

EL HIDRÓGENO COMO ALMACEN ENERGÉTICO. APLICACIÓN DE LA PILA DE COMBUSTIBLE REVERSIBLE POLIMÉRICA

DRA. DÑA. M.^a DEL CARMEN CLEMENTE JUL,
Académica Correspondiente de la Real Academia de Doctores de España
Departamento de Ingeniería Química y Combustibles.
ETS Ingenieros de Minas. Universidad Politécnica de Madrid

D. MANUEL MONTES PONCE DE LEÓN,
Director del Centro Nacional de Experimentación en
Tecnologías del Hidrógeno y Pilas de Combustible.

D. CARLOS FÚNEZ GUERRA
Jefe de la Unidad de Ingeniería y Montaje del Centro Nacional de
Experimentación en Tecnologías del Hidrógeno y Pilas de Combustible.

INTRODUCCIÓN

En la controversia entre el continuo crecimiento del consumo energético, encaminado a la mejora de la calidad de vida, y la oposición social al empleo de energías contaminantes, como las procedentes de los combustibles fósiles, o de energías de riesgo, como la nuclear, surge un atisbo de esperanza en las conocidas como energías renovables, que no son otras que las energías históricas basadas en el agua, el viento y el sol. Por mucha esperanza que se tenga en estas energías renovables, su uso vendrá siempre limitado por su discontinuidad, que las hace dependientes de otras fuentes energéticas complementarias o de un sistema de almacenamiento energético hasta hoy no encontrado.

La electricidad es la forma más limpia y eficaz de consumir energía, pero la generación eléctrica juntamente con el transporte son los máximos responsables del consumo de combustibles fósiles y nucleares.

Según afirmaba Van der Does en 1996 [1], con la electricidad va a suceder lo mismo que con la informática, que en un principio se pensó en potentes ordenadores centralizados, y la experiencia ha demostrado que lo mejor son ordenadores personales y unas potentes redes de comunicación. Así puede ser la electricidad del futuro, múltiples sistemas de generación individuales y unas redes que posibiliten el vertido de los excedentes y la recepción de las deficiencias. Es decir se va hacia la autogeneración.

En el transporte, la demanda en los sectores industrial y privado ha aumentado y al mismo tiempo la contaminación del medio ambiente. Ambas circunstancias pretenden reducirse con el empleo del vehículo de emisión cero, que hasta el presente sólo se ha logrado con vehículos eléctricos, que, utilizando baterías, como sistema de almacenamiento convertirían al transporte en un cliente más de la energía eléctrica.

En relación con el otro gran problema de la energía, su almacenamiento, en 1992, Rohland y col [2], afirmaban que el hidrógeno jugará un importante papel en la economía energética del futuro fundamentalmente como un medio de almacenamiento y transporte de las fuentes energéticas renovables. La ventaja del hidrógeno en los procesos físicos y químicos está en su abundancia como componente del agua y en su bondad medioambiental al volverse a producir agua en su oxidación, es decir en sí mismo renovable. Su ligereza le sitúa adecuadamente para el transporte, pero precisamente son sus propiedades físicas y químicas las que exigen una tecnología especial que aún requiere mucho desarrollo.

Económicamente la transición desde el diseño energético global actual al previsible futuro de utilización de las energías renovables, requiere un cambio fundamental de mentalidad para pasar de una generación intensiva centralizada a otra dispersa más próxima al usuario final.

Si el hidrógeno es el sistema de almacenamiento y, la cogeneración es el sistema de producción, aparecen las llamadas pilas de combustible como un sistema obligado de generación, y los electrolizadores como un sistema de producción de hidrógeno. Con estos últimos se aprovecha la energía excedente para producir hidrógeno y con las células de combustible se aprovecha la energía almacenada en el hidrógeno para producir electricidad en aquellos momentos que las energías renovables no puedan producir. La falta de competitividad económica actual y la incipiente situación tecnológica de las pilas de combustible no son obstáculos para el papel preponderante que puedan jugar en un futuro inmediato y se convierten en objetivo tecnológico y económico, lo mismo que los sistemas de generación a partir de las energías renovables. Para poder apreciar mejor su importancia es conveniente profundizar en sus fundamentos, sus tipos y su situación actual.

De acuerdo a lo comentado anteriormente, para utilizar el hidrógeno como almacén energético es necesaria la existencia como mínimo de una pila de combustible, un almacén de hidrógeno y un electrolizador. En la actualidad se está investigando en nuevos materiales para componentes de pilas de combustibles y de electrolizadores, nuevos catalizadores, etc., con el objeto de reducir costes y que el almacén energético en forma de hidrógeno sea competitivo. Una forma de hacer aún más competitivo el sistema de almacenamiento energético en hidrógeno es sustituir la pila de combustible y el electrolizador en un único equipo, la pila de combustible reversible, capaz de funcionar como electrolizador cuando exista un excedente de energía generando hidrógeno que será almacenado y capaz de funcionar como pila de combustible cuando exista un defecto de energía utilizando el hidrógeno anteriormente almacenado.

PILAS DE COMBUSTIBLE

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química en electricidad y calor, consta de dos electrodos, el ánodo y el cátodo,

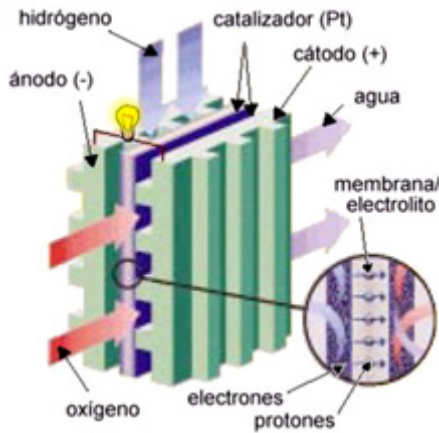


FIGURA 1. Celda de combustible.

separados por un electrolito en forma de sandwich. Los tipos de pilas de combustible se caracterizan típicamente, por su electrolito. En las pilas de combustible se combina el oxígeno del aire con el hidrógeno para generar la corriente eléctrica continua. El combustible oxidado en el ánodo, libera electrones que fluyen por el circuito externo hasta el cátodo. El circuito se completa con el flujo de iones en el electrolito, que además separa las dos corrientes de gases, combustible y oxidante. El calor generado puede emplearse directamente como un coproducto en el procesador del combustible o para producir residualmente más electricidad. Las celdas (figura 1) se apilan y se conectan en serie o en paralelo para suministrar el voltaje y potencias deseados, motivo por el cual se las conoce también con el nombre de pilas de combustible.

Fundamentos

En una celda de combustible se produce la reacción genérica de combustión de hidrógeno y la formación de agua por vía electroquímica (reacción inversa a la electrólisis del agua).



Como resultado del cálculo del potencial eléctrico [3] a partir de la energía transportada en el movimiento de cargas de los iones en el electrolito se obtiene la ecuación de Nernst que rige el potencial en cada una de las células individuales.

