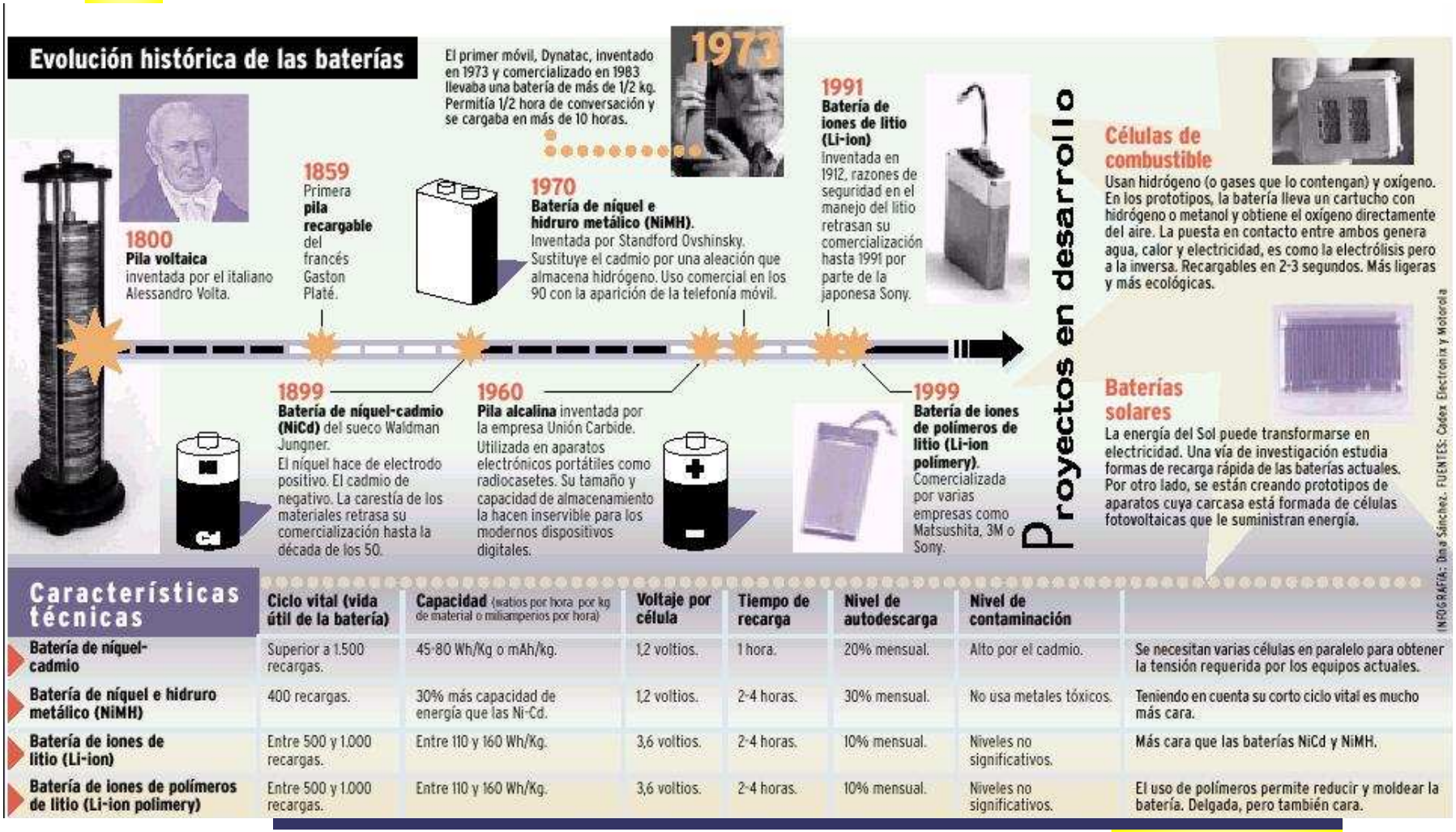
“Pilas de Combustible”

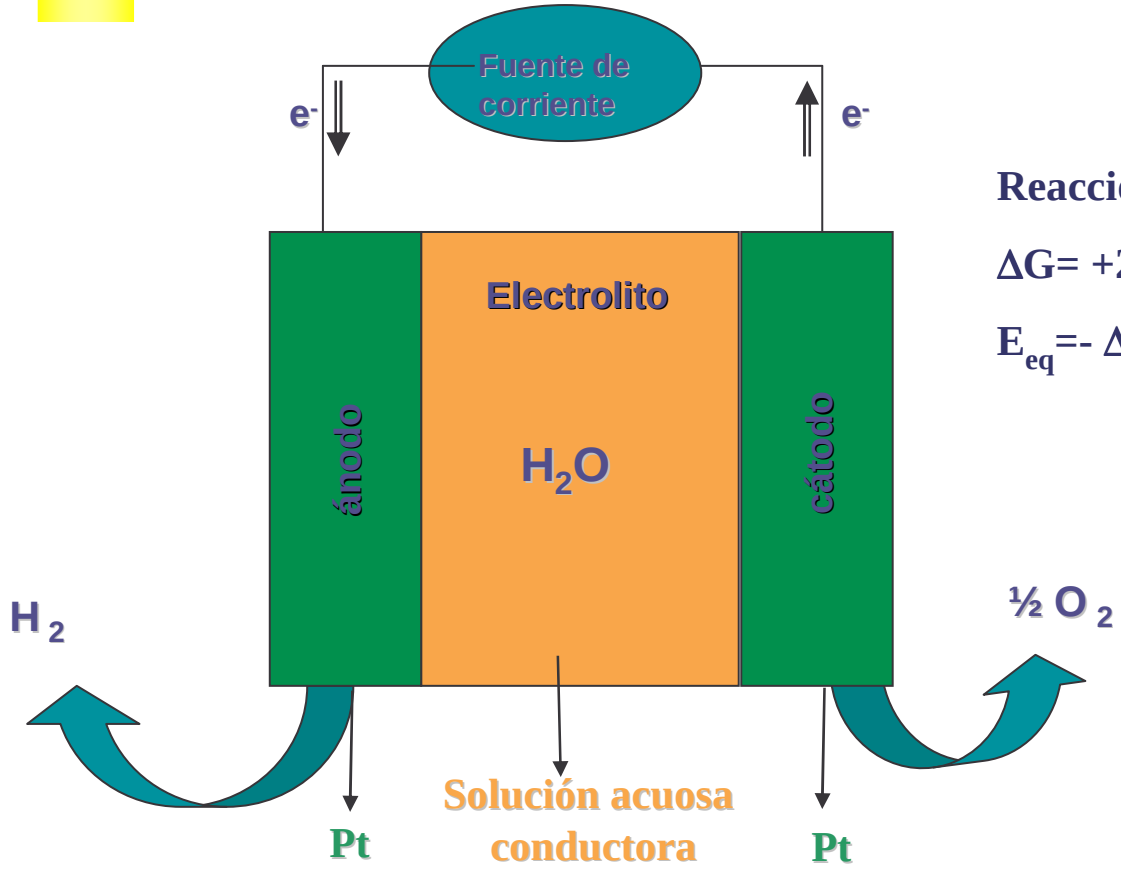
Evolución histórica de las baterías



Características técnicas

	Ciclo vital (vida útil de la batería)	Capacidad (vatios por hora por kg de material o miliamperios por hora)	Voltaje por célula	Tiempo de recarga	Nivel de autodescarga	Nivel de contaminación	
Batería de níquel-cadmio	Superior a 1.500 recargas.	45-80 Wh/Kg o mAh/kg.	1,2 voltios.	1 hora.	20% mensual.	Alto por el cadmio.	Se necesitan varias células en paralelo para obtener la tensión requerida por los equipos actuales.
Batería de níquel e hidruro metálico (NiMH)	400 recargas.	30% más capacidad de energía que las Ni-Cd.	1,2 voltios.	2-4 horas.	30% mensual.	No usa metales tóxicos.	Teniendo en cuenta su corto ciclo vital es mucho más cara.
Batería de iones de litio (Li-ion)	Entre 500 y 1.000 recargas.	Entre 110 y 160 Wh/Kg.	3,6 voltios.	2-4 horas.	10% mensual.	Niveles no significativos.	Más cara que las baterías NiCd y NiMH.
Batería de iones de polímeros de litio (Li-ion polimery)	Entre 500 y 1.000 recargas.	Entre 110 y 160 Wh/Kg.	3,6 voltios.	2-4 horas.	10% mensual.	Niveles no significativos.	El uso de polímeros permite reducir y moldear la batería. Delgada, pero también cara.

Esquema de electrolizador



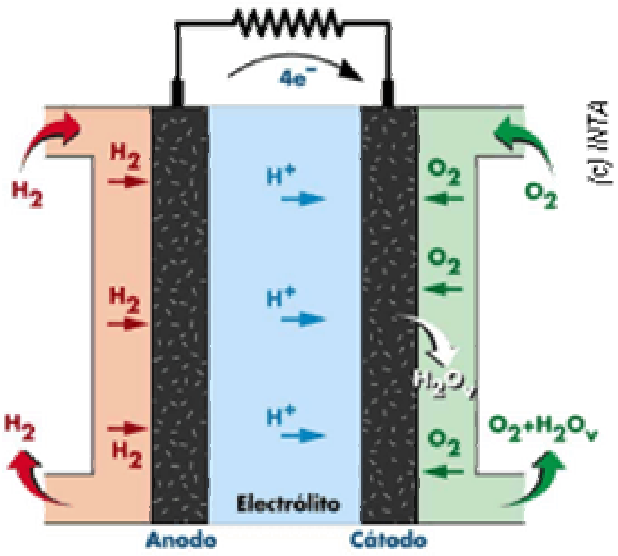
Reacción global: $H_2O \rightarrow H_2 + ½\ O_2$

$\Delta G = +237$ KJ/mol H2

$E_{eq} = -\Delta G/nF = 237\ 10^3/(2*96500) = 1.23V$

¿Qué es una Pila de Combustible?

