

**SOCIETAT CATALANA
DE FÍSICA
I SOCIETAT CATALANA
DE QUÍMICA**

FONTS ALTERNATIVES

D'ENERGIA

**LES PILES DE COMBUSTIBLE,
A CÀRREC DE
PERE LLUÍS CABOT,
DE LA UNIVERSITAT
DE BARCELONA**

Des que ha pogut, l'home ha emprat l'energia per a la producció, el transport, el condicionament de les llars... Gran part de l'energia que consumim ve de la combustió de productes fòssils. Fa algunes dècades, ja es deia que les reserves naturals de petroli anirien disminuint de manera progressiva fins a exhaurir-se. Fins i tot es posava una data propera, tan propera com inquietant. Malgrat que sembla que aquesta data encara sigui llunyana, sí que és cert que en un futur indeterminat les reserves aniran disminuint fins a fer-se insuficients per a la demanda del moment. El temps passa ràpid i la humanitat ja comença a preparar el terreny per a les energies alternatives. D'altra banda, hem de tenir present que en la combustió del material fòssil s'emet diòxid de carboni i productes contaminants. El diòxid de carboni és un gas que produeix l'efecte d'hivernacle, al qual s'adjudica l'escalfament progressiu del planeta durant els darrers cinquanta anys. Cremar els combustibles fòssils té, per tant, una gran incidència en el medi.

En un futur no gaire llunyà, les fonts d'energia seran probablement molt diversificades i cadascuna tindrà aplicacions força específiques. Una classe de fonts d'energia alternatives són les piles de combustible, les quals s'alimenten de gas oxigen i una altra substància, com pot ser l'hidrogen o el metanol, que s'hi oxida sense produir flama. És a dir, el combustible es crema sense produir les grans temperatures que trobem en el foc, fins i tot es crema a temperatura ambient. A vegades es diu que hi té lloc una combustió freda. Les piles de combustible tenen un rendiment energètic gran, són silencioses, es poden construir de moltes mides diferents i permeten reduir o eliminar l'emissió de diòxid de carboni a l'atmosfera. Aquelles que empren hidrogen com a combustible no emeten diòxid de carboni ni contaminants, ja que el seu producte de combustió és aigua només. Juntament amb les bateries elèctriques, les piles de combustible són els únics sis-

temes que poden reunir la condició d'emissió nul·la en els vehicles. En aquesta conferència es presenten els tipus de piles de combustible i s'expliquen com aquests sistemes poden produir energia en una combustió sense foc ni contaminants.

1. INTRODUCCIÓ

L'expressió *el foc i el medi* suscita, d'entrada, el compendi de coneixements i discussió que es pot fer al voltant de la interacció que hi ha entre els dos conceptes que inclou. Per això pot semblar una mica estrany que dins d'aquest compendi s'incloguin les piles de combustible. Sobretot perquè quan parlem de piles ens ve al cap de manera espontània, per associació d'idees, que es tracta d'una col·lecció d'objectes cilíndrics, plans o en forma de caixa, que tenen energia emmagatzemada i que podem fer servir per fer funcionar la ràdio, les joguines o arrancar el nostre vehicle. En primera instància, si no és que a causa d'una guspira, una pila o una bateria hi ha un incendi, no hi veiem foc enlloc.

També crida l'atenció que, darrere del terme *pila*, hi afegim l'expressió *de combustible*. El terme *pila de combustible* ve de l'anglès *fuel cell*, terme utilitzat per primer cop per Humphry Davy el 1802 (però que llavors no es referia al que actualment entenem per *pila de combustible*) i establert per Mond i Langer el 1889. William Robert Grove és considerat generalment el descobridor de la pila de combustible perquè va dedicar molts anys de la seva vida a desenvolupar-ne una, que la designava per *gaseous voltaic battery*; és a dir, *pila voltaica de gas*. No obstant això, la història diu que el gener de 1839, un mes abans que Grove publicés el seu treball, va aparèixer una carta en una revista en què el científic suís Schöenbein ja explicava correctament l'*efecte de la pila de*

combustible. El 1845 Grove va descriure un generador d'electricitat de pila de combustible complet i per això més aviat se l'ha de considerar l'inventor de la pila de combustible tècnica.

