

Les piles de combustible com a sistemes electroquímics per a les alternatives energètiques

P. L. Cabot

LCTEM, Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, pcabot@qf.ub.es

Hi ha una necessitat creixent de cerca i aplicació de fonts d'energia alternatives sense impacte ambiental. Les piles de combustible jugaran sens dubte un paper molt important en aquest sentit, ja que poden arribar a ésser dispositius d'emissió nul·la, això és, sistemes sense emissió de contaminants o de gasos que causin efecte hivernacle. Aquest treball mostra els seus principals tipus i característiques, tot destacant el seu funcionament com a sistemes electroquímics, les seves reaccions i el seu baix impacte ambiental. Algunes piles de combustible ja són comercials. També es discuteixen les seves possibles aplicacions.

There is an increasing need to find and use alternative energy sources without environmental impact. Fuel cells will certainly play a very important role in this respect, since they may become zero-emission devices, i.e., systems with no emission of pollutants or greenhouse gases. This work shows their main types and characteristics, underlining their operation as electrochemical systems, their reactions and their small environmental impact. Some Fuel Cells are already available commercially. Their possible applications are also discussed.

El fet que necessitem energia a la nostra societat és una qüestió òbvia, però també ho és que l'augment de producció i ús dels combustibles fòssils està produint l'escalfament (per efecte hivernacle) i l'acidificació global del planeta. Hom parla molt del CO₂ com a responsable de l'efecte hivernacle, però també produeixen aquest efecte altres gasos com l'N₂O, el CH₄ i l'O₃. La concentració atmosfèrica d'aquests gasos ha augmentat de forma contínua des del començament de l'era industrial, cap a finals del segle XVIII. La situació actual és que hi ha una demanda creixent d'energia. Si no hi ha fonts d'energia alternatives, països en desenvolupament i que tenen una reserva important de carbó, com la Xina, es preveu que triplicaran en vint anys el consum d'aquest combustible. Darrerament s'estan produint arreu del món més de 60 milions de vehicles de motor per any, els quals són responsables de més del 25 % de l'emissió global de gasos amb efecte hivernacle. Les perspectives futures, en cas de continuar la mateixa tendència, són d'un escalfament del planeta entre 1 i 4 °C durant el segle XXI.

Les reserves mundials de combustibles fòssils no són infinites i, naturalment, arribarà un dia que quedaran exhaurides. Hi ha evidències creixents que la producció mundial de petroli arribarà a un màxim i decaurà aviat en aquest segle. La responsabilitat que tenim sobre la qualitat de l'aire i el futur exhauriment de les reserves de combustibles fòssils fan que als països més desenvolupats es faci un esforç molt gran per tal de produir i consumir energia de forma neta. La normativa sobre l'emissió de contaminants és cada cop més restrictiva. Aquestes restriccions afecten, naturalment, els vehicles de motor. Avui

dia només els de tracció per bateries i piles de combustible poden reunir la condició de vehicles d'emissió nul·la o ZEV (en terminologia anglosaxona, *Zero Emission Vehicles*).

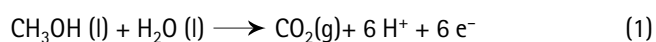
Les piles de combustible poden funcionar amb combustibles molt diferents. A més, tenen un rendiment molt superior al de les màquines que funcionen amb cicles de calor. En els vehicles amb motor de combustió interna, només el 19 % de l'energia produïda per la combustió de la gasolina s'aprofita en moure les rodes. A les piles de combustible es pot assolir fàcilment el 40-45 % de rendiment, de manera que si els vehicles fossin propulsats per piles de combustible de metanol, gas natural o gasolina, l'emissió de CO₂ a l'atmosfera es reduiria a la meitat. A més, les emissions de CO, òxids de nitrogen i compostos orgànics volàtils podrien aproximar-se a zero. En cas d'emprar H₂, l'emissió de CO₂ i contaminants seria nul·la, ja que el producte final seria aigua. Per tant, tot apunta que aquest sigui el combustible del futur.

En aquest treball l'autor pretén donar una descripció esquemàtica de les piles de combustible, tot destacant l'electroquímica dels processos implicats, ja que les piles de combustible són sistemes electroquímics, és a dir, sistemes amb transferència de càrrega elèctrica a les interfases. Les reaccions globals i el rendiment de les piles de combustible ens indicaran el seu caràcter ecològic. S'acompanya al final un repàs de les seves possibles aplicacions, algunes de les quals ja són realitat. La comercialització de vehicles propulsats per piles de combustible no tardarà gaire. Estudis de General Motors i de Ford indiquen que el preu d'aquests serà aproximadament el mateix que el dels vehicles propulsats per motors de combustió interna.

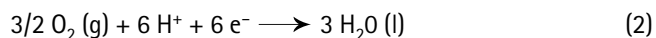
Què és una pila de combustible?

Una pila de combustible és una cel·la electroquímica que pot convertir continuament i de forma directa l'energia química d'un combustible i un oxidant, els quals són alimentats externament, en energia elèctrica. El combustible és el reactiu anòdic (s'oxida a l'ànode, que és l'elèctrode negatiu) i l'oxidant és el reactiu catòdic (es redueix al càtode, que és l'elèctrode positiu). Els reactius de les bateries primàries (per exemple, les de les joguines) o de les secundàries (per exemple els acumuladors dels vehicles) també reaccionen en un ànode i en un càtode. Això no obstant, aquestes bateries tenen una càrrega limitada de reactius al seu interior i, per tant, deixen de funcionar quan aquests s'exhaureixen (o es troben en una forma que no és útil per a la producció d'energia). En aquest estat les bateries primàries ja no es poden usar més, mentre que els acumuladors es poden tornar a carregar, recuperant els reactius, i ésser emprats un altre cop, de manera que admeten molts cicles de càrrega-descàrrega. En canvi, la pila de combustible rep continuament una aportació externa de reactius, emmagatzemats al seu exterior, i això fa que funcioni ininterrompudament mentre no s'aturi l'aportació o el sistema falli.

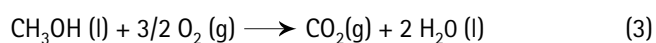
A la major part de les piles de combustible hom pot emprar H_2 com a reactiu anòdic. També, però, es poden usar compostos orgànics com el gas natural, hidrocarburs, alcohols, amoníac i derivats nitrogenats. L'espècie oxidant és l' O_2 . Per exemple, en una pila amb metanol com a combustible, la reacció anòdica seria:



mentre que al càtode tindria lloc la reacció:



i, per tant, la reacció global associada a la pila seria:



La reacció 3, igual que les corresponents a les altres piles de combustible, ve a ser una mena de combustió a baixa temperatura, i d'aquí el nom de piles de combustible. De fet, Justí, l'any 1962, va denominar *combustions fredes* aquelles reaccions entre alguna substància i l'oxigen que tenien lloc de

forma electroquímica. Tot i això, algunes piles de combustible treballen a alta temperatura, de manera que potser s'hauria de preferir el terme *combustió electroquímica*. Sigui com sigui, és clar que hom treballa a temperatures inferiors que a les combustions normals i és natural que reaccions com la (1) i la (2) siguin lentes. Per tant, és molt important l'ús de substàncies químiques que accelerin la velocitat de les reaccions als elèctrodes (electrocatalitzadors), com per exemple el platí o el pal·ladi, que, finament dividits, augmenten la velocitat de reducció de l'oxigen en medi àcid i alcalí.