Dispositivo electroquímico que convierte la energía química de las reacciones de oxidación de un combustible y de reducción de un oxidante en energía eléctrica (corriente contínua) y calor.



Esquema del funcionamiento de una pila de combustible.

La energía eléctrica se produce mediante una reacción electroquímica, que ocurre en dos electrodos. El único producto resultante es el agua que se produce en el cátodo.

Elementos básicos:

- -Anodo
- -Cátodo
- -Electrolito

Reacción anódica: $H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$

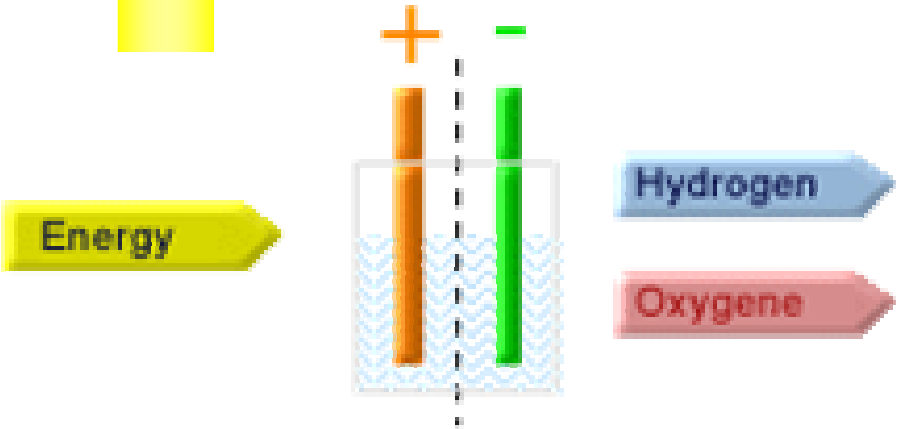
Reacción catódica: $\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightarrow H_2O$

Reacción global: $H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O$

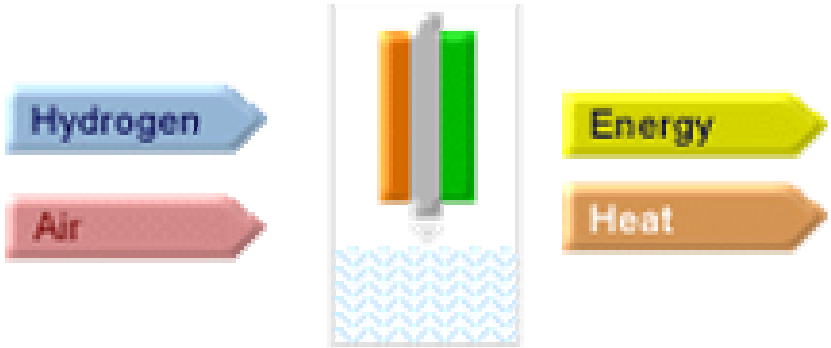
$\Delta G = -237$ KJ/mol H2

$E_{eq} = -\,\Delta G/nF = 237\ 10^3/(2*96500) = 1.23V$

Electrolisis



Pila de combustible



Características de Pilas de Combustible

- **Altas eficiacias energéticas:**

  - no existen limitaciones termodinámicas del ciclo de Carnot,

  Ofrecen eficacias de conversión mayores que las que puedan conseguir otros generadores térmicos.

Poco contaminante: Bajas emisiones y Silenciosas,

(proceso electroquímico y no por combustión) ,

- **Configuración nodular.**

  Se pueden apilar células para suministrar el voltage deseado

Características de Pilas de Combustible

- **Altas eficacias energéticas:**

  - no existen limitaciones termodinámicas del ciclo de Carnot,

  Ofrecen eficacias de conversión mayores que las que puedan conseguir otros generadores térmicos.

Poco contaminante: Bajas emisiones y Silenciosas,

(proceso electroquímico y no por combustión) ,

- **Configuración nodular.**

  Se pueden apilar células para suministrar el voltage deseado

- **Empleo metales catalíticos costosos y escasos:**

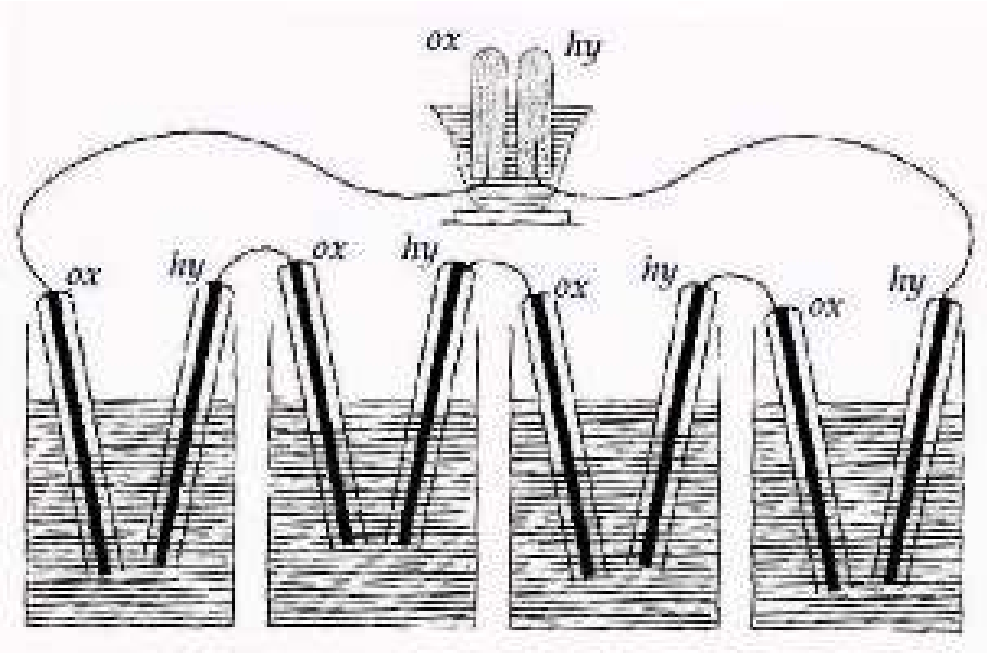
  -Pd, Pt y Ag en cantidades imptes. (3-4 g Pt/kW en H2/O2)

- **Dificultad almacenamiento H_2**

Reseñas históricas

Sir William Grove
(1811-1896)

Reseñas históricas

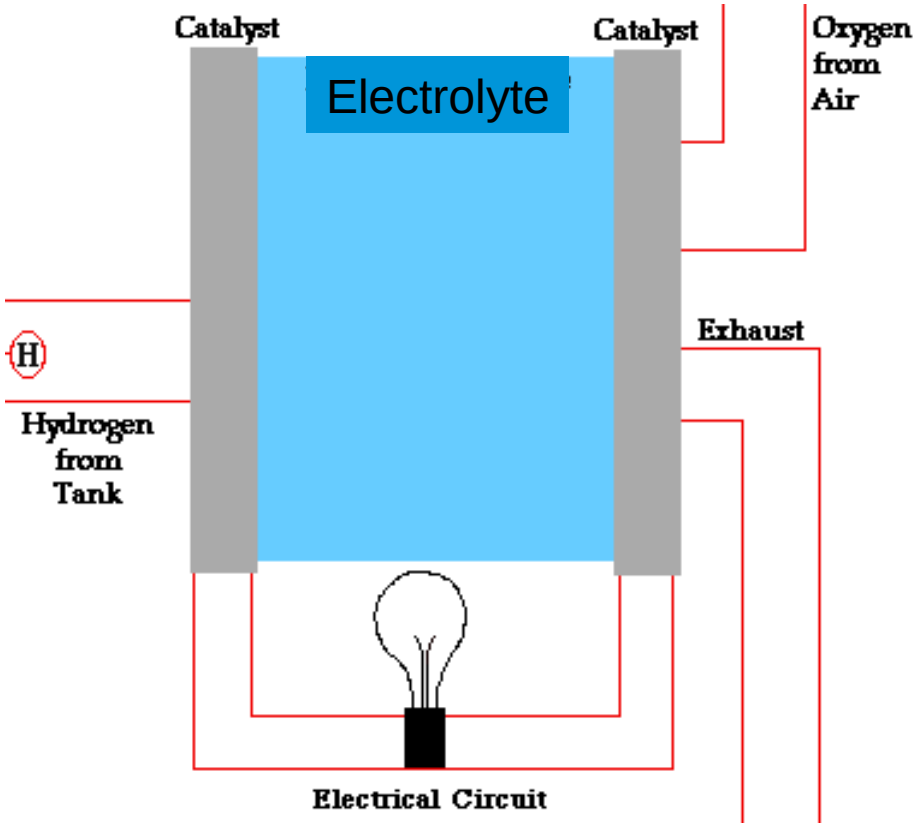


Sir William Grove
(1811-1896)

Utilización práctica: Años 60:

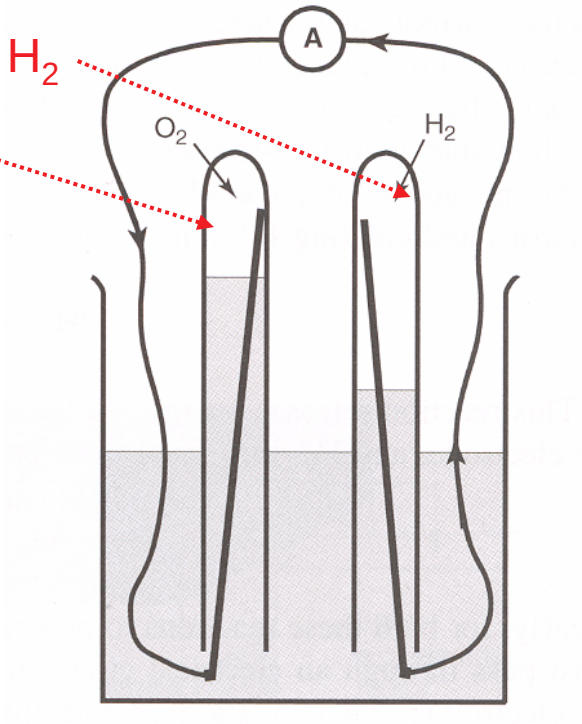
Proporcionaron electricidad y agua en naves espaciales Gemini y Apolo

¿Cómo funciona una pila de combustible?