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right)$$

Se observa la influencia que las condiciones de operación (presión y temperatura) tienen sobre el potencial y finalmente sobre la energía producida. Las reacciones de oxidación del hidrógeno y de reducción del oxígeno que tienen lugar respectivamente en el ánodo y cátodo, ambos de estructura porosa, vienen reguladas por los procesos de transporte, que son normalmente lentos. Se requiere un adecuado diseño de la estructura porosa de los electrodos para reducir la polarización asociada. En los poros de los electrodos coe-

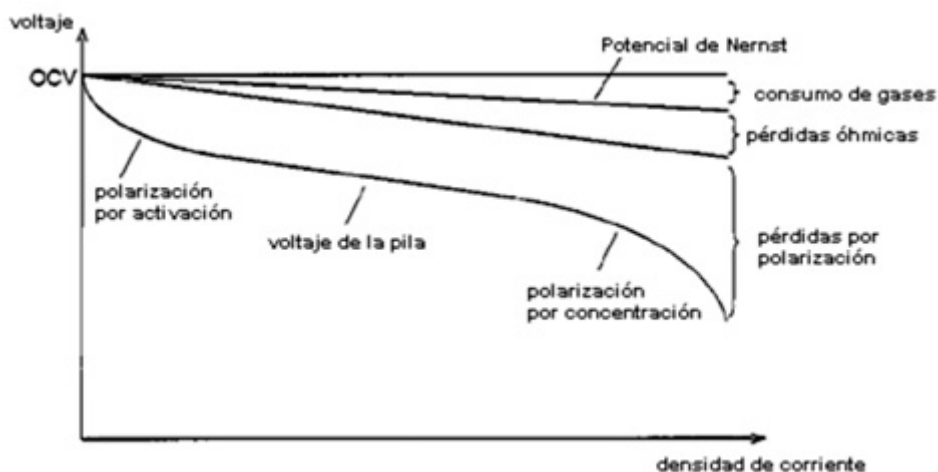


FIGURA 2. Voltaje de la pila frente a la densidad de corriente.

xisten una fase gaseosa de reactantes y productos de reacción con una fase líquida de electrolito íntimamente en contacto con la fase sólida electrocatalítica del electrodo, en cuya superficie se produce la reacción.

Las densidades de corriente más altas en células de combustible se consiguen con altas superficies específicas en los electrodos para que favorezcan las propiedades de transporte másico. El potencial de equilibrio o termodinámico reversible de la ecuación de Nernst se ve disminuido por las pérdidas irreversibles, a lo que se llama polarización (ver figura 2). Hay tres clases de polarización:

La polarización óhmica, debida a la resistencia eléctrica del electrolito al movimiento de los iones, que se reduce disminuyendo la separación entre electrodos y mejorando la conductividad iónica del electrolito. Como otras pérdidas óhmicas sus efectos son en forma de liberación de calor que se acumulará en el electrolito.

La polarización de concentración, debida a los gradientes de concentración de reactantes que se establece como consecuencia de la difusión lenta de la fase gaseosa en el interior del material poroso, lo que obliga a trabajar con unas concentraciones de reactantes que permitan superar la corriente limitante.

La polarización de activación, debida principalmente a la cinética de reacción electroquímica, que a su vez está íntimamente relacionada con los fenómenos de absorción y desorción, catálisis y transporte electrónico en la capa doble de la superficie de grano de los electrodos.

Las polarizaciones de concentración y activación existen en ambos electrodos, mientras que la polarización óhmica está únicamente relacionada con el electrolito y su geometría. Por ello el voltaje de célula será al final la contribución de los potenciales de electrodos y de todas las polarizaciones.

Funcionamiento

Según sea el electrolito utilizado así serán los electrodos que se empleen y las condiciones de operación de las celdas. Con independencia de las características particulares de cada caso, la separación entre electrodos, y su superficie van a determinar el voltaje de celda y la energía producida. La estructura íntima de los electrodos, el electrolito, las dimensiones geométricas, las condiciones termodinámicas de operación y las características de los reactantes van a influir en el proceso.

Los gases alimentados deberán distribuirse adecuadamente en toda la superficie de los electrodos, para garantizar al máximo la eficacia de reacción. Esto se consigue con un diseño adecuado de las placas separadoras que deben llevar acanaladuras que permitan conducir el gas desde el exterior a todos los puntos de la superficie de electrodos de forma equivalente para garantizar una distribución homogénea de la reacción electroquímica. Al mismo tiempo esta alimentación de gases tiene que distribuirse adecuadamente entre todas las celdas, por lo que se requiere un sistema de distribución de gases entre celdas que puede ir dentro del recinto que contenga el conjunto de celdas o fuera de él. El electrolito deberá mojar de forma uniforme los electrodos y tener las condiciones mínimas necesarias para garantizar la mejor conductividad iónica y una fluidez adecuada para permitir a los gases reactantes y productos difundirse con facilidad hacia la superficie de los electrodos y desde ella hacia el exterior.

El calor generado en la reacción electroquímica así como el liberado por efecto Joule por el movimiento de los iones en el electrolito debe extraerse con sistemas complementarios a la salida de gases, por lo que las celdas deben llevar incorporado un sistema de refrigeración, que normalmente se instala cada cierto número de ellas.

Lo mismo que en la entrada de gases, la salida de gases debe permitir un flujo perfectamente distribuido desde todas las celdas hacia el exterior y por separado entre ambos compartimentos electródicos.

Adicionalmente tiene que facilitarse la conexión eléctrica de los electrodos, garantizando la continuidad de celda a celda y el adecuado aislamiento entre ambas conexiones electródicas.

Hay que resaltar el papel importante que tienen las placas separadoras, por lo que supone de influencia en la distribución de gases y en la separación de compartimentos, al mismo tiempo que tiene que garantizarse el adecuado cierre para evitar la comunicación de ambas corrientes y por otro lado las fugas al exterior (ver figura 3).

Tipos de pilas de combustible

Aunque la reacción electroquímica de oxidación del hidrógeno para la producción de electricidad es conocida desde que en 1839 Grove consiguió demostrar el proceso, su puesta en práctica no ha llegado hasta la década de los 60, debido a la gran dificultad existente para encontrar unos sistemas que garantizaran el proceso con una cierta viabilidad técnica y económica. Como fruto de este desarrollo se han promovido varios tipos de pilas de combustible, que en el momento presente pueden ofrecer distintas opciones comerciales. Las diferencias esenciales entre los distintos tipos se deben al electrolito empleado, según el