Combustible ja té a veure amb el foc, atès que justament l'hidrogen (el combustible) es pot cremar en atmosfera d'oxigen (comburent) produint una flama. També ho poden fer el metanol, l'etanol, els hidrocarburs com el metà, el propà, el butà i un llarg etcètera. A la combustió es produeix diòxid de carboni i aigua. Doncs bé, a una pila de combustible es generen els mateixos productes a partir dels mateixos reactius, però sense flama. I, en general, a temperatures molt més baixes.

D'altra banda, en la combustió obtenim calor, que podem fer servir per escalfar l'aigua sanitària. En el motor d'explosió aprofitem l'expansió dels gasos per fer moure els pistons i també el vehicle. La pila de combustible produeix energia elèctrica en un procés que es podria dir de *combustió freda* (terme proposat per Justí l'any 1962) o, més ben dit, *combustió electroquímica*, sense foc. Veurem ràpidament que això té conseqüències per al medi.

Els productes emesos a les combustions, que responen a una demanda energètica de la societat industrialitzada, condueixen a un augment de la concentració de gasos amb efecte d'hivernacle i/o contaminants a l'atmosfera del planeta. El CO₂ presenta efecte d'hivernacle i és un dels gasos als quals s'atribueix l'escalfament progressiu del planeta i el canvi climàtic. La concentració d'aquests gasos a l'atmosfera ha anat augmentant de manera contínua des de començaments de l'era industrial (cap a la fi del segle XVIII). Seguim en la mateixa tendència perquè encara hi ha reserves de petroli, gas natural i carbó. Països amb reserves de combustible sens dubte l'empraran per al seu desenvolupament. Malgrat que hi hagi encara algú que discuteixi si hi ha cap efecte humà sobre el clima, el cert és que darrerament hi ha

una presa de consciència de la necessitat que els països més desenvolupats reduïxin les seves emissions. Es calcula que els vehicles amb motor d'explosió són responsables de més del 25 % de l'emissió global de gasos amb efecte d'hivernacle. Els vehicles elèctrics amb acumuladors o pila de combustible poden satisfer la condició d'emissió nul·la, de manera que una de les accions positives seria imposar la fabricació d'un percentatge progressiu d'aquests tipus de vehicles.

Cal considerar també que les reserves de combustibles fòssils no són infinites i que ens podem trobar relativament aviat amb una demanda que no podrem satisfer. Aquest fet, i la responsabilitat que tenim de respectar el medi, fan necessària la cerca de fonts d'energia alternatives i netes.

Les piles de combustible poden tenir un paper destacat en un futur immediat a causa del seu baix impacte ambiental en la producció d'energia, del seu rendiment i de la seva versatilitat. El seu rendiment duplica fàcilment el de les màquines tèrmiques (que funcionen amb cicles de calor), i passen d'un 20 % a un 40-45 %. Per això, un vehicle que funciona amb una pila de combustible només emet la meitat dels gasos que un altre de les mateixes característiques que funciona amb un motor d'explosió i el mateix combustible que la pila, la qual cosa també suposaria d'entrada una reducció a la meitat de l'emissió de CO₂ (l'emissió d'altres gasos com el CO, òxids de nitrogen i compostos orgànics volàtils podria aproximar-se a zero). Si el combustible és H₂, l'emissió de CO₂ i contaminants és nul·la, ja que el producte final és aigua. Les piles de combustible són versàtils perquè, a més de poder usar combustibles diferents, es poden agrupar en mòduls d'acord amb les necessitats energètiques. Així, són aplicables en dispositius de petites dimensions, un mòbil per exemple, o fins a bateries estacionàries per a abastar les necessitats d'hotels o hospitals (i no fan falta torres de transmissió del corrent elèctric). Tenen altres propietats avantatjo-

ses. Produeixen calor mentre subministren corrent, de manera que podem obtenir aigua calenta i generar electricitat suplementària amb una turbina. En no tenir pràcticament parts mòbils, no pateixen trencaments i funcionen de manera silenciosa. No produeixen cendres ni consumeixen aigua, sinó que produeixen aigua de millor qualitat que la formada en cremar els combustibles fòssils.