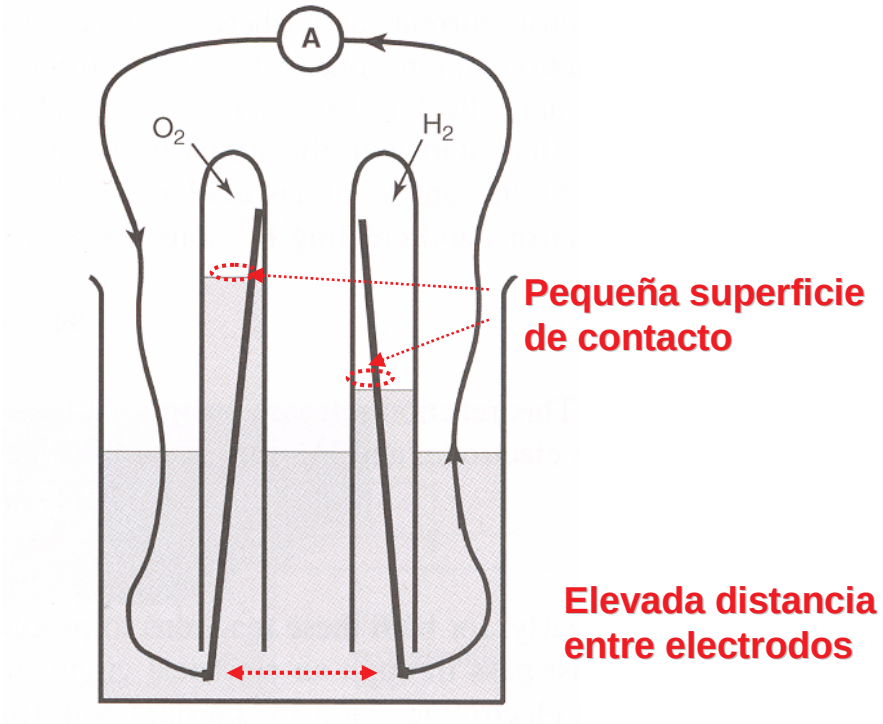
Principio básico

Vol O_2 <> 1/2 Vol H_2



$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O \ (+ \ i \ )$$

Problemas

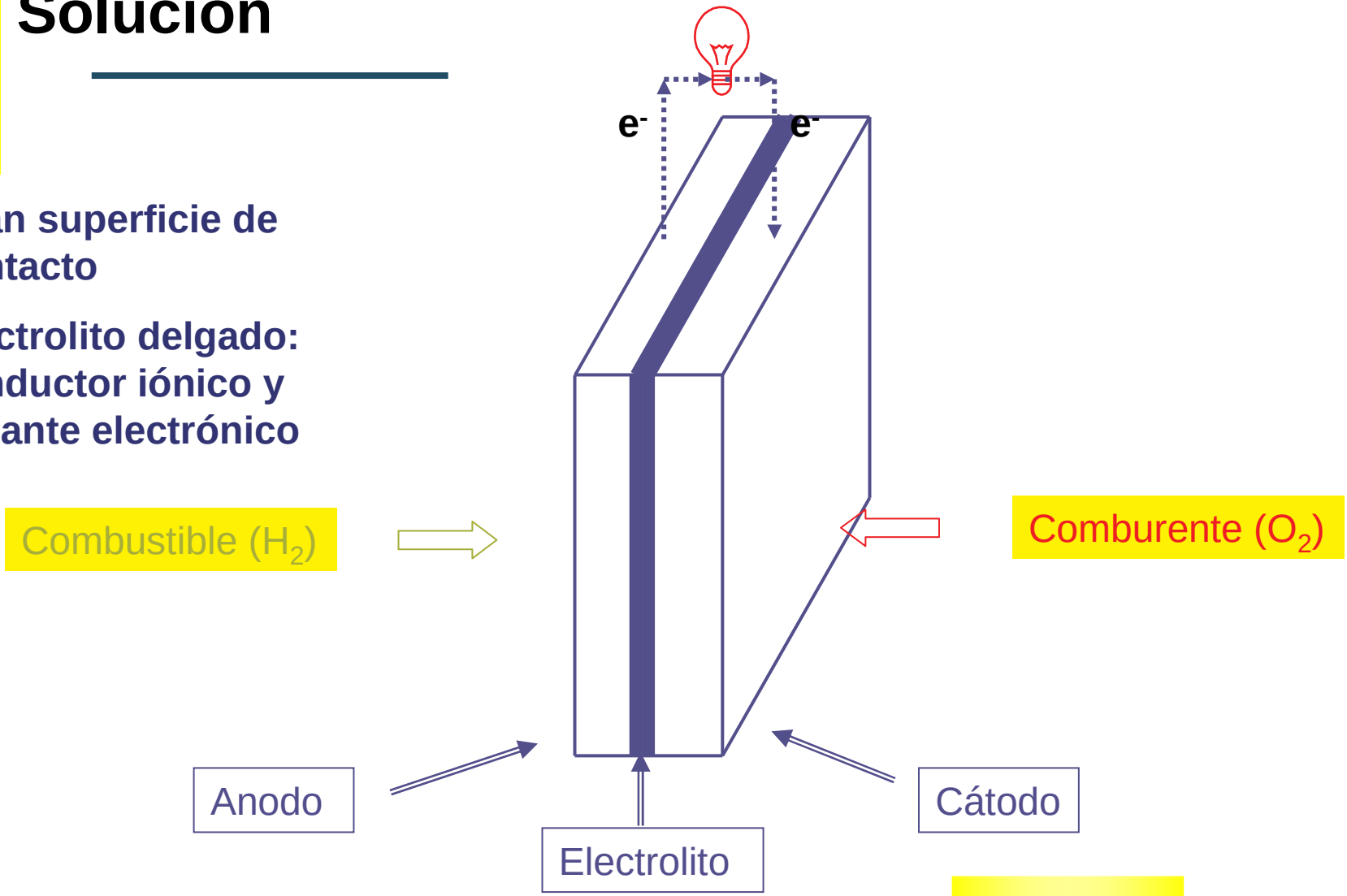


$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O \ (+ \ i \ )$$

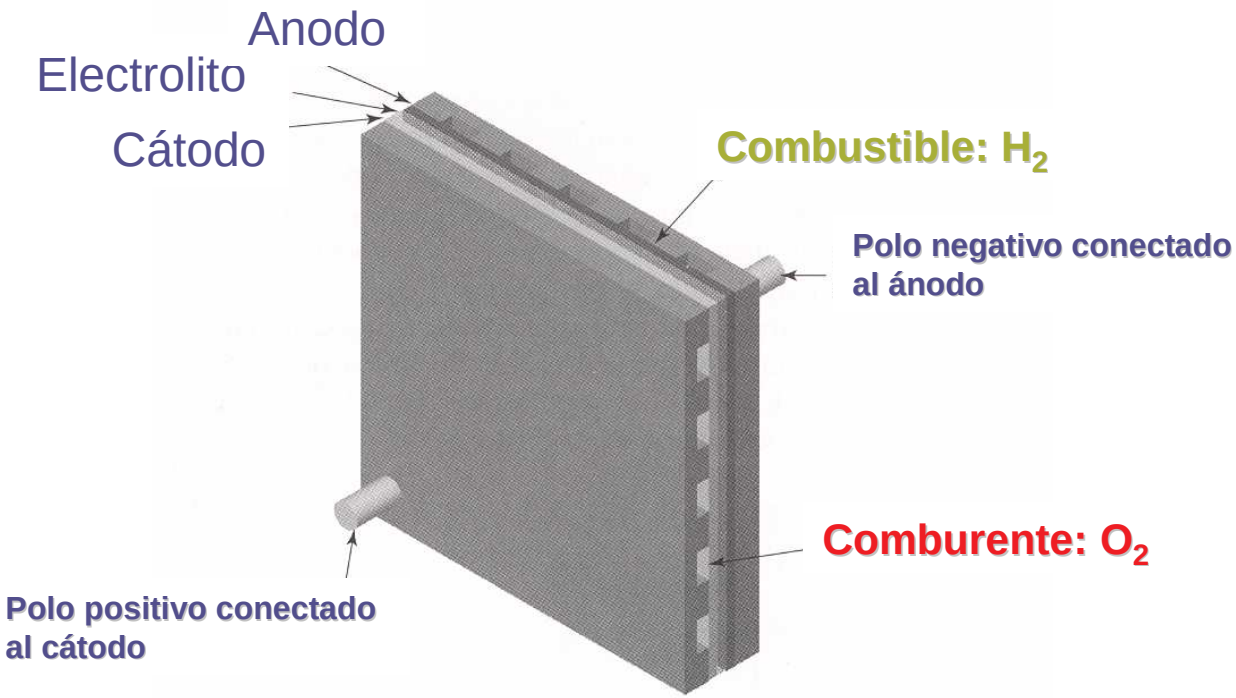
Solución

Gran superficie de contacto

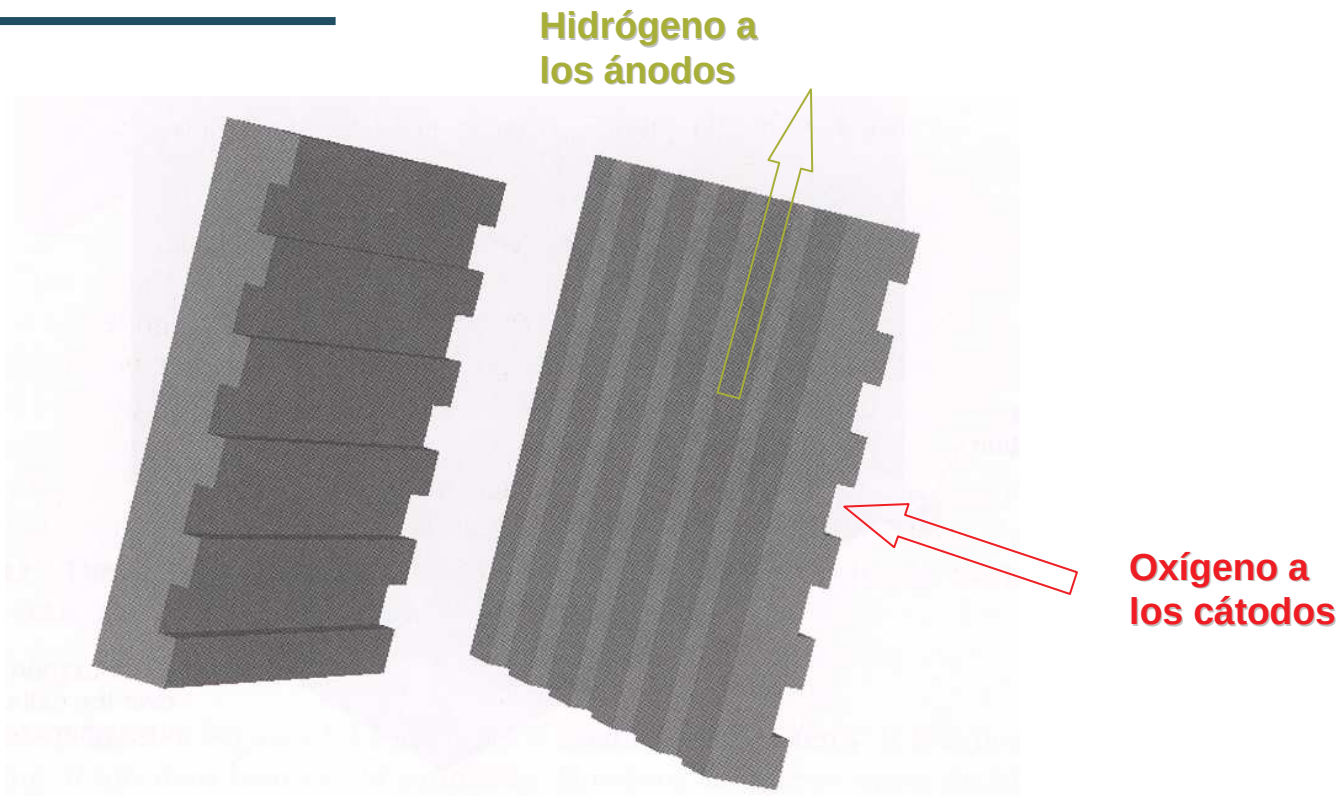
Electrolito delgado: conductor iónico y aislante electrónico