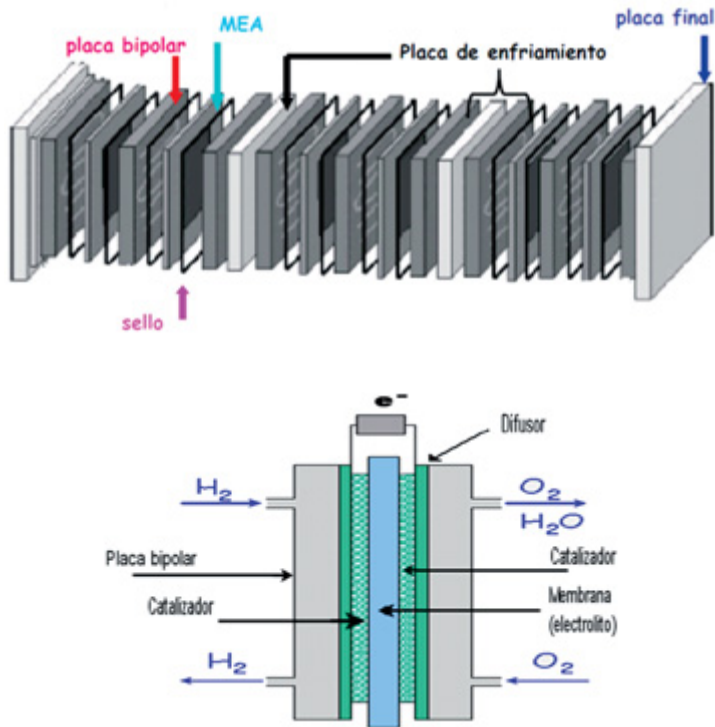


FIGURA 3. Componentes básicas de pilas de combustible.

cual obliga a diferentes materiales para los electrodos y por supuesto diferentes condiciones de operación, lo que finalmente se traduce en diferentes posibilidades de utilización.

En la figura 4 se muestran los diferentes tipos de pila de combustible, identificables por el tipo de electrolito que utilizan, y caracterizadas por la temperatura de funcionamiento, el tipo de combustible, etc. Podemos agruparlas en pilas de baja temperatura, de media temperatura y de alta temperatura.

Pilas de Combustible de Baja Temperatura (AFC, PEMFC)

AFC (pilas de combustible alcalinas): Utilizan una disolución alcalina, por ejemplo de KOH, como electrolito donde la conducción se produce por iones OH^- . Operan a temperaturas inferiores a 100°C y deben usar H_2 muy puro como combustible para no contaminar el electrolito. Por ello su uso está restringido a misiones espaciales u otras aplicaciones especiales.

PEMFC (pilas de combustible poliméricas): En estas la membrana es sólida, un polímero conductor de protones, con lo que se evitan posibles problemas de corrosión de los componentes. Funcionan a T inferiores a 120°C . Exigen una gestión eficaz del agua que se genera en reacción para evitar inundación o excesivo resecamiento de la membrana. Tienen que usar Pt como catalizador que es muy sensible a la presencia de CO, por lo que el combustible ha de ser también H_2 ultrapuro. Éstas y las de AFC fueron usadas por

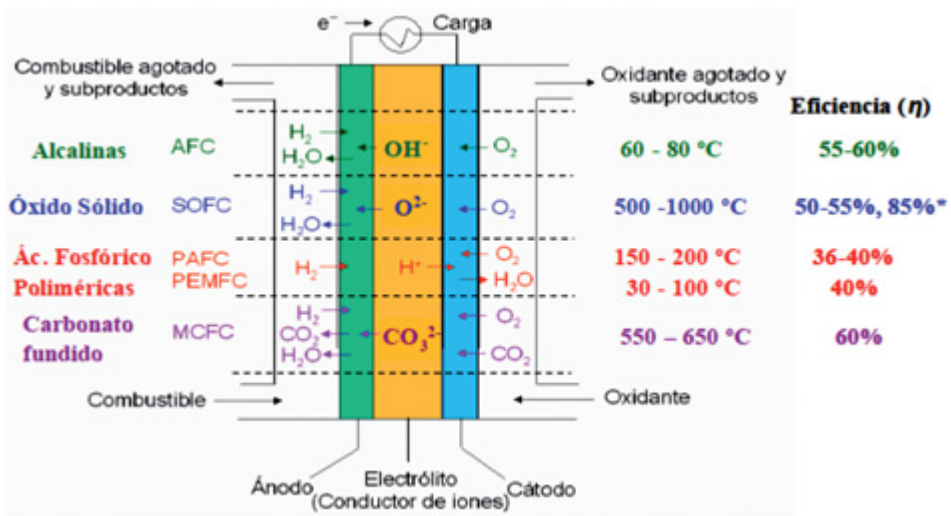


FIGURA 4. Distintos tipos de pilas de combustible.

la NASA en las misiones espaciales Gemini y Apolo respectivamente. En la actualidad se han desarrollado mucho y numerosos fabricantes de coches las han instalado en prototipos de vehículos, pero todavía su coste es muy alto y la duración baja.

Pilas de Combustible de Media Temperatura (PAFC)

PAFC (pilas de ácido fosfórico): Usan ácido fosfórico como electrolito, conductor de protones. Funcionan a temperaturas en torno a 200°C y éstas si admiten variedad de combustibles (gas de síntesis o hidrocarburos). Se han construido e instalado plantas de 200 kW por todo el mundo, incluso una planta de 11 MW.

Pilas de Combustible de Alta Temperatura (MCFC y SOFC)

MCFC (pilas de carbonatos fundidos): El electrolito es sólido a temperatura ambiente, pero a la temperatura de operación (650 a 800°C) es un líquido. Utilizan Ni como catalizador. Este sistema admite monóxido de carbono como combustible, por lo que pueden utilizarse mezclas de CO e H₂ como las que se producen en un gasificador de carbón. Pero el hecho de ser el electrolito líquido requiere de un sofisticado diseño y es muy exigente con los materiales.

SOFC (pilas de óxidos sólidos): Usan electrolito sólido, generalmente el conductor de iones óxido circonita. Este óxido es buen conductor de ión óxido a partir de unos 1000°C. Los combustibles más adecuados son el H₂, el CO y el metano, mientras que en el cátodo se suministra aire u oxígeno. La elevada temperatura de operación hace posible el reformado interno de metano, evita el uso de catalizadores caros como el Pt, y hace eficiente la utilización del calor transportado por los productos de la reacción en calefacción y producción de agua caliente o turbinas.

ELECTROLIZADOR

El electrolizador es el dispositivo encargado de la producción de hidrógeno mediante la descomposición del agua en el proceso de electrólisis. Esta descomposición tiene lugar en dos reacciones parciales en los electrodos del sistema, separados por un electrolito que es capaz de conducir iones. En el electrodo negativo o cátodo se produce hidrógeno y en el positivo o ánodo se libera oxígeno.

La energía total que se necesita para la electrólisis del agua aumenta lentamente con la temperatura, mientras que la energía eléctrica requerida disminuye. La electrolisis a altas temperaturas es posible cuando se dispone de una cantidad alta de calor, procedente del rechazo de otro proceso.

La electrolisis de agua es una tecnología fiable, con muchos años de experiencia acumulada en la industria, y con numerosos proveedores de equipos y componentes. Como tecnología de obtención de hidrógeno, permite obtenerlo de gran pureza. El coste está determinado por el de la electricidad que se utilice. Y en todo caso, es importante recordar que el coste final del hidrógeno en un lugar determinado estará condicionado por los gastos de transporte y almacenamiento, así como los beneficios de los intermediarios.

