables y comerciales, por lo que sigue siendo un campo abierto para la investigación.

En este punto hay que mencionar que existe un grupo de voces críticas que argumentan que una economía basada en el hidrógeno es muy poco eficiente, ya que la transformación de energía eléctrica en hidrógeno no es barata y además viene acompañada de numerosas pérdidas en el posterior almacenaje y distribución del hidrógeno, así como nuevas pérdidas durante la operación de las pilas de combustible para convertir de nuevo la electricidad en hidrógeno. La conclusión viene a ser: ¿para qué desperdiciar la limpia (y cara) energía eléctrica que proviene de fuentes renovables en producir hidrógeno que posteriormente se volverá a transformar en energía eléctrica acompañado de fuertes pérdidas? Sin duda, se trata de un argumento bastante sólido, pero que puede ser tachado de contener una visión pesimista. Si bien se puede hablar de que una economía basada en la generación de electricidad es más eficiente que una economía basada en el hidrógeno, hay también que destacar que la electricidad que proviene de fuentes de energía renovables, léase solar, eólica, mareomotriz, etc, no se genera de modo continuo, por ejemplo, los aerogeneradores solo producen electricidad cuando hay viento, no cuando uno lo desea. Por otra parte, la producción de electricidad puede ser superior a la demanda y este exceso de energía se puede invertir en la producción de hidrógeno, que a su vez será empleado por una pila de combustible para generar electricidad que se puede volcar en la red eléctrica en las horas valle (off-peak hours). En este hipotético caso, se puede considerar al hidrógeno no como un nuevo vector energético poco eficiente, sino más bien un reservorio energético para complementar el aporte de energía proveniente de fuentes renovables.

Por tanto, una economía basada exclusivamente en el hidrógeno no es factible, al menos, en un futuro inmediato, pero sí de una economía en la que el hidrógeno sea considerado como el vector energético para complementar la demanda de la sociedad.

Para llegar a este punto se requiere una optimización de los procesos y de los materiales para mejorar la eficiencia, aunque esta no tardará en llegar. Mientras tanto, las pilas de combustible pueden cubrir el 'gap' durante esta transición tec-

nológica ya que su funcionamiento con hidrocarburos es más eficiente que el modelo actual. De este modo, se llevaría a cabo un cambio gradual sin la necesidad de una "revolución tecnológica" y su posible efecto a nivel económico. A más largo plazo incluso sería posible que la generación de hidrógeno se basase en procesos fotobiológicos o fotoquímicos.

Sea en una economía dominada por el hidrógeno o como elemento auxiliar de almacenamiento de energía, caben pocas dudas de que el hidrógeno (y otros combustibles hidrogenados) serán en un futuro no muy lejano nuevas piezas clave en el rompecabezas de la energía, un rompecabezas ya de por sí complicado hoy en día, pero que tendrá necesariamente que evolucionar hacia un nuevo modelo en el que las energías renovables y las pilas de combustible irán adquiriendo cada vez mayor protagonismo.

Referencias

- [1] Foro de Naciones Unidas para el cambio climático, www.unfccc.int
- [2] R. A. Kerr, *Science* **1998**, *281*, 1128–1131.
- [3] M. K. Hubbert, *Science*, **1949**, *109*, 103–109.
- [4] En algunas ciudades europeas, incluyendo Madrid y Barcelona, comenzaron a circular, en el 2004, una flota de 27 autobuses propulsados por pilas de combustible funcionando con hidrógeno, dentro del proyecto europeo "CUTE" del quinto programa marco europeo (FP5). www.fuel-cell-bus-club.com
- [5] S. C. Singhal and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, Oxford, **2004**.
- [6] W.R. Grove, *Philos. Mag. Ser. 3*, **1839**, *14*, 127–130.
- [7] C.F. Schönbein, *Philos. Mag. Ser. 3*, **1839**, *14*, 43–45.
- [8] W.R. Grove, *Philos. Mag. Ser. 3*, **1842**, *21*, 417–420.
- [9] Fuel Cells 2000, www.fuelcells.org
- [10] Fuel Cell Today, www.fuelcelltoday.com
- [11] B.C.H. Steele and A. Heinzl, *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- [12] Siemens Westinghouse, www.siemenswestinghouse.com
- [13] International BMW, www.bmw.com
- [14] en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell#Types_of_fuel_cells
- [15] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero-López and J.T.S. Irvine, *Nature* **2006**, *439*, 568–571.
- [16] C. L. Archer and M. Z. Jacobson, *J. Geophys. Res. - Atmos.* **2005**, *110*, D12110(1–20).



VI Jornadas Monográficas de la Sociedad Española de Química Terapéutica

Comité Científico

Enrique Arribas
GlaxoSmithKline

M^º José Camarasa
Instituto de Química Médica (CSIC)

Marina Gordaliza
Universidad de Salamanca

Carlos Puig
Almirall-Prodesfarma

Jordi Quintana
Laboratorios Esteve, S.A.

Arturo San Feliciano
Universidad de Salamanca

Comité Organizador

Rosalía Carrón
Pablo A. García
Marina Gordaliza

Dpto. de Química Farmacéutica
Facultad de Farmacia
Universidad de Salamanca
37007-SALAMANCA

Secretaría administrativa

Constantino Iglesias
Tfno: 923 – 294528
Fax: 923 – 294515
e-mail: consta@usal.es



PRESENTACION

Bajo el lema *Estrategias y Nuevas Tecnologías en el Diseño y Obtención de Fármacos*, la Sociedad Española de Química Terapéutica (SEQT) dedica sus **VI Jornadas Monográficas** a mostrar el estado actual, las perspectivas y a discutir las diversas herramientas tecnológicas que, procedentes de la Química, la Biomedicina y la Informática, están acelerando el proceso de descubrimiento de nuevos fármacos. La SEQT invita a participar en las VI Jornadas a todos los investigadores que, procedentes tanto del ámbito académico como del industrial, comparten la dedicación o el interés por la investigación farmacéutica.

FECHA Y SEDE DE LAS JORNADAS

Las Jornadas comenzarán el día 21 de Octubre a las 16.00 horas para finalizar el día 22 de Octubre a las 19.00 horas. La sede de las Jornadas será el Colegio Mayor "Arzobispo Fonseca", c/ Fonseca, 4. 37002 Salamanca.

Durante la mañana del día 22 se celebrará la Asamblea General Ordinaria de la SEQT.

El Programa científico definitivo se comunicará en la siguiente dirección de Internet: <http://www.seqt.org>