La pila de combustible permet la conversió directa de l'energia química emmagatzemada en els reactius en energia elèctrica, mentre que a les màquines tèrmiques, l'energia química s'ha de transformar primer en energia tèrmica i després convertir-la en energia mecànica, abans d'obtenir l'energia elèctrica. Precisament, les màquines tèrmiques tenen rendiments que no poden ésser més grans que el de la màquina anomenada reversible (teorema de Carnot). Aquesta última és una màquina ideal, ja que proporcionaria el màxim treball mecànic possible. Per a una màquina tèrmica treballant amb dos focus de calor de temperatures diferents, T_1 i T_2 , on $T_2 > T_1$, el rendiment màxim és donat per:

$$\eta = 1 - T_1 / T_2 \quad (4)$$

A causa dels problemes que poden presentar els materials a altes temperatures i de les pèrdues de calor dels focus, hom sol treballar a temperatures que fan que el rendiment màxim sigui del 40-50 %. Com que les màquines tèrmiques reals no tenen el comportament ideal que desitjariem, els rendiments reals que s'obtenen són aproximadament la meitat d'aquests valors.

Les piles de combustible no presenten les limitacions termodinàmiques de les màquines tèrmiques. La nostra pila de combustible ideal podria convertir en energia elèctrica tot el canvi d'energia de Gibbs de la reacció química associada. El rendiment màxim seria:

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 1 - T \Delta S / \Delta H \quad (5)$$

essent $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, on ΔH i ΔS són els canvis d'entalpia i d'entropia del sistema en la reacció. Si els reactius i els productes de la reacció es trobessin al seu estat estàndard (un estat en què la substància és pura, a 1 bar de pressió i a la

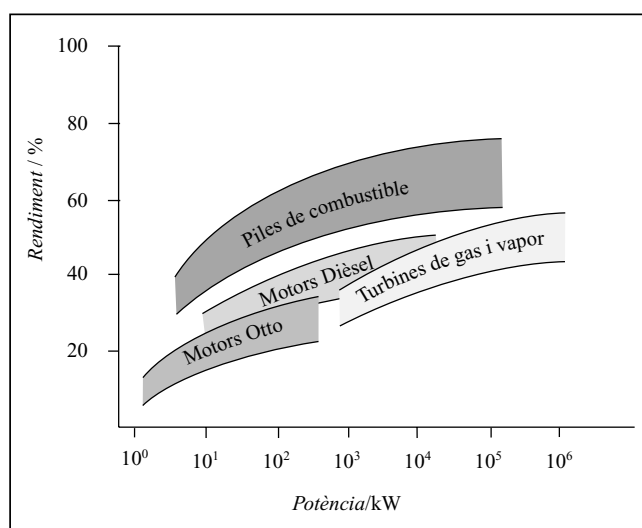


FIGURA 1. Rendiment de diferents sistemes de producció d'energia en funció de la seva potència.

temperatura de la reacció), tindriem rendiments màxims, que depenen de la reacció, en general més grans del 90 %, i en alguns casos fins i tot superiors al 100 % (per exemple, quan s'obté aigua vapor en treballar per sobre dels 100 °C, cas en què $\Delta S^\circ > 0$). No obstant això, hi ha diferents factors, com el disseny tècnic de la pila, el transport lent de reactius i productes, la resistència òhmica, reaccions secundàries, etc., que fan que els rendiments reals siguin molt inferiors. A la figura 1 es comparen els rendiments de diferents sistemes de producció d'energia elèctrica en funció de la potència que proporcionen. Noteu que els rendiments totals de les piles de combustible, és a dir, tenint en consideració l'energia necessària per al bombeig de l'oxidant i del combustible, escalfament, refredament, compressió i instal·lacions auxiliars, són significativament superiors.

Una qualitat important de la pila de combustible és que produeix calor i, per tant, mentre subministra corrent hom pot obtenir també aigua calenta, vapor d'aigua de baixa temperatura, i aprofitar la calor després en un cicle de calor que generi electricitat suplementària. L'energia tèrmica cogenerada és aproximadament igual a l'elèctrica.

Les piles de combustible pràcticament no tenen parts mòbils, de forma que no presenten els trencaments catastròfics que poden tenir lloc a les turbines o motors de combustió quan les parts giratòries fallen. Són respectuoses amb el medi ambient. Funcionen de forma silenciosa, no produeixen cendres, no

consumeixen aigua (o molt poca), la qualitat de l'aigua produïda és molt superior a la de les plantes que funcionen mitjançant combustibles fòssils, l'emissió de contaminants és baixa o nul·la i no omplen l'entorn amb torres de transmissió d'electricitat.

Elèctrodes de difusió de gas

Hem vist que els reactius de les piles de combustible són normalment gasos, preferentment H_2 i O_2 . El problema que es presenta és que els gasos són poc solubles en els electròlits líquids, i això fa que la concentració del gas reaccionant sigui petita i el seu transport cap a l'elèctrode sigui lent. El gas que primer es consumeix és aquell que es troba a prop de l'elèctrode, de manera que per continuar el procés hom necessita més aportació de gas reaccionant des del si de la dissolució. Si el gas arriba a poc a poc, ja que el transport des del si de la dissolució és lent (hom diu que el procés es troba controlat per difusió), el corrent que pot proporcionar la pila és petit. Així, el corrent d'oxidació o reducció que pot circular per unitat de superfície (la densitat de corrent) sobre un elèctrode pla de platí en aquestes condicions és de l'ordre de microampers per centímetre quadrat. Per això, l'avenç tècnic més important a les piles de combustible fou el desenvolupament de l'elèctrode de difusió de gas o GDE (*gas diffusion electrode*).

El GDE és un elèctrode constituït per una aglomeració de petites partícules, que fan contacte elèctric entre elles, amb una porositat interna molt gran. En alguns casos, durant la seva fabricació, s'afegeixen additius que després s'eliminen, augmentant així la seva porositat. Les superfícies específiques típiques són de 25-140 $m^2 g^{-1}$. Aquests elèctrodes són prims i es munten en dispositius de forma que un costat es troba en contacte amb l'electròlit i l'altre amb el gas. A causa de la penetració del gas i de l'electròlit, es forma la *zona de tres fases*, zona en què el gas, l'electròlit i el sòlid de l'elèctrode es troben en contacte al mateix temps. Per fer-nos-en una idea, podem pensar en la platja, on també es forma una regió de contacte entre tres fases: el mar, l'aire i la sorra.

Es poden fabricar d'hidrofòbics o d'hidrofilics, segons el material bàsic (carbó o metall, respectivament), la impregnació de les partícules d'aquest material i la manera com s'uneixen. Hom pot veure esquemes de seccions d'aquests elèctrodes a la figura 2. Per preparar els hidrofòbics hom empra carbó en