Fundamentos

Desde un punto de vista termodinámico, el trabajo eléctrico (W_{el}) necesario para provocar la electrolisis del agua, de modo reversible, coincide con la variación de energía libre de Gibbs ΔG ($\Delta G = W_{el}$). La fuerza electromotriz en bornas de la celda, V , está relacionada con W_{el} por la expresión: $W_{el} = qV$ donde, q es la carga eléctrica transferida por un circuito externo a la celda [4]. La ley de Faraday relaciona este trabajo eléctrico y la velocidad de conversión en términos de cantidades molares. La expresión de la ley de Faraday es:

$$W_{el} = \Delta G = qV = nFV$$

donde n es el número de electrones transferidos en la electrolisis del agua, V es el voltaje aplicado en bornas del electrolizador y F es la constante de Faraday.

La fuerza electromotriz para una reacción electroquímica reversible se denomina voltaje reversible. Este voltaje, en términos de la variación de energía libre de Gibbs puede expresarse como:

$$V_{rev} = \Delta G/n F$$

Igualmente, la variación de entalpía se puede relacionar con el voltaje, definiéndose el voltaje termoneutro por la expresión:

$$V_{tn} = \Delta H/n F$$

En condiciones standard, $V_{rev}=1,229$ V y $V_{tn}=1,482$ V. Estos voltajes cambian con la temperatura y la presión, del mismo modo en que cambian ΔG e ΔH (ver figura 5).

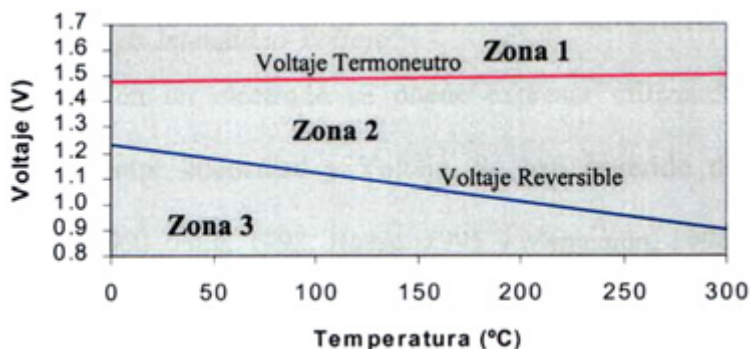


FIGURA 5. Dependencia del voltaje reversible y termoneutro con la temperatura.

En la figura 5 se muestran la variación del voltaje reversible y termoneutro en función de la temperatura y las tres zonas susceptibles de presentarse durante la electrolisis del agua:

Nos encontramos en la Zona 1 cuando, a una determinada temperatura, aplicamos un voltaje superior al Voltaje termoneutro para esa presión y temperatura. En esa región, se produce la electrolisis del agua y el exceso de energía aplicado, la diferencia entre el voltaje aplicado y el voltaje termoneutro, se degrada en forma de energía térmica que ha de ser evacuado por el sistema de refrigeración del electrolizador.

Cuando aplicamos un voltaje comprendido, para una presión y temperatura, entre el voltaje reversible y termoneutro (zona 2), se produce la electrolisis siempre que aportemos como energía térmica el producto de la diferencia entre el voltaje termoneutro y el voltaje aplicado y la intensidad que recorre el electrolizador.

Si se aplica un voltaje inferior al voltaje reversible (zona 3), la electrolisis del agua es imposible y la intensidad consumida por éste será nula.

El rendimiento del electrolizador se ve influenciado al igual que pasaba en el caso de la pila de combustible por una serie de pérdidas.

Las pérdidas por activación se refieren a la velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Durante las reacciones químicas en los electrodos, una parte de los voltajes generados se pierden. Esto se conoce como pérdida por activación debido a la energía de activación necesaria en el ánodo y en el cátodo.

Las pérdidas óhmicas son debidas a la resistencia de la instalación eléctrica y a la resistencia de las imperfecciones de los electrodos, y dependen del material con el que esté hecho el electrolito, los electrodos, las placas bipolares y la interfase entre el electrodo y el electrolito.

Las pérdidas de concentración se refieren a la reducción de la concentración de reactivo en los canales del gas. Las pérdidas de concentración son insignificantes a bajas corrientes pero comienzan a ser importantes a corrientes elevadas y cuando la tasa de suministro de combustible y el oxidante es elevada y la concentración del gas en el canal es mínima.

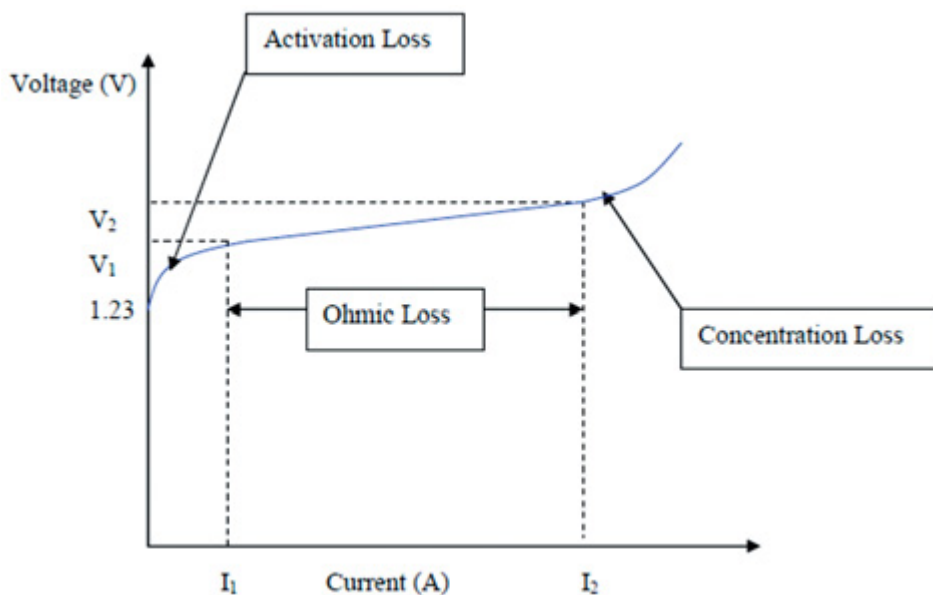


FIGURA 6. Curva de polarización.

Las pérdidas de corriente interna se deben al combustible y oxidante que pasan a través de la membrana y que no producen trabajo útil. Además, la conducción de electrones en la membrana puede dar lugar a pérdidas. Estas pérdidas afectan al rendimiento, sobre todo en circuito abierto, pero son insignificantes a corrientes altas. Las pérdidas de corriente interna significan que es frecuente el exceso de actividad química.

La curva de polarización de las pérdidas se muestra en la figura 6 donde se puede observar que I_1 es el valor de la corriente donde la pérdida por activación ya no es el principal valor de las pérdidas y donde las pérdidas óhmicas empiezan a ser importantes. I_2 es la corriente donde las pérdidas por concentración pasan a ser significativas.