Algunes piles de combustible ja s'han comercialitzat. No obstant això, la introducció de noves aplicacions, com per exemple a l'automòbil, i la seva expansió al mercat depenen del cost i de les polítiques d'actuació que s'adoptin als diferents països (contaminació, desenvolupament d'infraestructures...). El platí, catalitzador a la majoria de les piles de combustible, encara que només n'hi calgui molt poc i sigui recuperable, és car i escàs. Hi ha més procediments de generació d'energia neta que, sens dubte, es continuaran aplicant i potser n'apareixeran d'altres. Extrapolant l'evolució de les tendències energètiques d'aquests darrers anys, és probable que convivin en un futur diferents formes de producció d'energia respectuoses amb el medi, entre les quals tinguem les piles de combustible com un instrument apreciat.

2. PILES DE COMBUSTIBLE. CONCEPTE I CLASSIFICACIÓ

Una pila de combustible és una pila galvànica o voltaica en què la reacció de l'ànode (pol negatiu) és l'oxidació d'un combustible, per exemple H_2 (reactiu anòdic), i la del càtode (pol positiu), la reducció d'un oxidant, generalment O_2 (reactiu catòdic). Produeix corrent de manera continuada en circuit tancat a través d'una resistència externa mentre hi ha aportació externa dels reactius i eliminació dels productes.

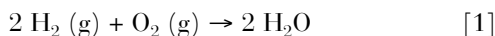
La pila de combustible converteix directament l'energia química dels reactius en energia elèctrica i no deixa de

donar-ne llevat que s'interrompi el subministrament de reactius o bé que el sistema falli. Noteu que la tecnologia convencional de produir electricitat a partir de combustibles és indirecta, és a dir, primer es transforma l'energia química dels reactius en calor (energia tèrmica); després, en energia mecànica i finalment, en energia elèctrica.

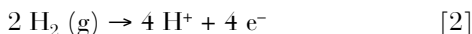
La diferència de les piles de combustible respecte a les convencionals rau en la manera en què se subministren els reactius i en la naturalesa d'aquests. A les piles primàries, per exemple les piles alcalines normals del mercat, els reactius s'inclouen al seu interior i per això es troben en una quantitat limitada. Aquestes deixen de funcionar quan els reactius s'acaben o queden en una forma que ja no és útil per a produir energia (es diu que estan «gastades» i ja no es poden fer servir més). També succeeix el mateix amb les piles secundàries (o acumuladors, per exemple la bateria dels cotxes), però en aquestes últimes es poden regenerar els reactius fent-li circular un corrent elèctric de sentit contrari al que tenia lloc espontàniament a la pila (el qual fa invertir la reacció espontània de la pila). D'altra banda, les piles primàries i secundàries utilitzen reactius en fase condensada (sòlida o líquida de molta viscositat), mentre que a les piles de combustible els reactius solen ser gasosos (el combustible moltes vegades és H_2 i l'oxidant gairebé sempre és O_2).