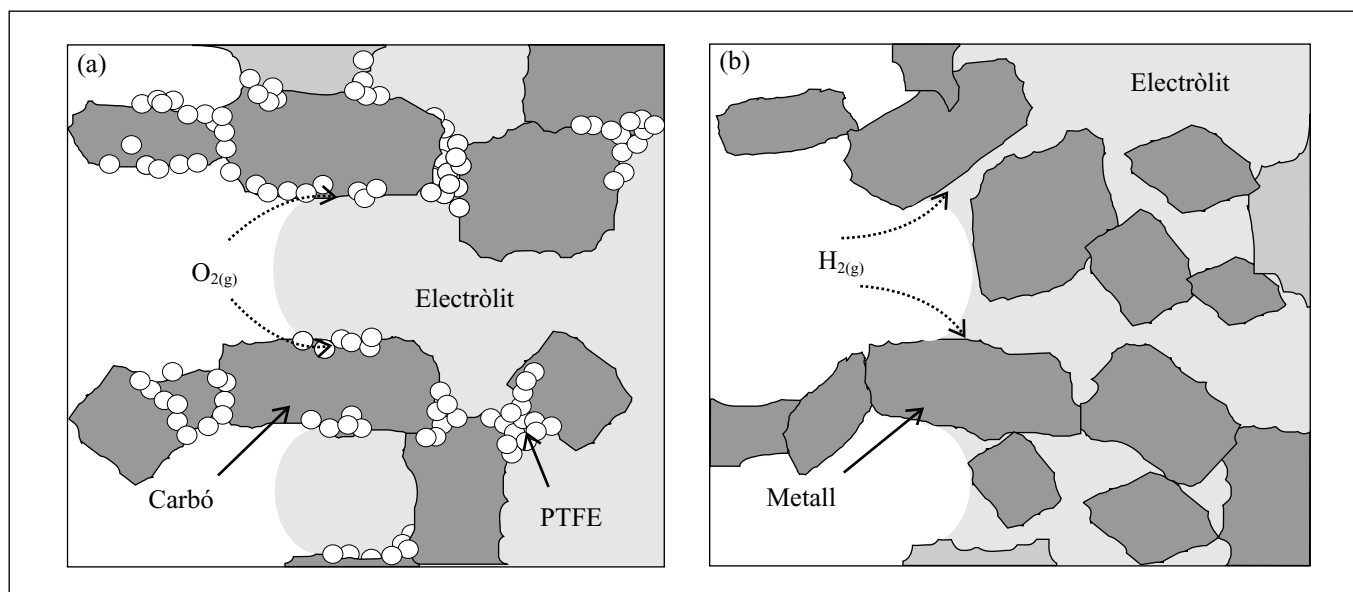


FIGURA 2. Esquema d'un elèctrode de difusió de gas hidrofòbic (a) i un altre d'hidrofílic (b).

pols, aglomerant les seves partícules mitjançant un material plàstic com el politetrafluoroetilè (PTFE). A l'elèctrode hidrofòbic, l'electròlit no mulla el sòlid, de forma que el menisc és convex (figura 2a). La pols de carbó és lleugera, té una superfície específica molt gran i sobre ella hom pot dipositar fàcilment electrocatalitzadors per tal que les reaccions d'interès tinguin lloc a velocitat suficient. Generalment, hom superposa almenys dues capes, una de molt hidrofòbica, que permetrà la difusió del gas, i una altra que ho és menys, amb electrocatalitzador, que permetrà la penetració de l'electròlit. La reacció té lloc a la regió que separa ambdues capes. Tenint en compte que el carbó no és gaire bon conductor, hom ha d'utilitzar un col·lector de corrent, en contacte amb l'elèctrode per la banda del gas.

Els elèctrodes hidrofílics es preparen per sinterització de polvres metàl·liques (és a dir, mitjançant escalfament i pressió del metall en forma de pols). La part del costat del gas es fa amb els porus més grans i la del costat de l'electròlit, amb els porus més petits. Aquests últims s'omplen d'electròlit per capil·laritat. La pressió del gas i les forces de capil·laritat fan que la zona de reacció sigui la de separació d'ambdues regions de diferent grandària de porus (figura 2b). En aquests elèctrodes no fa falta col·lector de corrent, perquè el metall emprat ja és prou conductor. Normalment, tampoc no fa falta addició d'electrocatalitzador, perquè el metall de l'elèctrode, per exemple metall Raney, ja en fa les funcions.

L'elèctrode de difusió de gas, a causa de la seva porositat elevada, proporciona una àrea molt gran per a la reacció; però, a més, la seva estructura interna permet que el transport, tant de reactius com de productes, sigui ràpid. Hom pot comprovar aquests dos factors a les figures 2a i 2b. En primer lloc, l'àrea interna de l'elèctrode és molt gran. En segon lloc, però no menys important, el gas pot arribar fàcilment a la superfície de contacte (interfície) sòlid-electròlit propera a la zona de tres fases, ja que l'electròlit queda ràpidament saturat del gas en aquesta zona. L'augment de l'àrea reactiva i de la velocitat de transport respecte a un elèctrode pla fa que l'elèctrode de difusió de gas pugui proporcionar densitats de corrent al voltant d'ampers per centímetre quadrat, és a dir, de l'ordre d'un milió de vegades més gran que en el cas de l'elèctrode pla. Noteu, però, que aquestes densitats de corrent són aparents, car es consideren amb relació a la secció geomètrica de l'elèctrode i no a la seva superfície real.

Classificació de les piles de combustible

Les piles de combustible es poden classificar en directes, indirectes i regeneratives. Les piles de combustible directes es caracteritzen per la reacció a l'elèctrode del mateix combustible que s'alimenta i l'eliminació dels productes de la reacció,

mentre que les regeneratives permeten la regeneració dels reactius per conversió dels productes emprant energia tèrmica, elèctrica, fotoquímica i/o radioquímica. A les piles de combustible indirectes, una substància orgànica es converteix en una altra, la qual serà realment el combustible (normalment hidrogen), tot alimentant l'ànode de la pila amb aquesta última. D'aquest últim tipus, tenim la pila de combustible de *reforming*, en què la substància orgànica es transforma en hidrogen per *reforming*, i la pila de combustible bioquímica, en què la biomassa és transformada en hidrogen per l'acció d'un enzim en dissolució (a vegades hom proporciona l'enzim amb l'addició de bacteris adients).

Una altra forma de classificar les piles de combustible és per la seva temperatura de treball, que permet subdividir-les en piles de baixa, intermèdia i alta temperatura, establint els límits entre 25 i 100 °C, 100 i 500 °C i 500 i 1000 °C, respectivament. Els electròlits de les piles s'escullen d'acord amb aquests intervals de temperatura, de tal manera que són els mateixos electròlits els que donen nom a cadascuna d'elles. Així, a les piles de temperatura baixa hom pot emprar un electròlit aquós, com a la pila de combustible alcalina o AFC (*Alkaline Fuel Cell*, en terminologia anglosaxona), en què l'electròlit és una dissolució de KOH. És també una pila de baixa temperatura la que empra una membrana de bescanvi iònic com a electròlit, denominada pila d'electròlit polimèric o PEFC (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*) o SPEFC (*Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell*). A les piles de temperatura intermèdia hom pot emprar un electròlit aquós, pressuritzant el sistema si cal, com a la pila d'àcid fosfòric o PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*). A temperatures altes hom empra electròlits fosos, com a la pila de combustible de carbonat fos o MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), o bé electròlits sòlids, que donen lloc a la pila de combustible d'òxid sòlid o SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

En altres casos, hom fa servir també el nom del combustible per designar la pila, en particular quan aquest no és l'hidrogen, com és el cas de la pila de combustible de metanol directe o DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*), que funciona injectant directament metanol a l'ànode. Aquesta última és també una pila de baixa temperatura. A les piles de temperatures baixa i intermèdia, hom pot emprar també com a combustible diferents alcohols, hidrocarburs, amoníac i compostos nitrogenats. El gas natural, essencialment metà, és molt poc reactiu a l'ànode, de manera que se sol emprar a les MCFC que tenen associat un sistema de *reforming* extern o intern que trans-

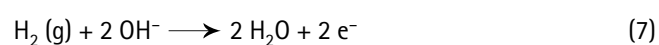
forma el CH₄ en CO i H₂, a certa temperatura i amb catalitzador segons la reacció:



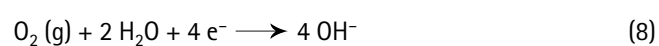
essent aquests últims productes els autèntics reactius anòdics.