Tipos de electrolisis

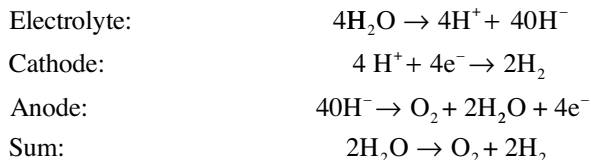
El agua se puede descomponer en hidrógeno y oxígeno utilizando una corriente eléctrica (continua) entre dos electrodos separados por un electrolito con una conductividad iónica adecuada [5].

Para que esta reacción se produzca, se debe aplicar un voltaje mínimo entre ánodo y cátodo. Este voltaje mínimo, que puede calcularse a partir de la variación de energía libre de Gibbs se denomina voltaje reversible.

Electrólisis alcalina

La electrolisis utiliza una disolución alcalina de KOH como un electrolito que circula por la celda electrolítica. Se utiliza para aplicaciones estáticas y se puede operar a unos

25 bares. Es una tecnología viable con muchas aplicaciones industriales. Estas son las reacciones que tienen lugar en la celda electrolítica:



Los electrolizadores comerciales consisten en un número de celdas electrolíticas unidas a una celda fija. Se está buscando el diseño de electrolizadores de un menor coste y con mayor eficiencia energética (figura 7).

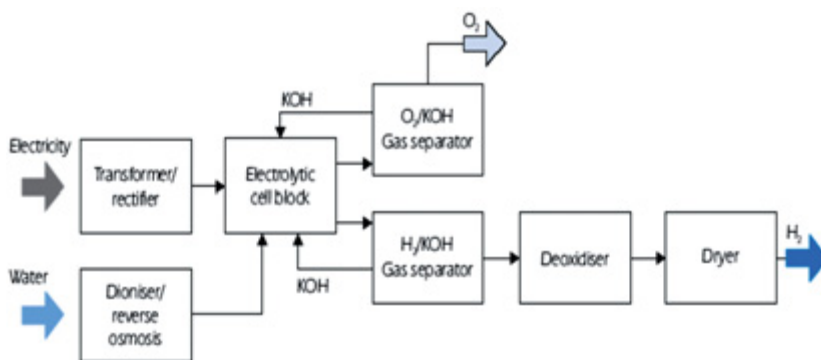
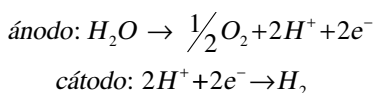


FIGURA 7. Diagrama de bloques electrolizador alcalino.

Electrolisis por membrana de electrolito polimérico (PEM)

Los electrolizadores PEM requieren un electrolito no líquido, lo cual simplifica el diseño significativamente. El electrolito es una membrana polimérica ácida. Estos electrolizadores pueden trabajar a varias centenas de bares y se pueden utilizar en aplicaciones estáticas y móviles. El inconveniente de este sistema el limitado tiempo de vida de las membranas y sus principales ventajas son su mayor seguridad, un diseño más compacto y operar a presiones y temperaturas mayores. Esta tecnología está todavía en desarrollo.



Electrolisis a altas temperaturas

Está basado en la tecnología de células de combustible a altas temperaturas. La electricidad requerida para romper al agua a 1000°C es menor que la necesaria para electrolisis a 100°C. Esto significa que los electrolizadores a altas temperaturas pueden operar a una mayor eficiencia que los electrolizadores ordinarios. A estas temperaturas las reacciones de electrodo son más reversibles y la reacción de la celda de combustible se revierte más fácilmente a la reacción de electrolisis.

Fotoelectrolisis

Los sistemas fotovoltaicos unidos a electrolizadores están comercialmente disponibles. Los sistemas ofrecen una mayor flexibilidad, produciendo energía desde las células fotovoltaicas e hidrógeno desde el electrolizador. La fotoelectrolisis directa representa una alternativa avanzada a la anterior, uniendo los dos sistemas en un único aparato.

Funcionamiento

Electrolizadores PEM

El principio de funcionamiento de un electrolizador PEM es el inverso al de una pila de combustible PEM. Sin embargo, los materiales, normalmente, son diferentes a los de las pilas de combustible PEM. Los materiales de carbono, tales como soporte de catalizadores, estructuras porosas y placas bipolares, usados normalmente en pilas de combustible no pueden ser utilizados en el ánodo del electrolizador debido a la corrosión por parte del oxígeno. Además de la celda electrolítica, un electrolizador debe tener una fuente de alimentación con regulador de tensión, un sistema de almacenamiento de agua, bomba de circulación de agua, separadores agua-gas para hidrógeno y opcionalmente para oxígeno, intercambiador de calor, controles e instrumentación, incluidos los de seguridad.

La electrolisis del agua basada en electrolizadores PEM, ofrece una serie de ventajas, tales como la seguridad ecológica, la alta pureza del gas (más del 99,99 % para el hidrógeno) y la posibilidad de producir gases comprimidos (hasta 200 bar) de presión para el almacenamiento directo sin necesidad de consumos de energía adicionales. Los electrolizadores PEM se consideran los dispositivos más atractivos para acelerar la transición hacia la economía del hidrógeno.

En los electrolizadores (PEM), el electrolito alcalino es reemplazado por una membrana de intercambio de iones, que hace las veces de separador y de electrolito participando de forma activa en el proceso de disociación de la molécula de agua, lo cual simplifica el diseño significativamente. La electrolisis PEM (PEME) es también conocida como SPE: «solid polymer electrolyte» o PEM: «polymer electrolyte membrane», pero todas representan un sistema que incorpora una membrana sólida conductora de protones, la cual no es conductora de electricidad. El agua de alimentación requerida para el proceso de electrolisis puede ser suministrada en cualquiera de los electrodos. La configuración principal de un PEME se muestra en la Figura 8.

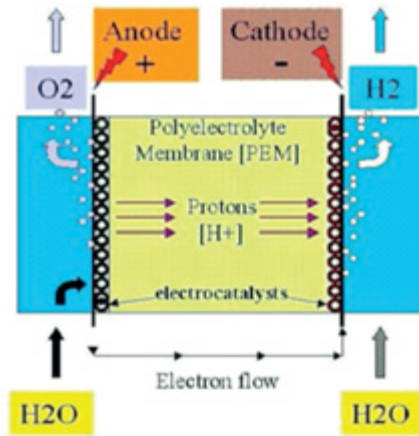


FIGURA 8. Esquema gráfico de un electrolizador de membrana polimérica (PEME).

Su rendimiento es una función principalmente del comportamiento de la membrana y los electrocatalizadores. Esto resulta crucial bajo operación a alta densidad de corriente, lo cual es necesario para aplicaciones a escala industrial. Estos electrolizadores pueden trabajar a varias centenas de bares y se pueden utilizar en aplicaciones estáticas y móviles

Electrolizadores alcalinos

Un electrolizador alcalino emplea una solución alcalina, normalmente hidróxido de potasio (KOH), como electrolito. En la configuración monopolar las celdas electrolíticas están conectadas eléctricamente en paralelo, los cátodos de todas las celdas electrolíticas están conectados entre sí y al igual que los ánodos, pero tanto ánodos como cátodos están físicamente separados (ver figura 9).