Monopila de combustible



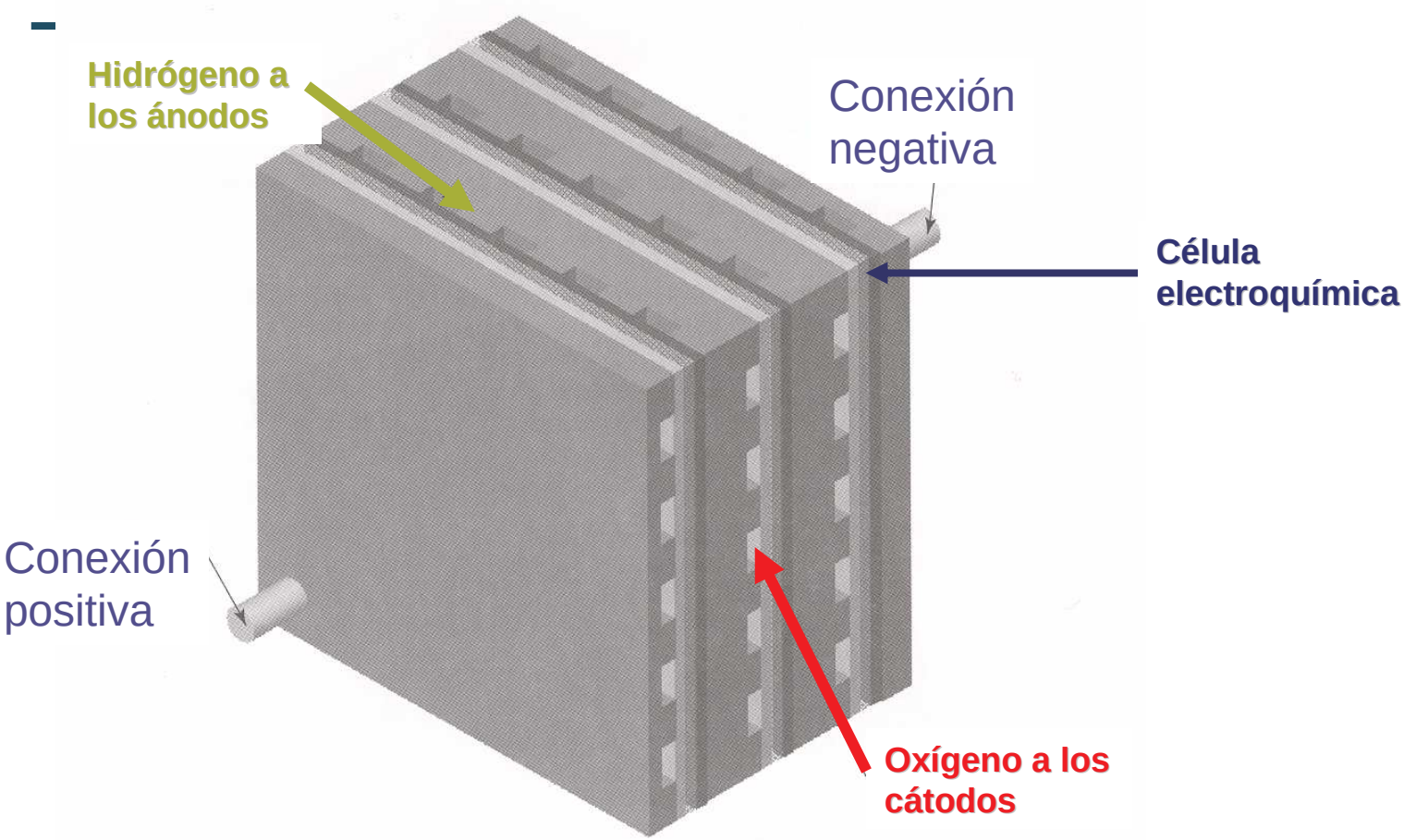
Placas bipolares



Placas bipolares acanaladas para suministro de combustible y comburente en una pila de combustible

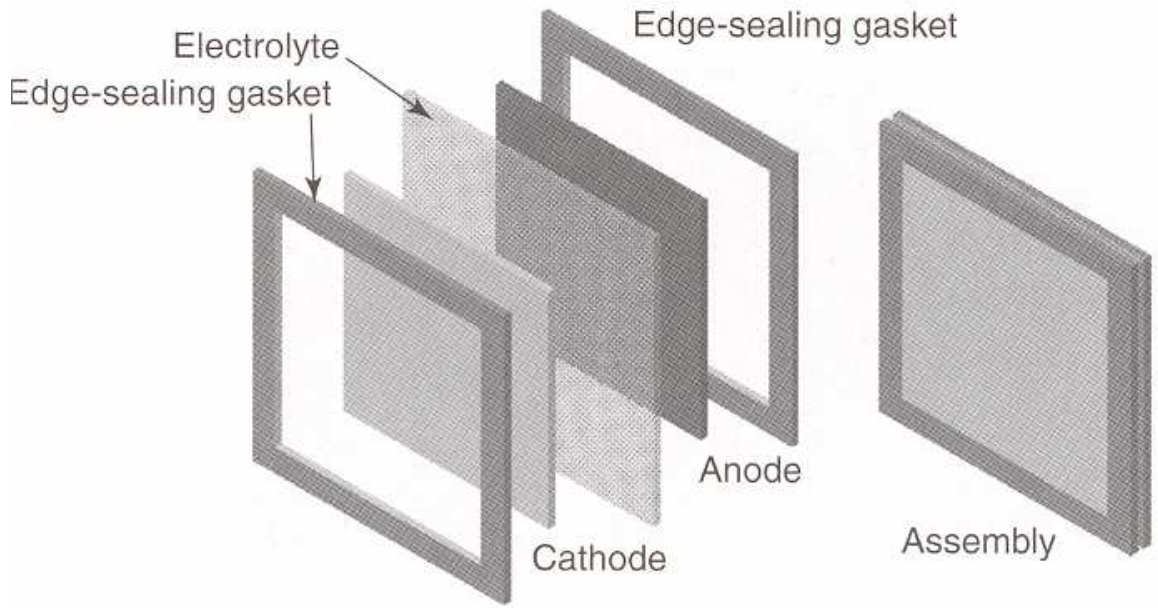
Grafito, acero inoxidable…

Batería de pilas de combustible



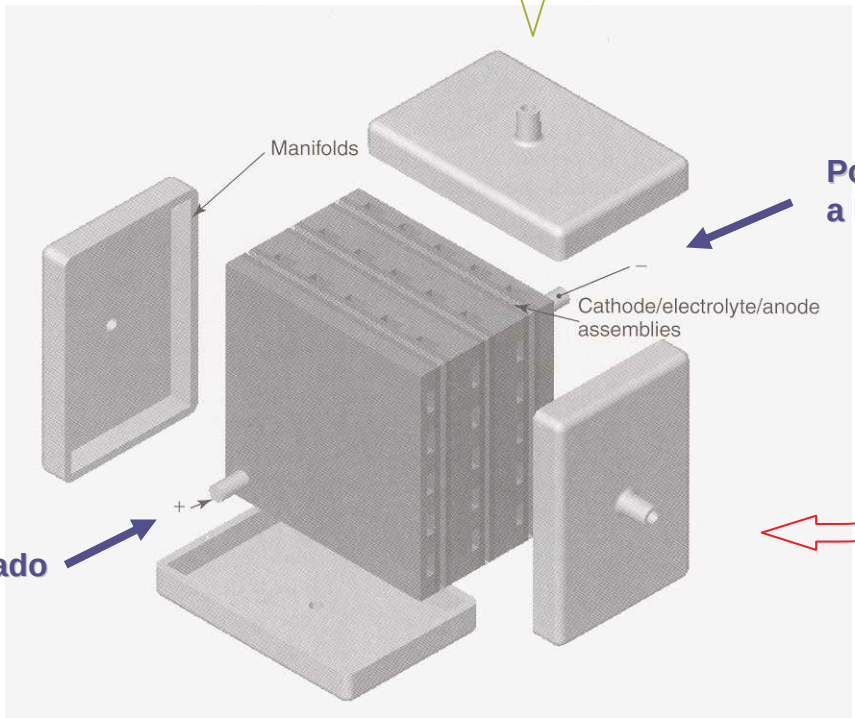
Batería de tres pilas mostrando las conexiones a través de placas bipolares del ánodo de una al cátodo de otra