Piles de combustible alcalines

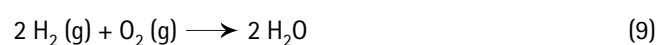
L'AFC està constituïda bàsicament per dos elèctrodes porosos, alimentats per H₂ i O₂ (que no es mesclen) i separats per un electròlit alcalí. Hom pot veure'n un esquema i el principi de funcionament a la figura 3. Ànode i càtode són GDE que permeten la difusió del gas i de l'electròlit cap al seu interior, però des de costats oposats. Així, gas i líquid es troben en una regió de l'interior de l'elèctrode, i es forma en el seus porus una zona de contacte entre tres fases: el gas, l'electròlit i el material de l'elèctrode. El gas es dissol en l'electròlit i es difon cap als centres actius de la superfície del sòlid que es troben a la interfície sòlid/electròlit, lloc on reacciona. La reacció anòdica és:



mentre que la catòdica és:



i la reacció global associada de la pila:



Els potencials estàndards d'elèctrode (de reducció) de les reaccions 7 i 8 són -0,828 i 0,401 V, respectivament, i, per tant, la fem estàndard d'aquesta pila és d'1,229 V. El signe positiu d'aquest resultat ens indica que l'oxigen i l'hidrogen reaccionen espontàniament per donar aigua. Naturalment, així ho fan si posem en contacte aquests dos gasos, per exemple dins un recipient (que pot explotar). A les piles de combustible aquesta reacció té lloc de forma suau, a temperatura baixa, i només es dona quan posem en contacte elèctric les terminals metàl·liques dels elèctrodes a través d'una resistència externa (com es veu a la figura). En aquest cas, la diferència de potencial elèctric entre els dos terminals fa que circuli un corrent (a

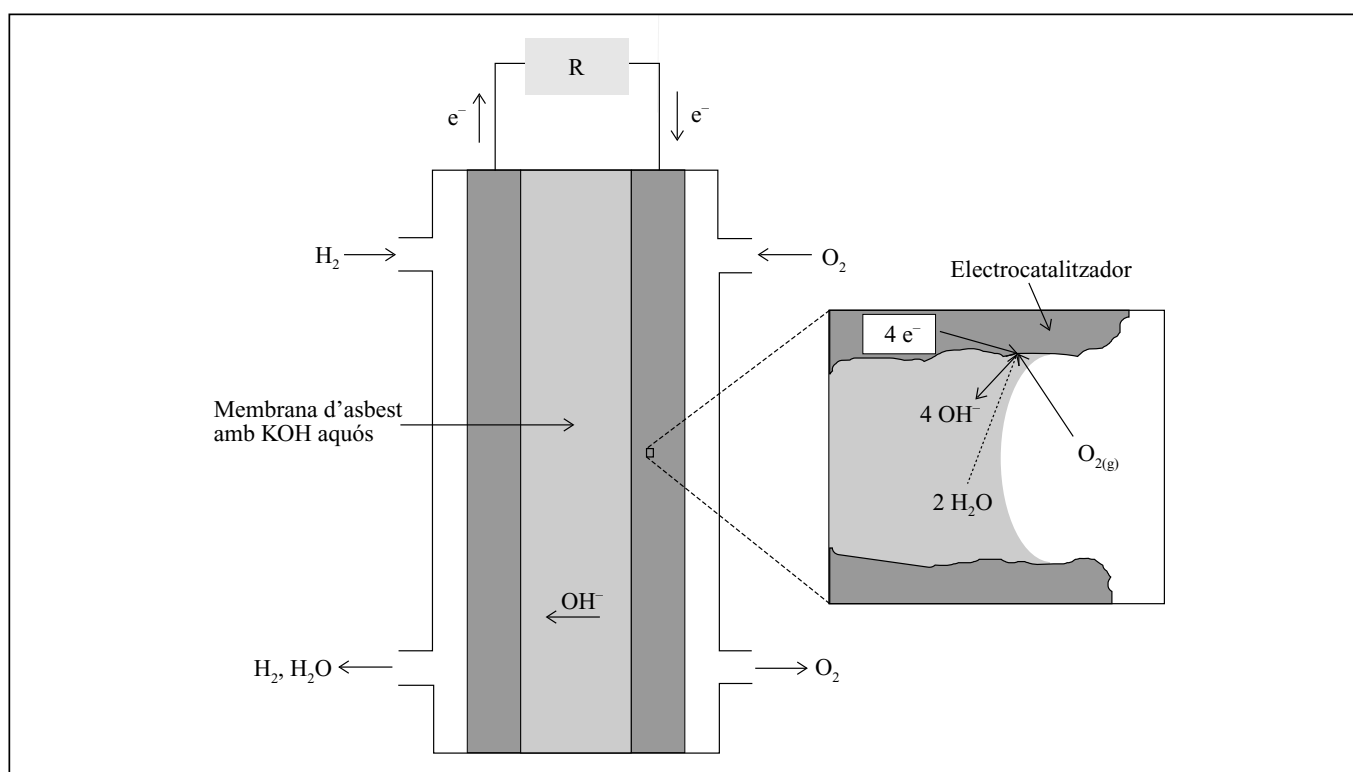


FIGURA 3. Esquema d'una AFC amb electròlit estàtic. La regió augmentada mostra una zona de contacte de tres fases (sòlid hidrofílic-electròlit- $O_{2(g)}$), amb la reacció electroquímica corresponent.

la figura s'indica el sentit del transport dels electrons en el conductor metàl·lic i dels ions OH^- de l'electròlit), procedint els electrons de l'oxidació de l'hidrogen a l'ànode segons la reacció 7 i emprant aquests electrons en la reducció de l'oxigen segons la reacció 8.

Els elèctrodes van començar essent d'aliatges de Ni, a vegades catalitzats per Pt. Però ara són normalment de carbó amb Pt com a electrocatalitzador, tant per l'ànode com pel càtode (en general s'empra menys Pt que per a les PEFC i les PAFC). La velocitat de reducció de l'oxigen en medi alcalí és més gran que en medi àcid i, per tant, és factible emprar electrocatalitzadors de metalls no nobles, de menor cost econòmic que els del grup del Pt. A temperatures de 60-90 °C, l'electròlit és una dissolució aquosa de KOH del 35-50 % en pes, mentre que a 200-230 °C s'empra una dissolució de KOH al 85 % en pes (com a la famosa pila de combustible del programa espacial Apol·lo). Als *Space Shuttle*, les AFC produeixen energia i aigua potable. Tenen l'inconvenient que les dissolucions d'hidròxid no refusen el CO_2 que acompanya l' O_2 de l'aire. En medi alcalí el CO_2 dona carbonats, que poden precipitar-se als porus de

l'elèctrode, impedit així la penetració de l'electròlit. Això fa a la pràctica que les piles de combustible alcalines s'apliquin només quan s'usen hidrogen i oxigen purs. Malgrat que només funcionin convenientment amb els reactius purs, la seva eficiència elèctrica és la més alta de totes les piles de combustible, ja que poden arribar fins a un 70 %.

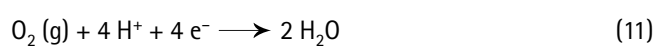
Les piles de combustible alcalines poden funcionar amb electròlit circulant o bé estàtic. En el cas de circulació, l'electròlit neteja la cel·la d'impureses, arrossega l'aigua produïda a la reacció i fa també la funció de refrigerant. Si els gasos són purs, hom pot treballar normalment sense purga (sortides inferiors d' H_2 i O_2 a la figura 3), tenint cura d'efectuar purgues periòdiques per tal d'eliminar possibles gasos inerts residuals que acompanyen els reactius en molt baixa concentració, però que amb el temps són capaços d'acumular-se als compartiments anòdic i catòdic. A les piles de combustible amb electròlit estàtic l'aigua produïda a la reacció s'evapora essencialment a través de l'ànode, ja que és en aquest elèctrode on es forma. El vapor d'aigua surt del compartiment anòdic amb l'hidrogen d'excés i s'elimina refredant. Naturalment, no

es deixa que els gasos reactius es perdin a l'atmosfera, sinó que hom els torna a fer circular. En aquest tipus d'AFC, la calor alliberada a la reacció s'empra en l'evaporació de l'aigua i es dissipa a través dels elèctrodes. És freqüent que aquestes piles emprin una membrana d'asbest entre els elèctrodes, la qual es troba amarada de KOH i que també dona consistència a la pila.