La configuración bipolar es aquella en que las celdas electrolíticas están conectadas en serie, el ánodo de una celda se conecta al cátodo de la siguiente, es esta configuración el ánodo y el cátodo se montan juntos separados por un aislante eléctrico usualmente cerámico, es la configuración que suelen usar los electrolizadores que operan a sobrepresión (ver figura 10).

Las principales ventajas de los electrolizadores bipolares frente a los unipolares son: menor espacio requerido y embarrados eléctricos más pequeños. Las desventajas se centran en la existencia de corrientes parásitas colaterales que disminuyen la eficiencia de Faraday [6].

La figura 11 muestra la configuración básica de una celda electrolítica alcalina. Así, ánodo y cátodo se encuentran separados por un diafragma cerámico o de polisulfonato, el cual permite fluir a la corriente pero es impermeable a los gases. La celda está llena de un electrolito. Durante la electrolisis, se forma oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo.

Los iones hidroxilo (OH^-) y potasio (K^+) disueltos el agua atraviesan el diafragma portando la carga eléctrica, cuando un ión hidroxilo llega al ánodo se separa en agua lí-

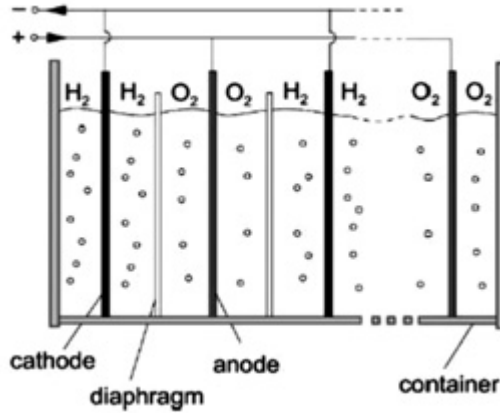


FIGURA 9. Esquema de un electrolizador monopolar.

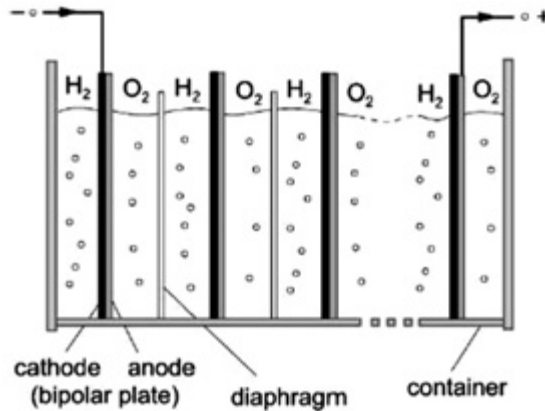


FIGURA 10. Esquema de un electrolizador bipolar.

quida y oxígeno gaseoso liberando un electrón que es recogido por el ánodo debido a la diferencia de potencial inducida por la fuente de tensión continua colocada entre los electrodos. Los electrones, cuando llegan al cátodo se combinan con las moléculas de agua líquida separándolas en hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo que se ven obligados a migrar otra vez hacia el ánodo por la acción del campo eléctrico.

PILA DE COMBUSTIBLE REVERSIBLE POLIMÉRICA

Una pila de combustible puede definirse como un dispositivo electroquímico que transforma directamente la energía química, almacenada por un combustible, en energía eléctrica. Para ello, la mayoría de las pilas de combustible utilizan hidrógeno o algún hidrocarburo (metano - CH_4 ó metanol - CH_3OH), como combustibles, y oxígeno o aire

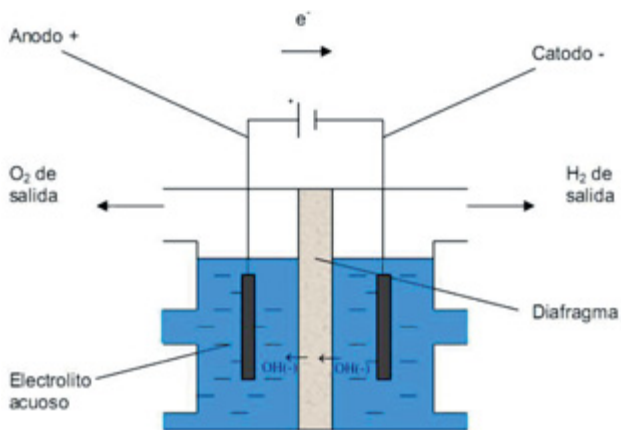


FIGURA 11. Esquema de funcionamiento de un electrolizador alcalino.

como oxidantes. De esta forma, se produce una reacción espontánea, entre los dos gases con los que se alimenta a la pila, y en la que los productos son: anhídrido carbónico, agua, electricidad y calor.

En caso de emplear hidrógeno como combustible, se trata, por tanto, de una reacción limpia, en la que el único producto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente. Esta reacción es la inversa de la electrólisis, en la que oxígeno e hidrógeno son generados a partir de agua y una corriente eléctrica en una reacción reversible, es decir, que se puede llevar a cabo en ambos sentidos, como queda representado en la figura 12.

Las pilas de combustible poliméricas se están convirtiendo en un medio razonable para la generación de electricidad distribuida debido, en gran parte, a su gran eficiencia en la conversión del combustible. En los sistemas de almacenamiento de energía basados en pilas de combustible, la pila se combina con un electrolizador para conformar un sistema denominado «Pila de combustible regenerativa» (Regenerative Fuel Cell - RFC), en los que, mediante una fuente de energía eléctrica externa, se alimenta al electrolizador, se almacena el H₂ y el O₂ generados, y cuando exista demanda, estos gases alimentan a una pila de combustible que vuelve a generar electricidad. Este esquema se puede apreciar en la figura 13.

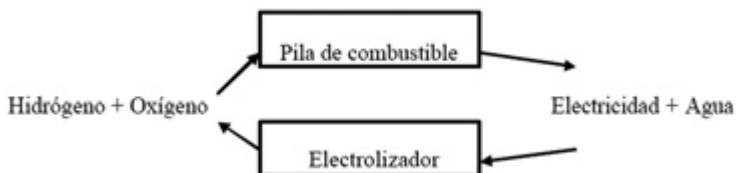


FIGURA 12. Funcionamiento como pila de combustible y como electrolizador.

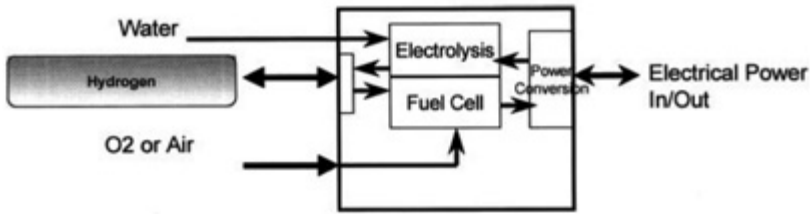


FIGURA 13. Esquema de una pila de combustible regenerativa.