Montaje de células estancas



Cierre final del dispositivo

Combustible: H_2



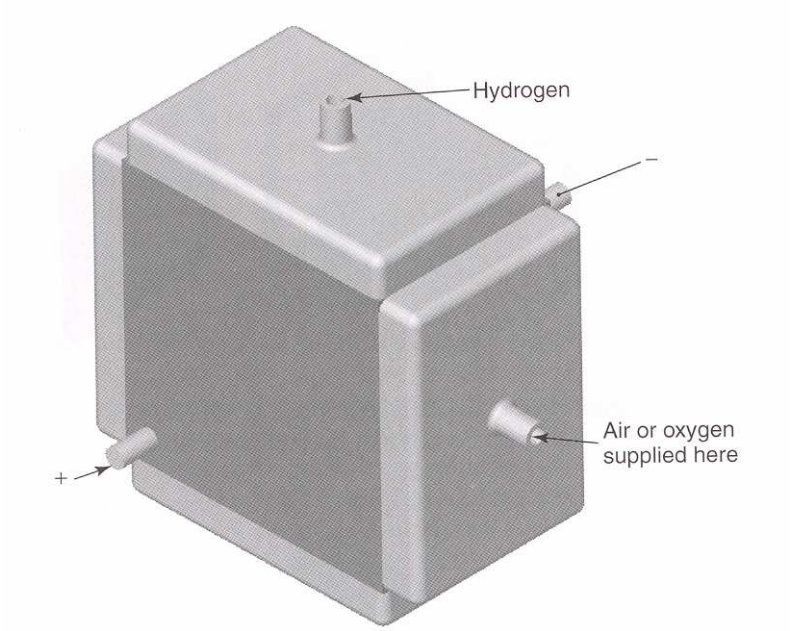
Polo negativo conectado a los ánodos

Comburente: O_2

Polo positivo conectado a los cátodos

Batería con tapas, contactos eléctricos y conexiones para los gases

Cierre final del dispositivo

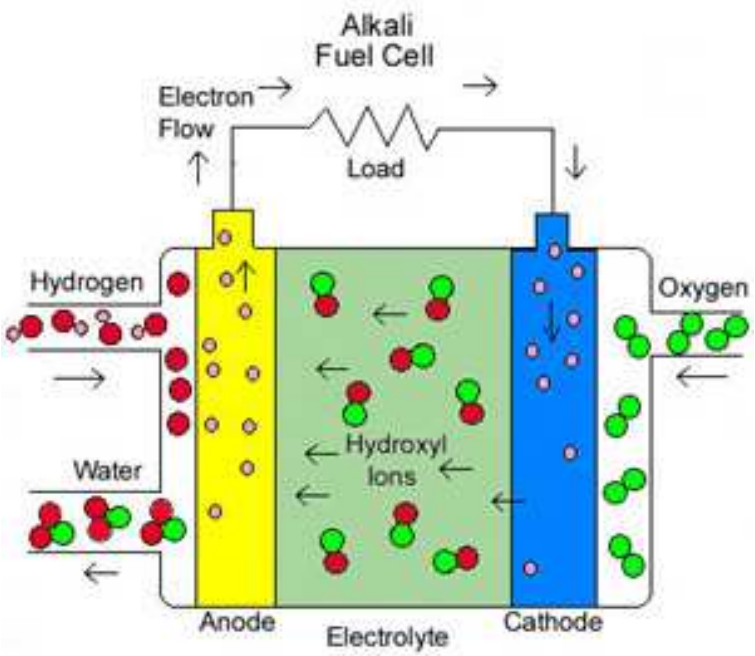


Batería con tapas, contactos eléctricos y conexiones para los gases

Tipos de pilas de combustible

Tipo	Ión Móbil	Temperatura de operación	Comentarios
Alcalina (AFC)	OH^-	50-200 ºC	Vehículos espaciales: Apolo,Lanzadera,…
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	H^+	30-100	Vehículos y aplicaciones móviles
Metanol Directo (DMFC)	H^+	20-90	Sistemas portátiles de baja potencia: ordenadores, teléfonos (larga duración)
Ácido Fosfórico (PAFC)	H^+	≈220	Existen muchos de hasta 200 kW en funcionamiento
Carbonato fundido	CO_3^{2-}	≈ 650	Adecuados para centrales de ciclo combinado (CHP: *combined heath and power*) de tamaño medio (≈ 1 MW)
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	≈ 500-1000	Válido para ciclo combinado en diferentes tamaños

Pilas alcalinas (AFC)



Ánodo: $H_2 + 2\ OH^- \Longrightarrow 2H_2O + 2\ e$

Cátodo: $\frac{1}{2}\ O_2 + H_2O + 2e \Longrightarrow 2\ OH^-$

Global: $H_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \Longrightarrow H_2O$

90-100 ºC

Electrolito: KOH (aq.) embebida en una matriz

Rdto.: 47%

Desarrollo <100 kW

Pilas alcalinas (AFC)

- **Ventajas:** **-Materiales económicos**
  -Tolerante al CO
  -Elevada prestación de corriente (rápida reacción catódica)

- **Desventajas:** **-Electrolito corrosivo**
  -Intolerante al CO_2 (Se debe eliminar del aire y combustible)

Pilas alcalinas (AFC): Aplicaciones

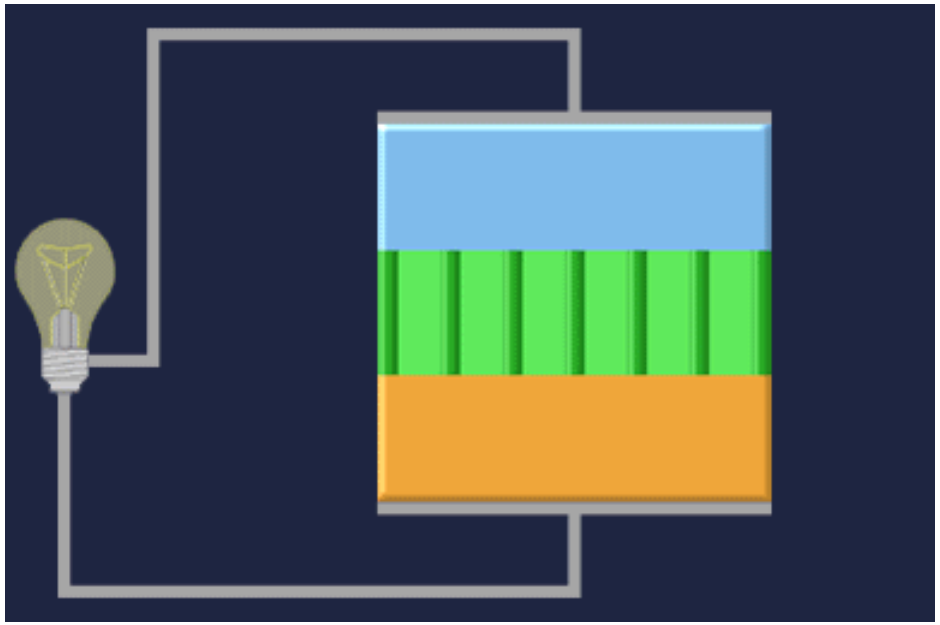
Submarinos

Ánodo: $H_2 + 2\ OH^- \Longrightarrow 2H_2O + 2\ e$

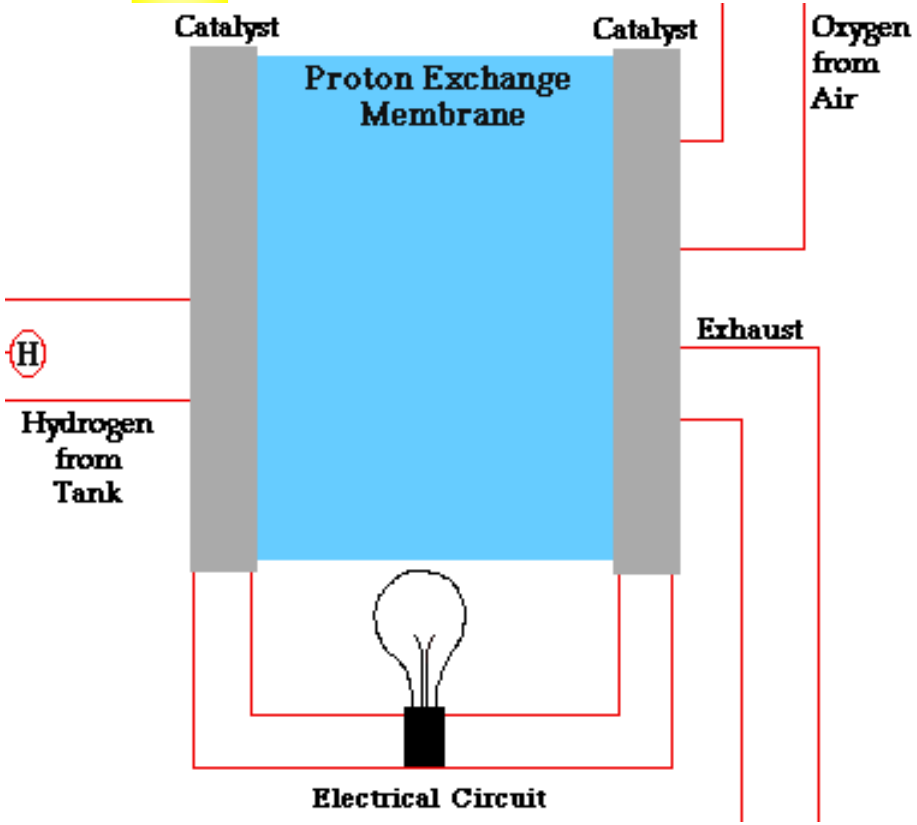
Cátodo: $\frac{1}{2}\ O_2 + H_2O + 2e \Longrightarrow 2\ OH^-$