Piles de combustible d'electròlit polimèric

En les PEFC, l'electròlit és una membrana de bescanvi iònic. Aquesta membrana està constituïda generalment per una pel·lícula de 50-175 µm de gruix de polímer de fluorocarburs (similar al PTFE) amb grups àcid sulfònic o altres de similars. És aïllant electrònic, però molt bona conductora dels ions hidrogen. En aquest cas, hom parla d'una pila de combustible de membrana de bescanvi protònic o PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Els grups àcid sulfònic estan enllaçats al polímer, però els ions hidrogen poden migrar a través de la membrana si aquesta es troba amarada d'aigua (abans del seu ús, hom ha de sotmetre-les a un procés d'hidratació). La membrana ve a ésser un àcid diluït, però la seva conductivitat és aproximadament igual a la d'una dissolució 1 M d'àcid sulfúric. Un exemple són les membranes de Nafion, marca registrada de Dupont de Nemours, desenvolupades a la dècada dels anys 1960, encara en ús avui dia (se'n produeixen de diferents tipus).

Comparades amb les AFC, les PEFC tenen l'avantatge de no emprar líquids corrosius, però d'altra part tenen el desavantatge d'emprar membranes tradicionalment cares. Degut a les condicions d'estabilitat de les membranes i a l'ús de l'aigua líquida, hom sol fer-les funcionar a temperatures entre 50 i 80 °C. Les reaccions a l'ànode i al càtode d'aquesta pila són respectivament:



La reacció global torna a ser la reacció 9. Com es pot veure a la reacció 11, l'aigua de la pila és produïda al càtode gràcies al transport dels protons a través de la membrana, de manera que

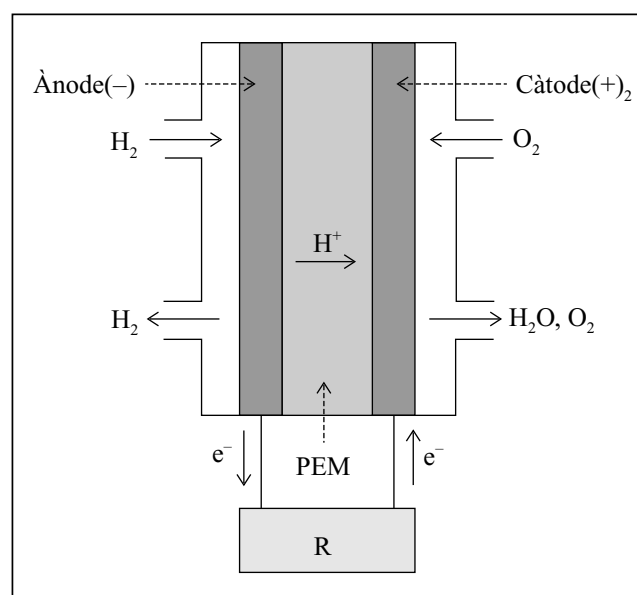


FIGURA 4. Esquema d'una PEMFC.

es perd en aquesta última i és arrossegada per un excés de gas d'alimentació (vegeu la figura 4). Hom ha de mantenir la membrana al seu grau òptim d'hidratació a fi que funcioni al rendiment correcte, cosa que exigeix com a mínim que l'aigua produïda a la pila sigui superior a les pèrdues per evaporació en el sistema. La seva deshidratació fa disminuir la velocitat de transport dels protons i l'acumulació d'un excés d'aigua causa la inundació dels elèctrodes, totes dues possibilitats essent negatives per al funcionament de la PEFC.

Els elèctrodes són els típics GDE a base de carbó-PTFE amb una fina dispersió de Pt, que per ara és el millor electrocatalitzador. Aquest és distribuït sobre el carbó en forma de fines partícules de 2-5 nm de diàmetre, amb una càrrega de fins a 4 mg cm⁻². És molt important que el Pt estigui en contacte al mateix temps amb el gas reaccionant, el conductor protònic (la membrana) i el conductor electrònic (el carbó). Una forma segura és impregnar la superfície de l'elèctrode mitjançant una dissolució de material solubilitzat de la membrana.

Un dels principals problemes que tenen aquestes piles apareix quan s'usa H₂ que prové d'un procés de *reforming*. En aquest procés queda una petita quantitat de CO sense reaccionar, aproximadament un 1 %, capaç d'enverinar l'electrocatalitzador de l'ànode. Fins i tot una quantitat d'unes quantes parts per milió (ppm) d'aquest gas produeix una disminució significativa de les prestacions de la pila. Per això és necessari pas-

sar prèviament aquest hidrogen contaminat amb CO per un reactor amb un catalitzador que, alimentat també amb O₂, produeixi la conversió del CO en CO₂.

Piles de combustible de metanol directe

Les DMFC són un tipus particular de PEFC que utilitzen dissolucions aquoses de metanol líquid (típicament a concentracions 1-2 M) com a combustible (vegeu la figura 5). No fa falta l'etapa intermèdia de *reforming* del metanol en H₂, ja que el metanol s'oxida directament a l'elèctrode segons la reacció 1 (les reaccions 2 i 3 són la catòdica i la global, respectivament). El metanol és un dels pocs alcohols que poden donar una reacció directa com aquesta. Treballa a temperatures similars a les PEFC, encara que també ho pot fer a temperatures una mica més altes, segons l'electròlit i el combustible, i la seva eficiència elèctrica es troba al voltant del 40 %.

Aquesta pila té diversos avantatges: el combustible pot ésser transportat en forma líquida, que s'injecta a l'ànode quan interessa, sense necessitat de voluminoses botelles de gas ni sistemes auxiliars de *reforming*; no cal evaporar el combustible augmentant la temperatura ni controlar la temperatura i la humitat; i el combustible líquid també serveix de refrigerant. En contrapartida, la velocitat de reducció de l'oxigen en medi àcid és més lenta que en medi alcalí, el Pt s'enverina pels

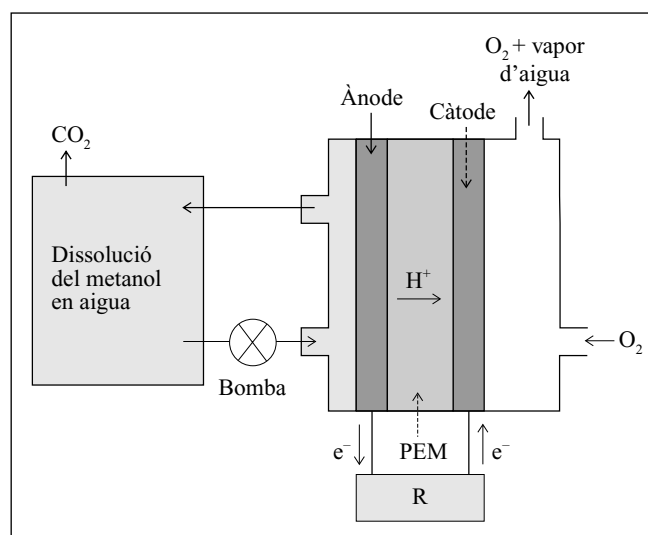


FIGURA 5. Esquema d'una DMFC.

productes de la reacció (el CO i grups COH i CHO) i el metanol es transporta cap al càtode (car és soluble en aigua i la membrana està hidratada), lloc on s'oxida i crea un potencial mixt (ja que té lloc juntament amb la reducció de l'O₂), disminuint les prestacions de la pila.