Un exemple que ens ajudarà a discutir el principi de funcionament de les piles de combustible és la pila de Grove. A la figura 1 podem veure la cel·la elemental, construïda amb un ànode i un càtode. Els elèctrodes són de platí i estan submergits en una dissolució d'àcid sulfúric. *L'efecte de la pila de combustible*, és a dir, la producció d'electricitat en la reacció electroquímica de gasos, es va descobrir gràcies a tres contribucions científiques importants anteriors: el descobriment de l'hidrogen (descriu per T. Paracels al segle XVI com un gas lleuger format en dissoldre metalls en àcids, del qual

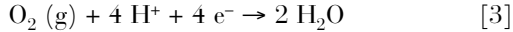
H. Cavendish va identificar la naturalesa el 1766), la invenció de la pila galvànica per Volta el 1800 (Nicholson i Carlisle van fer poc després l'electròlisi de l'aigua) i el descobriment de la catàlisi (J. W. Doebereiner va detectar la combustió espontània del H_2 en contacte amb Pt en pols a temperatura ambient, que dóna aigua, el 1823). Grove i Schönbein ja sabien que la reacció de la pila de combustible era la inversa de l'electròlisi de l'aigua, és a dir:



Hi ha diferents aspectes interessants que caldria comentar respecte a aquesta pila. En primer lloc, que té analogies amb una pila primària com és la coneguda pila Daniell, en què el Zn metàl·lic s'oxida a Zn^{2+} a l'ànode i el Cu^{2+} es redueix a Cu metàl·lic al càtode. En aquest cas, els electrons deixats pel catió Zn^{2+} , que abandona la xarxa cristal·lina del metall, van cap al càtode a través del circuit extern (que equival a una resistència que curtcircuita els terminals metàl·lics del Zn i del Cu) i allí es transfereixen al catió Cu^{2+} en dissolució, el qual es diposita com a Cu metàl·lic (sobre el càtode del mateix metall). Com a incís, podem dir que el mateix Grove havia construït una pila primària similar a la pila Daniell abans de fer la seva pila de combustible i que el mèrit d'aquesta última és el de fer reaccionar gasos. Ara sabem que a l'ànode de la pila de combustible de Grove l'hidrogen gas es transforma en protons:



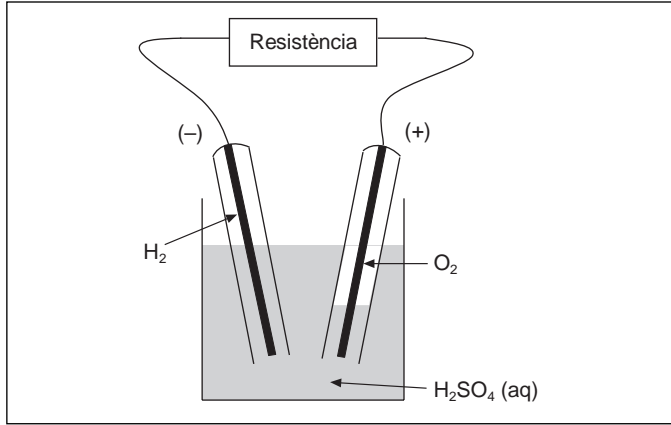
Els electrons alliberats circulen cap al càtode a través del circuit extern i allí redueixen l'oxigen a aigua, prenent protons a la dissolució d'àcid sulfúric:



Noteu que la suma de les reaccions [2] i [3] donen la reacció [1] i que, a diferència del que succeeix a la combustió de l'hidrogen per l'oxigen de l'aire, a la pila de combustible el H_2 i el O_2 no estan en contacte. La reacció associada a la pila té lloc perquè hi ha un transport d'electrons a través del circuit extern, a causa d'una diferència de potencial elèctric entre els terminals. L'aigua produïda s'acumula a la dissolució d'àcid sulfúric, que mulla els elèctrodes. Evidentment, quan circula el corrent a través del circuit extern, a la dissolució d'àcid sulfúric es produeix també un transport de càrrega: els protons (cations) es transporten cap al càtode i els ions sulfat (anions), cap a l'ànode. Els ions sulfat no reaccionen a l'ànode, sinó que neutralitzen la càrrega produïda pels protons que s'hi generen.