Célula: $H_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \Longrightarrow H_2O$

Naves Espaciales



Pilas de membrana polimérica (PEM)



Ánodo: $H_2 \Longrightarrow 2H^+ + 2\,e^-$

Cátodo: $\frac{1}{2}\,O_2 + 2e^- + 2H^+ \Longrightarrow H_2O$

Global: $H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \Longrightarrow H_2O$

30-100 ºC

Electrolito: Membrana polimérica "Nafion"

Rdto.: 50-60 %

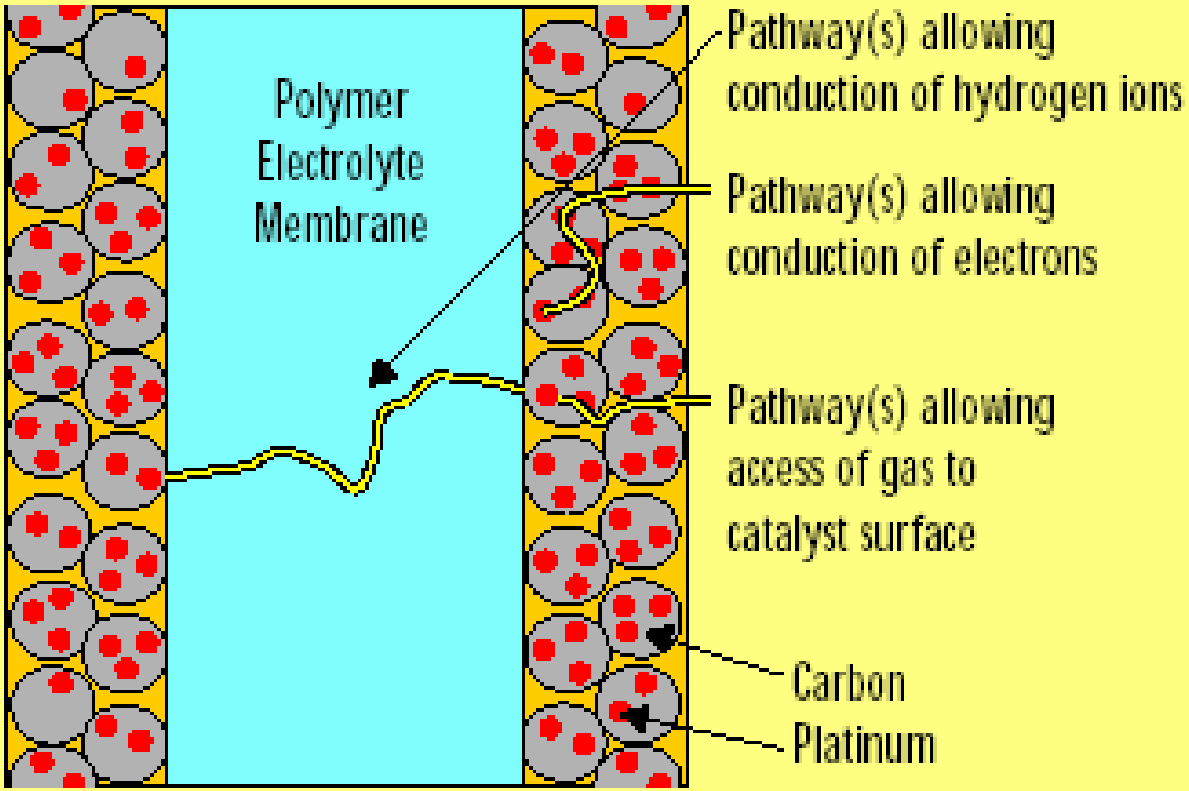
Desarrollo: 0.1-50 kW

Pilas de membrana polimérica (PEM)

- **Ventajas:**
  - **Larga duración de operación**
  - **Alta densidad de corriente y potencia a bajas T**
  - **Rapido arranque y enfriamiento por las bajas T de operación.**
  - **Sistema no corrosivo**

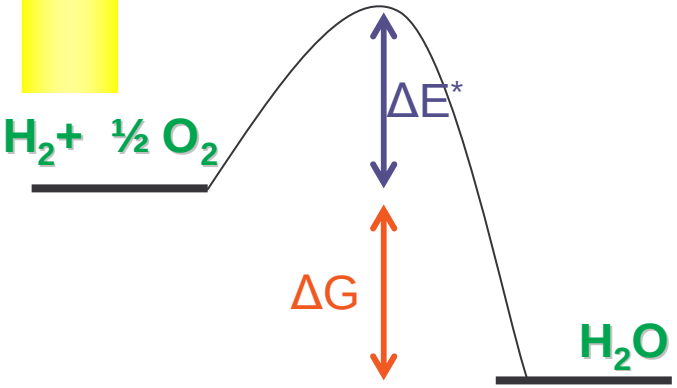
- **Desventajas:**
  - **Intolerante al CO (envenenamiento de catalizadores) y en menor grado al CO_2.**
  - **Materiales nobles**
  - **Membranas costosas**

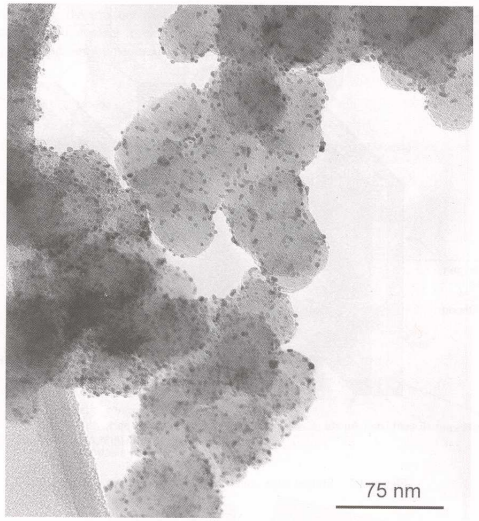
Esquema célula electroquímica PEM



Polymer electrolyte membrane with porous electrodes that are composed of platinum particles uniformly supported on carbon particles.

Electrodos en PEM: Pt(C)