S'han efectuat diferents aproximacions per tal de resoldre aquests problemes. Com que en medi àcid l'electrocatalitzador més eficient per a l'oxidació del metanol és el Pt, s'ha estudiat l'aplicació d'aliatges de Pt per a aquest procés i han resultat interessants els de Pt-Ru, que manifesten una disminució significativa de l'enverinament. No obstant això, s'ha d'emprar més quantitat de l'electrocatalitzador que per a l'oxidació de l'hidrogen. El problema del transport del metanol cap al càtode a través de la membrana es pot solucionar en gran mesura emprant membranes de bescanvi protònic més gruixudes i dopades amb Cs⁺ i dissolucions aquoses de metanol de fins a 2 M. Una altra possibilitat és l'ús de catalitzadors diferents al càtode, com el de Mo₂Ru₅S₅ (fase de Chevrel) i el de Fe-porfirina, que no són afectats pel metanol, però que donen millors prestacions que el Pt afectat pel metanol.

Piles de combustible d'àcid fosfòric

La PAFC és una pila de combustible en què l'electròlit és àcid fosfòric a una concentració aproximada del 100 % i que treballa a temperatures d'entre 160 i 220 °C. A temperatura més baixa, l'àcid fosfòric no és prou conductor. A les condicions indicades és bon conductor iònic, més estable i menys volàtil que d'altres àcids comuns com H₂SO₄, HF, HClO₄ i HCl, els quals no són acceptables a temperatures d'uns 200 °C. Hom disposa l'àcid entre els elèctrodes amarrant una matriu porosa de carbur de silici i PTFE que reté l'àcid i dona consistència al conjunt.

Els elèctrodes són els típics de difusió de gas fabricats amb carbó-PTFE, els quals suporten una fina dispersió de Pt, tant a l'ànode com al càtode, que electrocatalitza el procés corresponent. La quantitat de Pt utilitzat és d'aproximadament 0,1 mg cm⁻² a l'ànode, i de 0,5 mg cm⁻² al càtode. Les partícules de Pt són molt petites, de manera que la superfície específica del metall és de més de 5 m² g⁻¹. Com a reactiu anòdic hom emprava normalment l'H₂ que prové del *reforming* del gas natu-

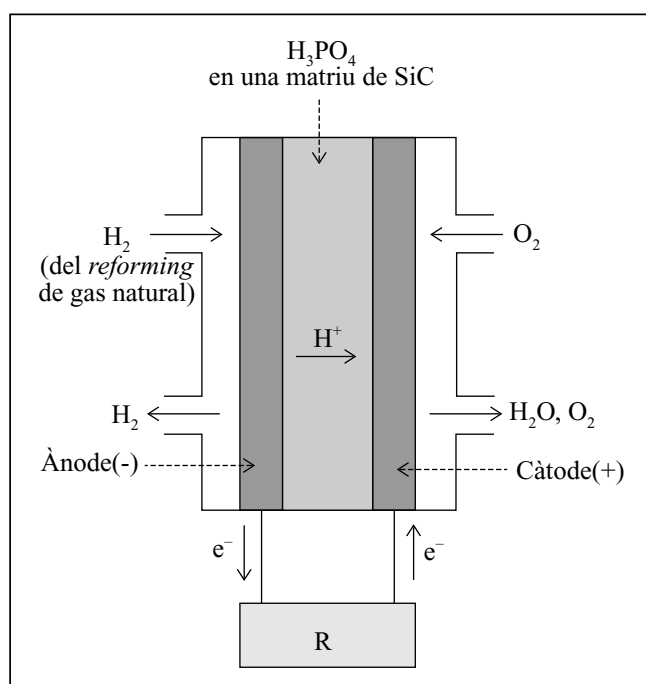


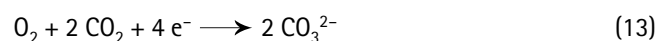
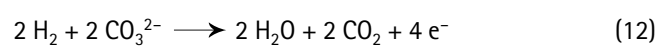
FIGURA 6. Esquema d'una PAFC.

ral. Les reaccions dels elèctrodes són les mateixes que per a la PEFC, és a dir, les reaccions 10 i 11 (vegeu la figura 6). La temperatura afavoreix la cinètica de la reacció de reducció de l'oxigen, que és més lenta en medi àcid que en medi alcalí, i també a aquestes temperatures l'efecte negatiu del CO a l'ànode és menys acusat.

Un problema que presenten és que els carbons són inestables termodinàmicament en medi aquós. Es corroeixen i donen productes gasosos, cosa que implica una pèrdua de material suport dels elèctrodes de difusió de gas i afavoreix l'agregació de les partícules de Pt amb la corresponent pèrdua de superfície específica de l'electrocatalitzador. Aquest procés és lent, però a les temperatures de treball de les PAFC redueix significativament la vida dels elèctrodes. Això no obstant, els tractaments tèrmics adients dels negres de fum (*carbon blacks*), el control de la temperatura i del voltatge de treball de la pila, com també l'addició de N₂ durant els períodes en què la pila no està en funcionament i l'ús d'una concentració d'àcid propera al 100 %, poden allargar la vida dels elèctrodes fins a fer-los comercialment interessants (unes 40.000 hores). Ja s'han comercialitzat (ONSI, ara UTC Fuel Cells) i se'n poden trobar unes dues-centes arreu del món, amb potències de fins a 200 kW. La seva eficiència elèctrica és del 40 %, però en cogeneració pot arribar a una eficiència global del 85 %.

Piles de combustible de carbonat fos

En les MCFC hom empra normalment una combinació de carbonats de metalls alcalins (fonamentalment de Na i Li), que a les temperatures de treball, entre 600 i 700 °C, estan fosos i presenten una bona conductivitat iònica. Una matriu ceràmica porosa de LiAlO₂ serveix per retenir els carbonats líquids i donar consistència a la pila, ja que en aquest cas no es pot emprar la matriu de PTFE i SiC de les PAFC. En aquestes últimes el PTFE dels elèctrodes servia per mantenir la seva integritat i establir una interfície gas/electròlit estable. En les MCFC no hi ha materials comparables al PTFE i per establir una interfície gas/electròlit estable, tant els elèctrodes com la matriu ceràmica han de tenir una porositat controlada. Les tensions superficials fan que la mida dels porus de la matriu hagi d'ésser més petita que la dels elèctrodes. Hom pot emprar un ànode porós de Ni amb un 10 % en pes de Cr (porus de 3-6 µm de diàmetre) i un càtode de NiO amb Li (porus de 7-15 µm de diàmetre), que a aquestes temperatures no necessiten metalls nobles per electrocatalitzar els processos electròdics. Les reaccions netes a l'ànode i al càtode de la pila són respectivament:



mentre que la reacció global torna a ser la reacció 9. Noteu que a l'ànode es produeix CO₂, el qual es pot aprofitar per a les necessitats del càtode, per exemple cremant completament el gas que surt de la purga de l'ànode, amb què s'obté CO₂ i H₂O, i separant l'aigua del CO₂ per condensació. Una altra forma seria introduir un separador de CO₂ sense cremar l'excés d'H₂, de forma que l'eficiència del sistema milloraria en aprofitar l'H₂. L'eficiència elèctrica d'aquestes piles és del 60 %, i arriben a un 85 % d'eficiència global en cogeneració.

Un problema que tenen els càtodes de NiO és que són una mica solubles en el carbonat fos, de manera que els ions Ni²⁺ es difonen en direcció a l'ànode i es redueixen a la matriu ceràmica, amb la conseqüent degradació del càtode i la possibilitat de curtcircuitar els elèctrodes. Per minimitzar aquest procés, s'ha optimitzat la composició del carbonat fos, juntament amb l'addició de carbonats de Ca, Ba o Sr. Hom també

pot fer servir càtodes alternatius com el LiCoO_2 , que té una velocitat de dissolució molt petita.

El fet de treballar a alta temperatura fa necessari utilitzar materials que assegurin l'estanqueïtat, siguin resistents a la degradació i presentin una expansió tèrmica adient. Alguns acers inoxidable amb alt contingut de Cr semblen força interessants. La reducció del cost d'aquests materials és un factor important per al desenvolupament de les MCFC.