Si donem un cop d'ull als elèctrodes de platí de la pila de Grove, veurem que es tracta d'elèctrodes de formes similars a les dels elèctrodes emprats en altres tipus de piles, per exemple la pila Daniell; és a dir, elèctrodes en forma de làmina o barra. L'àrea activa és, en principi, tota la superfície exposada a la dissolució, ja que hi té lloc la reacció electroquímica. Així, un elèctrode de zinc a la pila Daniell es dissol gairebé d'una manera uniforme en tots els punts exposats. L'elèctrode de platí és inert, subministra o accepta els electrons de les reaccions com un conductor electrònic, transporta càrrega, però no canvia el seu estat d'oxidació. No obstant això, la funció de permetre les reaccions electroquímiques com la conversió del H_2 en H^+ i del O_2 en H_2O la pot fer en principi a tota la seva superfície. Encara podem dir més del platí. Aquest metall catalitza el procés d'oxidació de l'hidrogen i el de reducció de l'oxigen (també els processos inversos) i és el millor catalitzador per a aquestes reaccions. Veurem que moltes piles de combustible treballen a temperatures

molt més baixes que les reaccions químiques heterogènies catalitzades i per això l'ús del catalitzador a les piles de combustible és molt important.



290

FIGURA 1. Cel·la elemental de la pila de combustible de Grove en circuit tancat mitjançant una resistència externa.

Així doncs, les reaccions [2] i [3] tenen lloc a la superfície del platí submergit a la dissolució d'àcid sulfúric, la qual cosa vol dir que els gasos H₂ i O₂ s'han de dissoldre primer a la dissolució i després transportar-se fins a la superfície del metall, on reaccionaran. Cal tenir en compte que els gasos H₂ i O₂ són molt poc solubles en aigua i, per tant, la reacció tindrà lloc principalment als punts que hi tinguin més fàcil accés. En conseqüència, podem pensar a bombollejar el gas a través de la dissolució. Així saturarem fàcilment la dissolució amb el gas i, al mateix temps, la convecció produïda permetrà que els gasos dissolts arribin més fàcilment a la superfície del metall. El resultat d'això és que la pila subministra més corrent. Una altra manera de fer que la pila subministri més corrent és augmentar l'àrea dels elèctrodes. Així hi haurà més punts on podrà tenir lloc la reacció. L'efecte de

l'àrea activa exposada a la dissolució ja va ser intuïda per Grove, el qual va provar l'ús d'elèctrodes recoberts de negre de platí (platí en pols dipositat sobre una làmina d'aquest metall). Encara que va trobar una millora en el corrent produït, aquesta no va ser gaire significativa, a causa de la poca solubilitat dels gasos i el seu transport lent en dissolució. Falta donar un salt tecnològic molt important gràcies al qual té sentit parlar ara de les aplicacions pràctiques de les piles de combustible (la primera va ser com a generador de corrent a l'interior de les naus espacials de les missions *Apollo* el 1966). Aquest és el de la construcció dels elèctrodes de difusió de gas (*gas diffusion electrodes*, GDE).

Els elèctrodes de difusió de gas són elèctrodes porosos, hidrofòbics o hidrofílics, o també amb regions de diferent grau d'hidrofobicitat, que proporcionen una àrea activa molt gran amb el mínim impediment per a l'arribada dels reactius a la zona de reacció i l'eliminació dels productes d'aquesta. D'entrada, un elèctrode porós té una àrea interna molt més gran que la seva secció. Addicionalment, quan l'electròlit és un líquid, part dels porus de les cavitats internes estan plens de dissolució. Si l'elèctrode és hidrofílic, per exemple un elèctrode de metall sinteritzat com el níquel amb partícules de platí (preparat mitjançant escalfament i pressió del metall en forma de pols), el líquid penetra en els porus per capil·laritat i forma capes primes sobre el sòlid, com es mostra a la figura 2a. En aquesta figura es pot veure el que es coneix per *regió de tres fases*: una zona de contacte entre el gas, la dissolució i el sòlid. Un símil macroscòpic el trobarem a la platja, on l'aire, el mar i la sorra es troben en contacte al mateix temps. Un cop ha entrat a la interfase dissolució/gas, el gas es transporta ràpidament cap a la superfície del catalitzador, atès que la distància que separa aquesta interfase de la interfase catalitzador/dissolució és molt petita i els gasos dissolts no han de transportar-se distàncies tan grans com a una pila