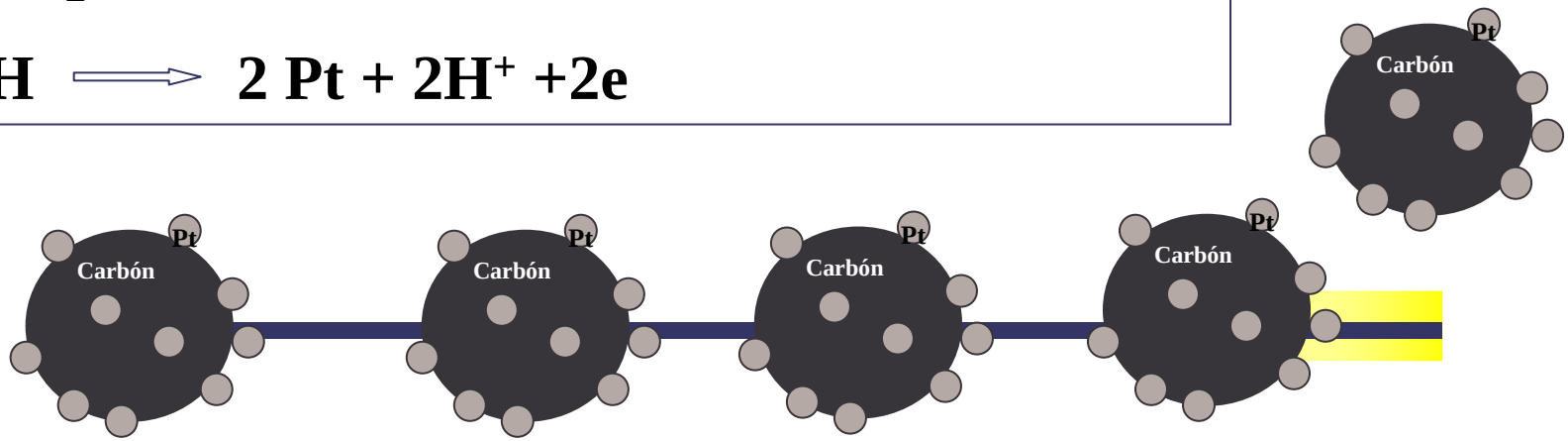


TEM del catalizador /anodo/cátodo

Catalizador de Platino para disociar H_2 y O_2

$$Pt + 2H_2 \Longrightarrow 2\ Pt\text{-}H$$

$$2\ Pt\text{-}H \Longrightarrow 2\ Pt + 2H^+ + 2e$$



Pilas poliméricas (PEM): Aplicaciones

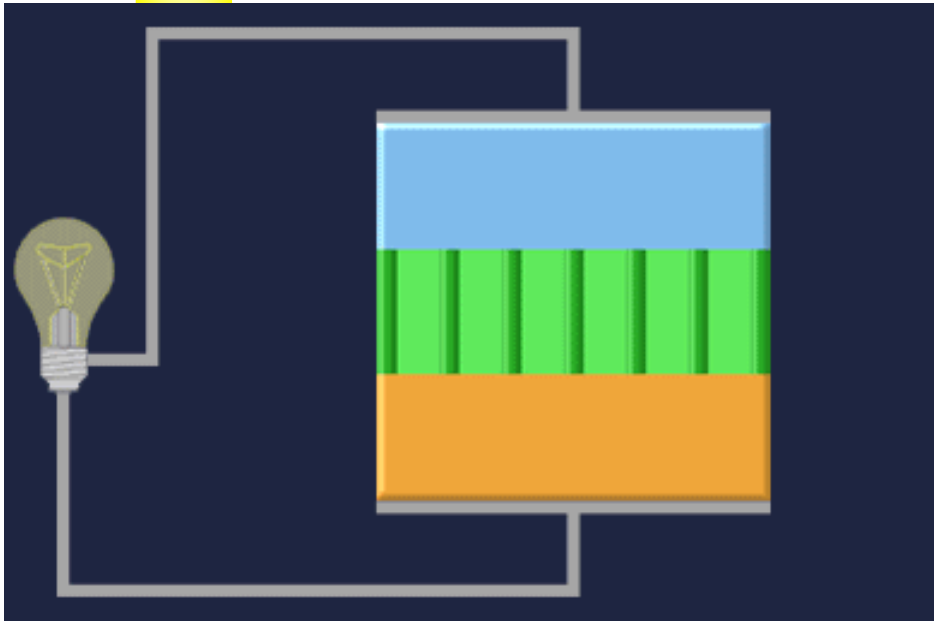
Automoción

Potencia estacionaria residencial

Pilas poliméricas (PEM): Aplicaciones

Equipos portatiles

Pilas Metanol Directo (DMFC)



60-100 ºC

Rdto.: 40%

Desarrollo: 5 kW

Ánodo: $CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 3H_2$

$3H_2 \longrightarrow 6H^+ + 6e$

Cátodo: $\frac{1}{2} O2 + 2H+ + 2\,e \longrightarrow 2\,H2O$

Pilas Metanol Directo (DMFC)

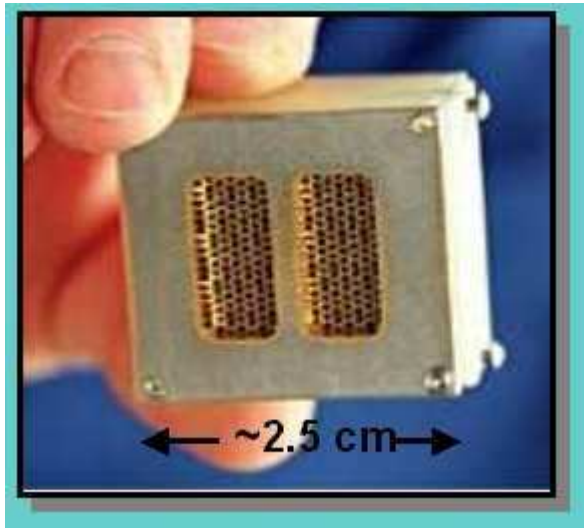
- **Ventajas:**
  - **Combustible líquido más cercano a la tecnología actual**
  - **Baja temperatura**
  - **arranque rápido**
  - **Electrolito sólido, reduce corrosión fugas, etc**

- **Desventajas:**
  - **Complejo**
  - **Materiales nobles (costosos y escasos)**
  - **En desarrollo**

Pilas Metanol Directo (DMFC): Aplicaciones

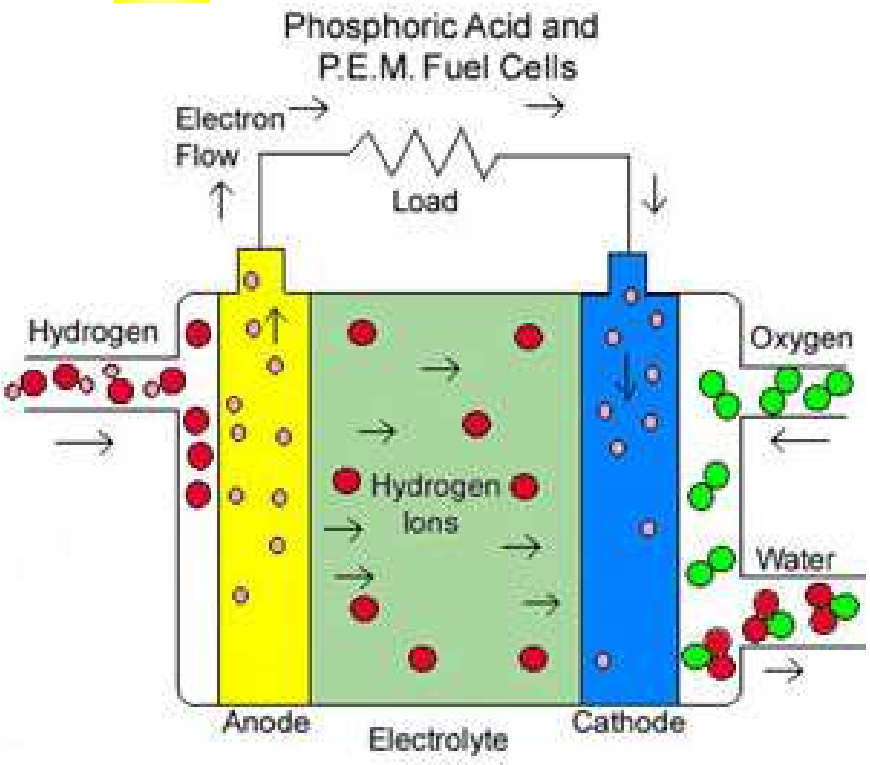
Equipos portátiles

Motorola + Los Alamos NL



Recargables en 2 - 3 segundos.
La carga dura aproximadamenta un mes.
Son más ligeras, la mitad que las baterías actuales.
Son más ecológicas, no hay residuos contaminantes.
Tensión eléctrica constante independiente del estado de la carga.

Pilas Ácido Fosfórico (PAFC)



Ánodo: $H_2 \Longrightarrow 2H^+ + 2\,e$

Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \Longrightarrow H_2O$

Célula: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \Longrightarrow H_2O$

175-200 ºC

Rdto.: 40%

Desarrollo: 200-11000 kW

Primeras comercializadas (Más de 200 instaladas en el mundo)

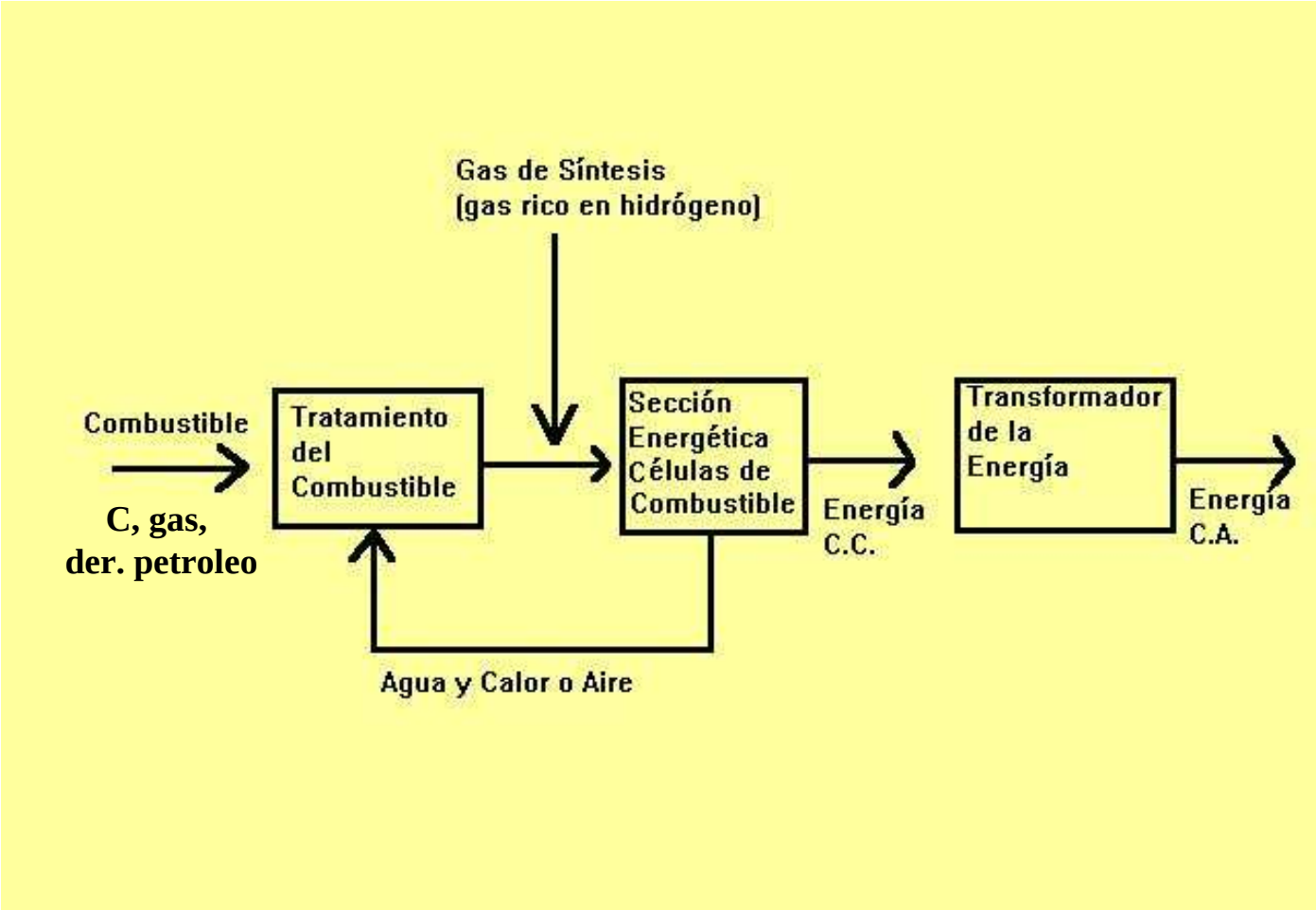
Pilas Ácido Fosfórico (PAFC)