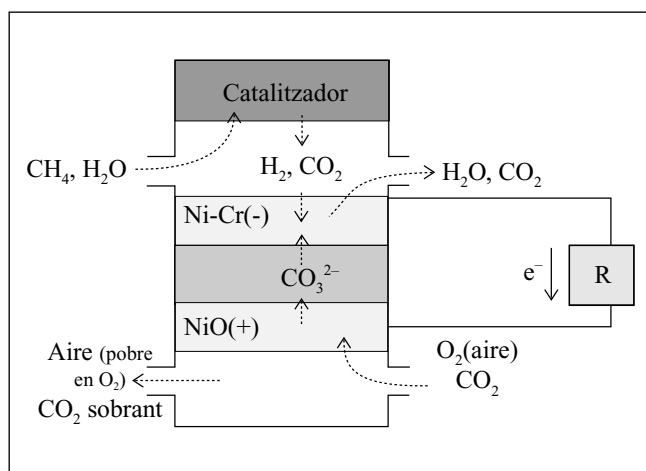
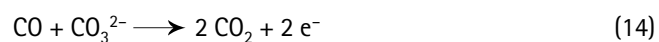


FIGURA 7. Esquema d'una MCFC amb *reforming* intern de gas natural.

Avantatges de les piles d'alta temperatura respecte a les de temperatures menors són que el CO no presenta problemes d'enverinament (hom pot emprar els gasos que provenen del *reforming* d'hidrocarburs sense necessitat d'eliminar el CO), no fa falta metalls nobles com a electrocatalitzadors (són cars), les pèrdues d'eficiència per la polarització de la pila no són importants (car els processos químics i físics a altes temperatures són ràpids) i la calor despesa pot ser emprada en la generació d'energia addicional (per exemple, moure una turbina) i en el *reforming* (normalment del metà). Pel que fa a aquesta última possibilitat, és factible construir una pila de combustible de carbonat fons de *reforming* intern o IRMCFC (*Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell*), de la qual es pot veure un esquema a la figura 7. En aquest cas, hom procedeix a la injecció de metà al compartiment anòdic, lloc on es converteix en H_2 per reacció sobre el catalitzador del *reforming* (procés químic, no pas electroquímic), aprofitant la temperatura de la pila. Això sí, el metà ha d'ésser injectat sense sofre contaminant a fi d'evitar l'enverinament del catalitzador del *reforming*. L'hidrogen produït es consumeix immediata-

ment a l'ànode segons la reacció 12. En aquest cas, també té lloc, però en menor extensió, la reacció anòdica següent:



Al compartiment del gas anòdic també s'hi dona la reacció química de desplaçament:



Piles de combustible d'òxid sòlid

La SOFC empra com a electrolit un òxid sòlid no porós, normalment ZrO_2 estabilitzat per Y_2O_3 , anomenat YSZ (*Yttrium-Stabilized Zirconia*). En aquest òxid, hi ha vacants de ions O^{2-} , ja que tres ions O^{2-} substitueixen quatre ions O^{2-} quan dos ions Zr^{4+} són substituïts per dos ions Y^{3+} . Treballa a temperatures entre 650 i 1.000 °C, en les quals l'òxid és bon conductor iònic (es transporten els ions O^{2-} a través de les vacants de l'òxid). El CeO_2 és un bon candidat per substituir el ZrO_2 com a electrolit, ja que permetria treballar a temperatures menors, amb el conseqüent menor cost de materials.

Típicament, l'ànode és un cermet (compòsit de material metàl·lic i un de ceràmic) de Co-ZrO_2 o de Ni-ZrO_2 , mentre que el càtode és un compòsit de LaMnO_3 dopat amb Sr (LSM) i YSZ per tal d'augmentar la superfície de contacte entre el càtode i l'electrolit, cosa que fa augmentar l'àrea activa i afavorir la difusió de l' O_2 . Malgrat que l'electrolit sigui sòlid, els elèctrodes han d'ésser porosos, ja que només així s'obtenen prestacions adients.

Com les MCFC, no necessiten electrocatalitzadors cars perquè es produeix la reacció a una velocitat suficient i també es pot emprar la calor alliberada en el *reforming* i d'altres processos com per exemple el de fer moure una turbina per a la producció d'energia elèctrica suplementària. La seva eficiència elèctrica és d'un 60 % i la seva eficiència global pot arribar a un 85 % en cogeneració. La seva tolerància a les impureses fa que sigui una pila especialment atractiva en combinació amb les plantes de gasificació del carbó (hom pot emprar la calor alliberada durant el procés). Tenen els avantatges respecte a les MCFC que no s'ha de reciclar el CO_2 , cosa que permet simplificar el sistema, i que proporcionen corrents molt més alts. A més, l'òxid és normalment molt estable i no presenta els

problemes que es poden trobar amb els electròlits líquids: no s'ha de forçar a mantenir estable una zona de contacte de tres fases, els porus dels elèctrodes no s'inunden i no hi ha pèrdues d'electròlit.

D'altra part, les elevades temperatures fan que s'hagi de construir la pila amb materials metàl·lics i ceràmics especials que les suportin i que tinguin coeficients de dilatació adients per evitar tensions estructurals. Les connexions elèctriques es poden fer amb aliatges de base Cr o La-Ca-Y i l'estanqueïtat s'aconsegueix amb vidre Pyrex. El desenvolupament d'electròlits més conductors a menors temperatures i amb càtodes més eficients permetria emprar acers inoxidable ferrítics en la seva fabricació, de manera que aquesta fos més competitiva econòmicament. S'estan fent esforços en aquest sentit.

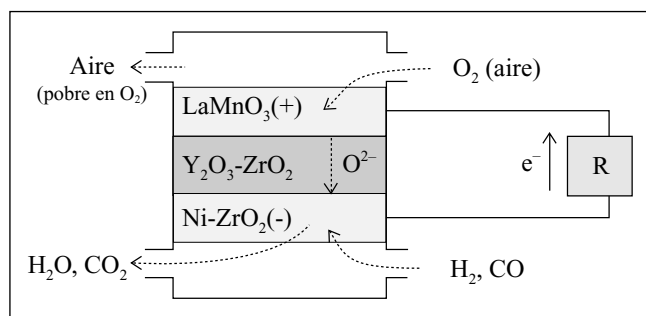
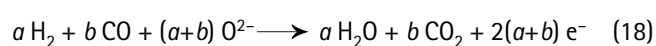


FIGURA 8. Esquema d'una SOFC funcionant amb gas de síntesi (procedent d'un procés de *reforming*) com a combustible.

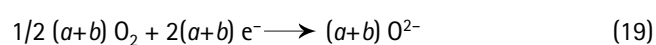
Hom pot observar un esquema del procés de la pila treballant amb un combustible procedent d'un *reforming* (mescla d' H_2 i CO) a la figura 8. Les reaccions de l'ànode són:



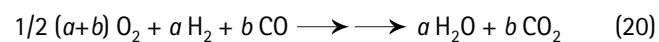
Segons les proporcions d' H_2 i de CO, hom pot escriure la reacció combinada:



La reacció catòdica es pot escriure:



mentre que la reacció global serà:



El mecanisme d'aquests processos no és ben conegut, de manera que el seu estudi i l'aplicació de models adients poden ésser útils per a un possible desenvolupament d'elèctrodes millors en el futur.

Aplicacions de les piles de combustible

La descripció de les piles de combustible feta fins ara només ha considerat la pila elemental, és a dir, aquella constituïda per un ànode i un càtode. La seva força electromotriu és aproximadament d'1 V i proporciona un corrent i una potència limitats. Evidentment, com a les piles primàries i als acumuladors comercials, les piles elementals s'agrupen per poder constituir bateries o mòduls i distribuir-los d'acord amb les necessitats. A aquesta propietat multiplicadora de les prestacions, se n'hi han d'afegir d'altres, no menys importants, com són la seva eficiència, la seva nul·la o petita emissió de contaminants i la seva fiabilitat. Aquestes propietats predisposen un ampli ventall d'aplicacions: des de fer funcionar instruments portàtils fins a la construcció de grans instal·lacions estacionàries.