La clave para la efectividad de estos sistemas es la capacidad de poder separar la función de almacenamiento de energía de la función de generación de energía, pudiendo optimizar cada función por separado. Sin embargo, el alto coste de los electrolizadores, así como de las pilas, hacen que estos sistemas no hayan proliferado en el mercado [7].

Debido a esto, aparece la figura de la pila regenerativa unificada o pila de combustible reversible (Unitized Regenerative Fuel Cell - URFC). En dicha pila, el electrolizador y la pila de combustible conforman un único dispositivo (ver figura 14), es decir, se trata de una pila de combustible que puede funcionar como electrolizador y como pila de combustible. Es un sistema más simple y más compacto que el RFC, sin embargo, presenta varios problemas, ya que hay que dimensionar el dispositivo para que se produzcan ambas reacciones con rendimientos razonables.

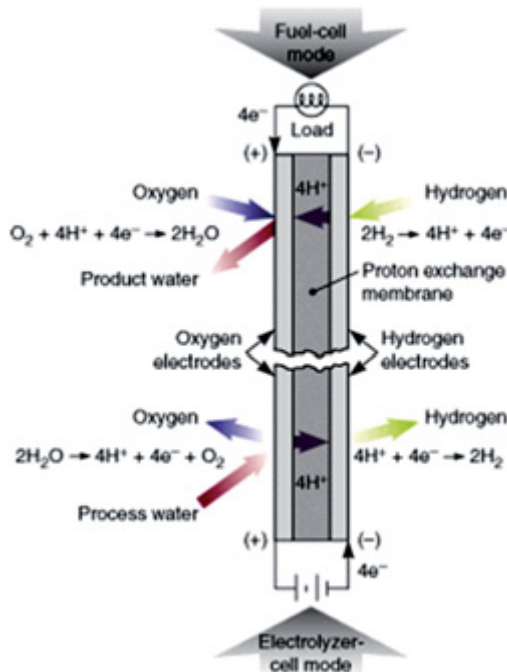


FIGURA 14. Pila regenerativa unificada o pila de combustible reversible.

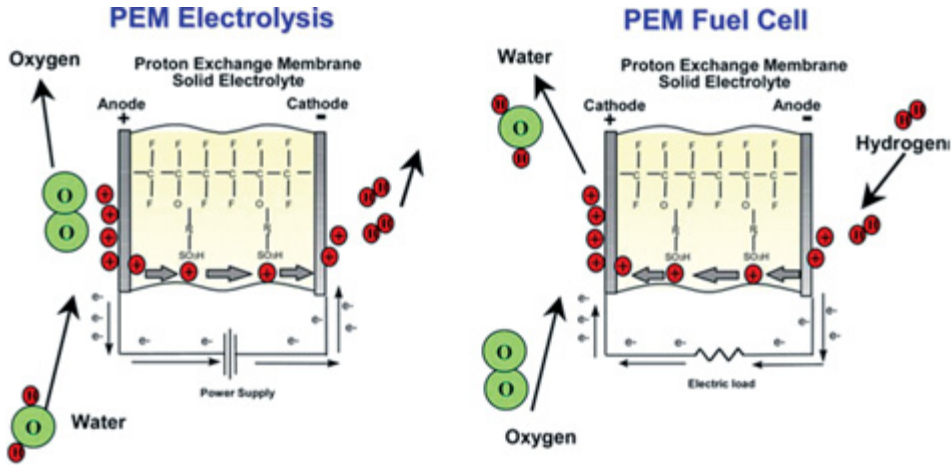


FIGURA 15. Similitud entre el principio de funcionamiento de la pila de combustible polimérica y el electrolizador polimérico.

En cuanto a pilas de combustible reversibles se pueden considerar dos tipos, las poliméricas y las de óxidos sólidos. Se consideran estos tipos debido a la similitud existente entre las pilas de combustible y los electrolizadores. En este artículo, nos centramos en las pilas de combustible reversibles poliméricas ya que son las más desarrolladas a día de hoy y se considera que tienen un potencial importante (ver figura 15).

Diversos estudios experimentales están investigando en la manera de hacer que el funcionamiento y el rendimiento de la pila regenerativa unificada (URFC) sea el óptimo. La clave para este desarrollo tecnológico es la elaboración de catalizadores y electrodos bifuncionales, así como el tratamiento del agua en la pila, aspectos que deben optimizar el funcionamiento del dispositivo en ambos modos. A continuación, se describen los avances que se están logrando en investigaciones en este sentido [8]:

Tratamiento del agua

Como se ha comentado anteriormente, en modo de pila los productos son calor, agua y electricidad (DC), cuando alimentamos con hidrógeno. En el modo de funcionamiento reversible, se debe alimentar a la pila con agua cuando funcione como electrolizador para que pueda descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno, mientras que se debe extraer el agua sobrante en modo de pila, para evitar inundarla.

Sin embargo, no se puede extraer completamente el agua, ya que se debe mantener un cierto nivel de humedad, para que la membrana no pierda conductividad protónica. Por lo tanto, hay que alcanzar un compromiso en el nivel de humedad de la pila, de tal forma, que sea el óptimo en ambos sentidos.

Electrodos reversibles bifuncionales

Los materiales de los electrodos deben ser inertes, por lo que no se consumen durante el funcionamiento de la pila, aunque si deben tener propiedades catalizadoras de la reacción en ambos sentidos. Para poder realizar estos electrodos es necesario optimizar el catalizador en las funciones de carga y descarga por separado. Debido a que la mayoría de la corriente tiende a generarse en la superficie frontal de la capa de catalizador del electrodo, el espesor de la misma debe reducirse al máximo y debe adherirse fuertemente al electrodo.

Un electrodo con una estructura de doble capa de catalizador tiene un grosor demasiado grande, por lo que inhibe el transporte de masa y aumenta las pérdidas óhmicas. Por lo tanto, es deseable una fina capa de catalizador sobre el electrodo, como se ha desarrollado en algunos estudios experimentales, lo cual reduciría la cantidad de catalizador que hay que usar en cada electrodo y minimizaría las pérdidas por transporte de masa y óhmicas. Además se ha demostrado experimentalmente que con una fina capa de catalizador, con un espesor entre 3 y 5 nm se consigue una muy buena adhesión del electrodo a la membrana.

El catalizador no debe afectar la dirección de la reacción

El catalizador también debe ser bifuncional, es decir, debe acelerar tanto la reacción de electrólisis en funcionamiento como electrolizador como la reacción de formación del agua en modo generador de pila de combustible.

El catalizador convencional es el platino (Pt). Sin embargo, varias investigaciones están probando con otros materiales, tales como el óxido de iridio, el platino negro, rutenio u óxido de rutenio. Además, se ha llegado a la conclusión de que el electrodo crítico es el del oxígeno, por lo que se está investigando en usar distintos catalizadores en cada electrodo.