de Grove. Els elèctrodes de difusió de gas són normalment discos plans, alimentats amb el gas per un costat i amb l'electròlit per l'altre. Com que a l'elèctrode hidrofílic el líquid es pot moure per capil·laritat a través dels porus, s'ha de donar al gas una pressió suficient per tal de controlar la penetració i fer que la zona de tres fases sigui estable. Una alternativa a fi d'evitar les pressions altes és fer un aglomerat de pols de carbó i partícules de catalitzador, cohesionat amb un material plàstic com el PTFE (politetrafluoroetilè). A causa d'aquest material, l'elèctrode és hidrofòbic i repel·leix l'entrada del líquid (figura 2b). Es poden obtenir regions de tres fases amb una àrea molt gran a partir de pólvores metàl·liques de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ d'àrea específica o bé de carbó en pols de $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. Els elèctrodes es construeixen d'acord amb la pila de combustible. En general, tenen diverses capes i només la que està en contacte amb l'electròlit té l'electrocatalitzador, normalment platí i en forma de partícules molt petites i disperses. Així, no s'empra més del que cal i es re-

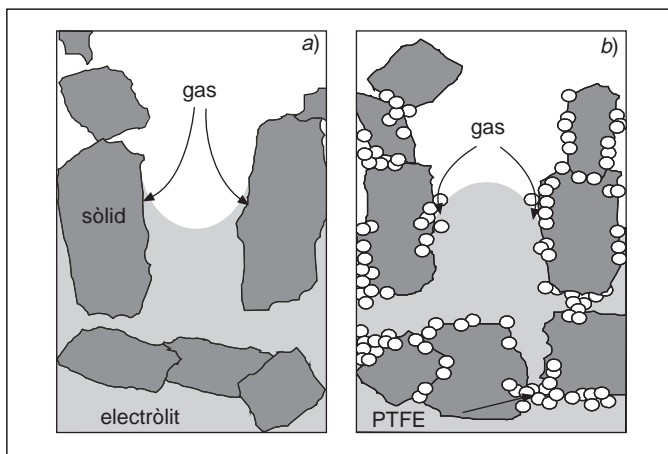


FIGURA 2. Regions de tres fases sòlid-líquid-gas en (a) un elèctrode hidrofílic i (b) en un d'hidrofòbic.

dueix el cost. D'aquesta manera, mentre que els elèctrodes plans de platí poden proporcionar densitats de corrent de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (corrents de μA per cada cm^2 de superfície), els elèctrodes de difusió de gas poden donar A/cm^2 (aquest cm^2 es refereix a la secció de l'elèctrode, no a l'àrea interna).

Atenent els reactius i la forma com es manipulen, les piles de combustible es poden classificar en directes, indirectes i regeneratives. A les primeres, el combustible s'introdueix directament a l'ànode, on s'oxida. A les piles indirectes s'obté el combustible, H_2 , a partir d'una substància orgànica (hidrocarburs, alcohols, etc.), que es transforma per *reforming* (reformació) (pila de combustible de *reforming*) o bé bioquímicament (pila de combustible bioquímica). En aquesta última, la biomassa es transforma en H_2 per l'acció d'un enzim en dissolució (o de bacteris que contenen l'enzim). A les piles regeneratives, es regenera el combustible a partir dels seus productes d'oxidació, emprant energia tèrmica, elèctrica, fotoquímica i/o radioquímica. La taula 1 mostra aquesta classificació i es donen exemples de piles de combustible directes en funció dels reactius i de la temperatura de treball. Aquestes piles reben el nom de *reactius*.