Si donem una ullada a la pàgina web de Fuel Cells 2000 veurem un seguit de fotografies de grans instal·lacions estacionàries, prototips de vehicles que funcionen amb piles de combustible, piles de combustible portàtils per a diferents aplicacions i aparells portàtils als quals se n'hi ha adaptat. Hi ha plantes estacionàries d'1-10 i 250 kW i 2 MW per a aplicacions residencials i industrials, piles de combustible per a propulsió d'autobusos, cotxes i motocicletes, i també piles de combustible per a computadors, càmeres de vídeo professional i telèfons mòbils, i d'altres amb finalitat educativa.

Les piles de combustible d'alta i baixa temperatura poden en principi ésser emprades com a sistemes estacionaris de producció d'energia elèctrica. Encara que la seva posada en marxa és més lenta, les MCFC i les SOFC tenen els avantatges que les altes temperatures de treball permeten de generar energia elèctrica addicional a partir de la calor despresada, cosa que augmenta el seu alt rendiment, i que poden treballar directament amb combustibles que ja es fan servir, sense necessitat d'un *reforming* extern. Per això aquestes són preferibles quan

hom necessita plantes de més de 250 kW. D'altra part, les PEMFC i les PAFC són suficients per a les aplicacions domèstiques, però per a aquestes també es pot fer servir una SOFC. Molts dels prototips residencials presentats extreuen l'H₂ del propà o del gas natural. En qualsevol cas, la calor generada per la pila pot ésser emprada en l'escalfament de l'aigua i la calefacció. Atesa la seva eficiència i la seva baixa o nul·la emissió, les grans piles de combustible han entrat ja al mercat com a font primària o bé com a addicions als sistemes convencionals de generació d'energia. Més de dues-centes PAFC han estat instal·lades arreu del món en hospitals, hotels, edificis amb oficines, escoles i d'altres. Aquestes plantes es troben situades a prop del punt de consum elèctric, de manera que no hi ha pèrdues significatives de potència a les línies de transmissió. Hi ha plantes de tractament d'aigües que entren el metà que produeixen per obtenir energia elèctrica a partir d'una pila de combustible.

Una altra aplicació és el seu ús en vehicles, per a la propulsió o bé com a font d'energia suplementària. En aquest cas, són preferibles les piles de temperatura baixa, ja que es posen en funcionament de forma més ràpida i la seva velocitat de resposta és superior a les d'alta temperatura. La primera aplicació pràctica de l'AFC va ésser a la nau espacial *Apollo*. L'aplicació d'aquest tipus de piles en missions espacials ha continuat i sembla que continuarà, atesa a la seva fiabilitat i el seu bon funcionament, encara que també es va introduint la PEMFC. Un mercat molt important és el de la propulsió de vehicles i per això es treballa a tot el món en aquest camp. Les piles de combustible tenen l'avantatge sobre els acumuladors dels cotxes de tracció elèctrica que el temps de recàrrega és molt ràpid (només el temps d'omplir les botelles de gas o el dipòsit de metanol, mentre que el temps de recàrrega dels acumuladors és molt més gran). Hom pot emprar les AFC d'H₂ i electròlit circulant en autobusos i altres vehicles centralitzats que tinguin a l'abast una estació on recarregar els seus dipòsits amb el combustible (ZeVco Europa). Això no obstant, les més desenvolupades són les PEMFC (Ballard Power Systems n'és una companyia capdavantera), les quals han d'ésser alimentades amb hidrogen pur o bé amb hidrogen procedent del *reforming* del metanol. El metanol ja és un líquid, però l'hidrogen s'hauria d'emmagatzemar en forma líquida per tal de tenir una densitat d'energia gran (molta energia química en poc volum) o bé en forma d'hidrur en un aliatge que el contingui. En canvi, el *reforming* del metanol amb l'obtenció d'H₂ lliure de CO és un procés que fa disminuir la velocitat de resposta de la pila. De

moment hi ha molts prototips. Per exemple, n'hi ha que treballen amb l'H₂ emmagatzemat en borohidrur de sodi (DaimlerChrysler) o amb un aliatge d'oclosió (Honda). N'hi ha que usen H₂ comprimit (Peugeot/Citroen, Daihatsu) o H₂ líquid (Renault). Hi ha prototips que treballen amb l'H₂ produït per *reforming* de metanol (Chrysler, Nissan) o de gas natural (Suzuki). S'està treballant també en l'obtenció d'H₂ per *reforming* de la gasolina (General Motors, Renault/Nissan, Toyota) i en l'aplicació de DMFC (Nissan, Suzuki). Tanmateix els fabricants especulen que els vehicles propulsats per piles de combustible no es comercialitzaran fins al 2004. Hi ha, però, algunes unitats d'autobusos de prova funcionant en algunes grans ciutats, com Chicago. A Barcelona també n'hi haurà aviat.

Per a les aplicacions portàtils, com per exemple telèfons mòbils (podrem parlar pel telèfon mòbil durant un mes sense recàrrega), càmeres de vídeo, alarmes antirobatori, etc., hom pot comptar amb petites piles de combustible dels tipus PEMFC i DMFC. Les primeres funcionen amb l'H₂ pur que es pot aconseguir de l'hidrogen emmagatzemat en hidrurs metàl·lics o d'altra forma, mentre que les últimes, més desenvolupades, són operatives afegint una mica de metanol al dipòsit de la pila. Tot això s'estendrà aviat.

Als anys 1980 es pot dir que pràcticament només els centres universitaris estudiaven les piles de combustible. Posteriorment, cada cop han estat i són més les companyies que s'hi dediquen amb el repte de millorar i optimitzar els catalitzadors, les membranes, les connexions elèctriques, el tractament dels combustibles i altres gasos, etc., per tal de reduir-ne el cost. Hom pot dir que les piles de combustible faran una contribució valuosa a la generació d'energia de forma ecològicament acceptable.

Bibliografia

- KORDESH, K.; SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*. VCH, Weinheim, 1996, p. 27-42.
- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. «Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications». *Chemphyschem*, 1 (2000), p. 162-193.
- WILKINSON, D. P. «Fuel cells. An Electrochemical solution to Global Climate Change in the 21st Century». *Interface*, 10 (2001), p. 22-25.
- Fuel Cells 2000: <http://www.fuelcells.org/>

Autor

Nascut a Mataró l'any 1956, P. L. Cabot es doctorà per la UB l'any 1984, amb una tesi sobre anoditzats d'alumini. Des de l'any 1987 és professor titular del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona, on actualment és també professor empenedor del Laboratori de Ciència i Tecnologia Electroquímica de Materials (LCTEM), que és membre de la Xarxa d'Innovació Tecnològica (XIT) del CIDEM de la Generalitat de Catalunya. En el laboratori està desenvolupant diferents activitats de recerca: corrosió i protecció electroquímica de metalls i aliatges d'interès tecnològic, electropolimers

conductors, electroquímica ambiental i piles de combustible. Pel que fa a les dues primeres activitats, ha col·laborat amb diversos investigadors d'universitats, especialment de l'Estat espanyol, del Brasil i d'Itàlia, però també d'Anglaterra i dels EUA. Quant a les dues últimes, i finançades des del 1994 per Carbuos Metàlicos –companyia absorbida per Air Products and Chemicals–, destaca la recerca i desenvolupament de nous mètodes de destrucció i conversió de clorofluorocarbur (CFC), la d'una pila de combustible alcalina de generació de peròxid d'hidrogen i la d'una pila de combustible d'hidrogen a partir de l'hidrogen residual de determinats processos industrials.