- **Ventajas:**
  - **Eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y electricidad). Posibilidad de usar H_2 impuro como combustible**
  - **Tecnología bien desarrollada**
  - **Excelente estabilidad química, electroquímica y térmica**
  - **Fabricación relativamente sencilla**

- **Desventajas:**
  - **Bajo rendimiento**
  - **Duración limitada**
  - **Catalizadores Pt: costosos y escasos**
  - **Peso y tamaño elevado**

Aplicaciones

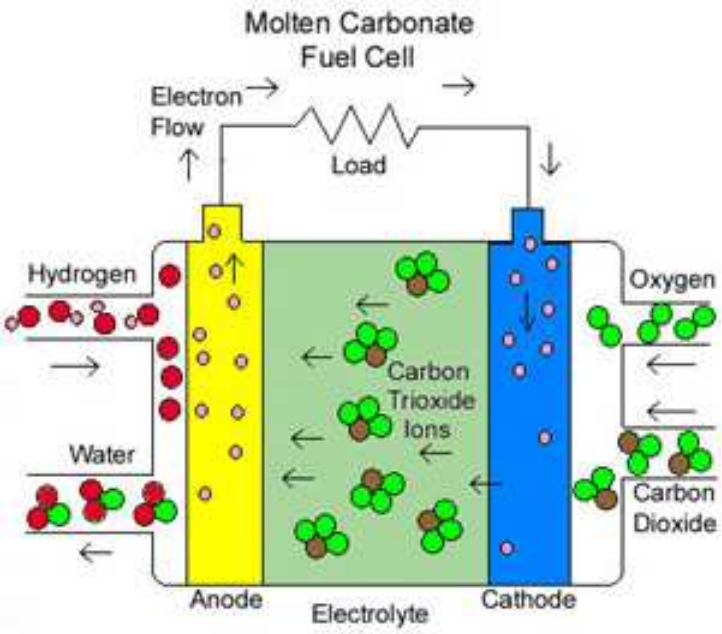
•Central de Energía



Pilas Ácido Fosfórico (PAFC): Aplicaciones

Calefacción y electricidad de un bloque de apartamentos

Pilas Carbonato fundido (MCFC)



Ánodo: $H_2 + CO_3^{=} \Longrightarrow H_2O + CO_2 + 2e$

Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e \Longrightarrow CO_3^{=}$

Célula: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_2 \Longrightarrow H_2O + CO_2$

600-1000 ºC

Electrolito:Li_2CO_3/ Na_2CO_3 embebidos en una matriz

Rdto.: 54%

Desarrollo: 200-2000 kW

Pilas Carbonato fundido (MCFC)

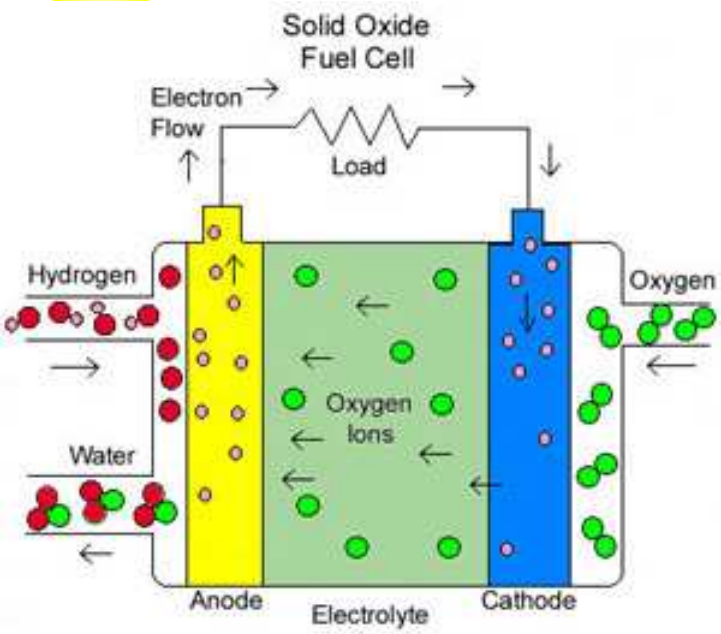
- **Ventajas:**
  - **Alta eficacia**
  - **Aprovechamiento calor en turbinas de gas y vapor para aumentar las eficiencias.**
  - **No hay envenenamiento de ánodos por CO**
  - **Posibilidad de emplear otros combustibles (Gas natural, gas de síntesis, biogas, ...)**

- **Desventajas:**
  - **Electrolito inestable y corrosivo.**
  - **Electrodo inestable y frágiles**
  - **Altas temperaturas de operación**
  - **Elevado Costo**

Carbonato fundido (MCFC) : Aplicaciones

Potencia estacionaría comercial e industrial (combinación de calor y potencia)

Pilas Óxido Sólido (SOFC)



Ánodo: $H_2 + O^{=} \Longrightarrow H_2O + 2\,e$

Cátodo: $\frac{1}{2}\,O_2 + 2e \Longrightarrow O^{=}$

Célula: $H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \Longrightarrow H_2O$

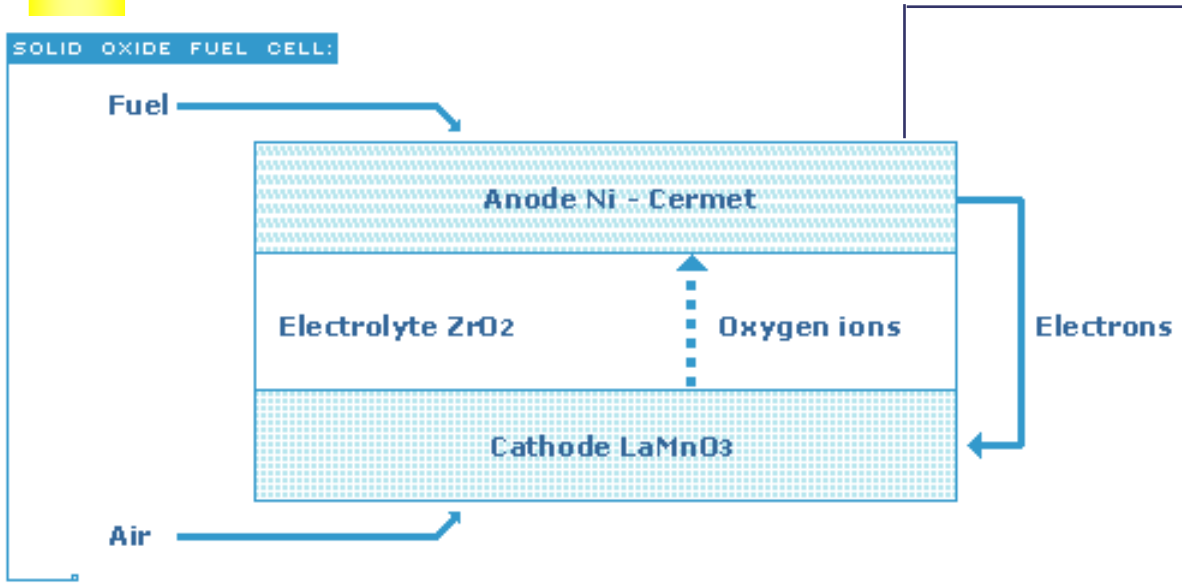
800-1000 ºC

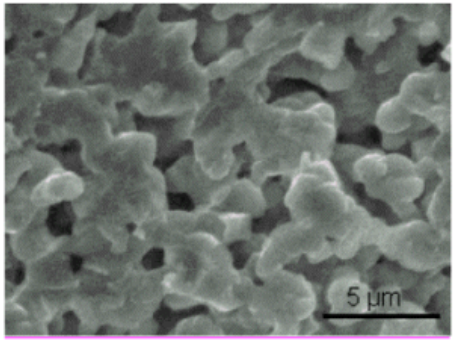
Electrolito: YSZ

Rdto.: 55%

Desarrollo: 100 kW

Pilas Óxido Sólido (SOFC)



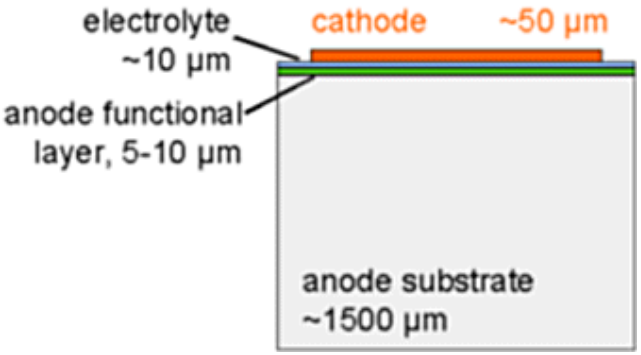


Electrolito: YSZ (10-20 µm de espesor)
Tiene elevada R y se reduce disminuyendo espesor

Ánodo: Ni/YSZ cerment (1,5 mm de espesor)
Ni proporciona $\uparrow\sigma_{\text{eléctrica}}$
Estructura porosa:

Capa funcional ánodo:
interfase ánodo electrolito (pocas µm de espesor)

Cátodo: Perovskitas de baja reactividad
α similar a los del electrolito
$\uparrow$R degradación térmica



Pilas Óxido Sólido (SOFC)

- **Ventajas:**
  - **Alta eficiencia**
  - **Aprovechamiento calor en turbinas de gas y vapor para aumentar las eficiencias.**
  - **Larga duración**
  - **Elimina manejo electrolitos líquidos**
  - **Rápida cinética electroquímica eliminando el uso de metales nobles en electrodos**

- **Desventajas:**
  - **Altas temperaturas de operación**
  - **Altos Costos**
  - **Baja potencia**

Pilas Óxido Sólido (SOFC) : Aplicaciones

Potencia estacionaría residencial, comercial e industrial (combinación de calor y potencia)

Aplicaciones y Proyectos en marcha

•Automoción

- •Chrysler
- •Ford Motor
- •General Motors
- •Daimler Benz
- •Toyota