Curvas de polarización

Estas curvas detallan la relación entre la densidad de corriente (J) y el voltaje de celda (V) para el funcionamiento como generador y para el funcionamiento en modo electrolizador. Basándose en estas curvas, numerosas investigaciones están intentando realizar modelos electromecánicos del funcionamiento de la pila de combustible.

En la figura 16 se puede apreciar la curva de polarización para el funcionamiento en modo generador.

Despreciando las pérdidas de entropía y las debidas a las irreversibilidades, podemos distinguir claramente tres zonas:

En la primera, el voltaje de la pila decrece debido a la reacción electroquímica de activación, principalmente, en el electrodo del oxígeno.

En la segunda, la curva es lineal, lo cual nos induce a pensar en pérdidas resistivas (óhmicas).

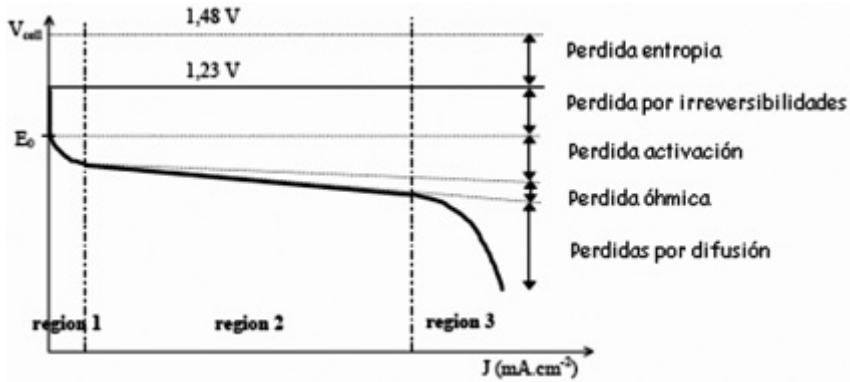


FIGURA 16. Curva de polarización característica.

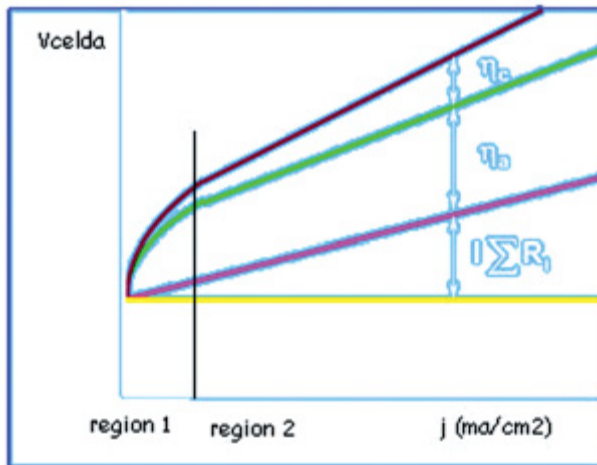


FIGURA 17. Curva de polarización en modo electrolizador.

Por último, en la tercera región, el voltaje decrece debido a las pérdidas por difusión.

En el modo de electrólisis, el dispositivo tiene un comportamiento simétrico, es decir, a medida que aumenta la densidad de corriente el voltaje es mayor. Esto se puede apreciar en la figura 17.

CONCLUSIONES

El consumo creciente de energía y en particular de electricidad, la preocupación mayor por el medio ambiente y la limitación de existencias de combustibles fósiles, recomiendan una evolución hacia las fuentes energéticas renovables. El aprovechamiento de las energías renovables es limitado como consecuencia de su variabilidad y se necesitan sistemas de almacenamiento que garanticen la continuidad del servicio. El hidrógeno es un com-

bustible abundante en la naturaleza, constituyente molecular del agua, es un gas ligero y puede servir como almacén energético, produciéndose por electrólisis del agua con los excedentes energéticos y posteriormente puede liberar la energía almacenada por cualquier sistema de combustión o en las células de combustible. En ambos casos dará como único producto residual agua, es decir que sería un sistema de almacenamiento completamente renovable.

Actualmente, el sistema de almacenamiento de energía en forma de hidrógeno mas habitual esta compuesto por un electrolizador, un almacenamiento de hidrógeno y una pila de combustible. Centrándonos por ejemplo en un parque eólico, en ocasiones es necesario parar alguna de sus turbinas eólicas por falta de capacidad de la red eléctrica para evacuar la energía eléctrica generada. Gracias al almacén de energía mediante el hidrógeno no sería necesario parar la turbina eólica, ya que con el excedente de energía que la red eléctrica no es capaz de absorber se alimentaría a un electrolizador generándose hidrógeno que se almacenaría para ser posteriormente utilizado mediante pila de combustible para generar energía eléctrica cuando la red tenga capacidad de absorberla.

Actualmente se esta investigando intensamente en componentes tanto de pilas de combustible como de electrolizadores con el objeto de reducir costos y hacer mas competitiva la tecnología del hidrógeno y las pilas de combustible. En este punto es donde la pila de combustible reversible polimérica tiene un gran interés, ya que para el tipo de aplicación comentada (almacén energético en forma de hidrógeno) un único equipo, la pila de combustible reversible polimérica, podría sustituir al electrolizador y a la pila de combustible. Este hito sería de gran interés e iría en consonancia con la línea de las investigaciones de reducción de costos al pasar de dos equipos a un equipo solamente.

El desarrollo de la pila de combustible reversible polimérica es complejo y hay que realizar una investigación importante en materiales de electrodos, membranas, etc. El desarrollo y comercialización de un equipo de estas características a un precio de mercado daría un impulso muy importante a las tecnologías del hidrógeno y las pilas de combustible.

BIBLIOGRAFÍA

- 1— Van Der Does, T.: «Fuel cell co-generation: the future of co-generation» *Journal of Power Sources* 61 (1996) 49-51.
- 2— Rohland, B. y otros: «Hydrogen and fuel cells- the clean energy system» *Journal of Power Sources* 37 (1992) 271-277.
- 3— Hirshenhofer, J. H. y col.: «Fuel cell. A Handbook (Revision 3)» DOE/METC-94/1006. Enero 1994.
- 4— Jens Oluf Jensen y otros: «Pre-investigation of water electrolysis». February 2008.
- 5— Juan Rafael López Ramírez: Proyecto fin de carrera «Modelo dinámico de un electrolizador alcalino». Universidad de Sevilla. 2009
- 6— Manuel Felipe Rosa Iglesias: Tesis Doctoral «Estudio teórico y experimental sobre la producción de hidrógeno electrolítico a partir de energía solar fotovoltaica: diseño, operación y evaluación de una planta piloto de producción de hidrógeno electrolítico de 1,2 Nm³/h». Universidad de Sevilla. 2003.
- 7— Dicks A., Larminie, J.: «Fuel cell systems explained», 2.ª edición-West Sussex: John Wiley & sons, 2003.
- 8— Tsutomu Ioroi, Kazuaki Yasuda, Zyun Siro-ma, Naoko Fujiwara, Yoshinori Miyazaki, «Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells», *Journal of Power sources*, Agosto 2002.