No obstant això, hem de tenir en compte que a la literatura s'han donat altres maneres de classificar les piles de combustible, per exemple atenent la pressió de treball, o bé

TAULA 1. *Classificació de les piles de combustible atenent els reactius i com es manipulen*

Directes			Indirectes	Regeneratives
Temperatura baixa (fins a 100°C aprox.)	Temperatura intermèdia (100 - 500°C aprox.)	Temperatura alta (500 - 1.000°C aprox.)		
$\text{H}_2 - \text{O}_2$	$\text{H}_2 - \text{O}_2$	$\text{H}_2 - \text{O}_2$	de <i>reforming</i>	tèrmiques
Comp. orgànics - O_2	Comp. orgànics - O_2	$\text{CO} - \text{O}_2$	bioquímiques	elèctriques
Comp. nitrogenats - O_2	$\text{NH}_3 - \text{O}_2$			fotoquímiques
H_2 - halogen				radioquímiques
Metall - O_2				

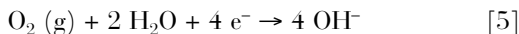
els combustibles i/o oxidants que usen (gasos com H_2 , NH_3 , aire i O_2 ; líquids com alcohols, hidrazina i hidrocarburs, o sòlids com el carbó, els hidrurs i els metalls). Una classificació pràctica és pel tipus d'electròlit. En aquest cas, podem distingir la pila de combustible alcalina o AFC (*alkaline fuel cell*), la d'electròlit polimèric o PEFC (*polymer electrolyte fuel cell*) o la SPEFC (*solid-polymer-electrolyte fuel cell*), la d'àcid fosfòric o PAFC (*phosphoric acid fuel cell*), la de carbonat fos o MCFC (*molten carbonate fuel cell*) i la d'òxid sòlid o SOFC (*solid oxide fuel cell*). Aquesta classificació és la que s'exposa a la taula 2, on consten les seves temperatures de treball, rendiments, l'electròlit i els elèctrodes emprats i les seves aplicacions principals.

3. PILES DE COMBUSTIBLE ALCALINES

Les AFC estan constituïdes per dos GDE, paral·lels i separats per un electròlit alcalí (figura 3), normalment una dissolució de KOH del 35% en pes per a treballar a temperatures de 60-90°C (taula 2). Cada GDE s'alimenta per H_2 o O_2 pur i se sol fer servir un col·lector de níquel per establir un bon contacte elèctric. Els gasos no es mesclen i s'injecten des de costats oposats a l'electròlit. El H_2 de l'ànode es dissol en l'electròlit a prop de la regió de tres fases i reacciona segons el procés:



mentre que el O_2 ho fa a prop de la regió de tres fases del càtode:



TAULA 2. *Classificació de les piles de combustible atinent l'electròlit*

	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electròlit	35-50% KOH	Membrana polimèrica	H ₃ PO ₄ concentrat	Carbonats fosos (Li ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃)	ZrO ₂ estabilitzat amb Y ₂ O ₃ (YSZ)
Temperatures de treball	60-90°C	50-110°C	160-220°C	620-660°C	650-1.000°C
Electrodes	Metall o Pt sobre carbó	Pt sobre carbó	Pt sobre carbó	(-) Ni-Cr (+) NiO	(-) Ni/YSZ (+) La _{1-x} Sr _x MnO ₃ /YSZ
Combustible	H ₂	H ₂ (també de reforming) o CH ₃ OH	H ₂ de reforming	Mescles H ₂ +CO (de reforming)	Mescles H ₂ + CO (de reforming)
Oxidant	O ₂ o aire	O ₂ o aire	O ₂ o aire	CO ₂ + O ₂ o CO ₂ + aire	O ₂ o aire
Rendiments globals	50-60%	40-60%	55%	60-65%	55-65%
Aplicacions	Sistemes de tracció i aplicacions espacials	Sistemes de tracció i aplicacions portàtils i espacials	Plantes disperses (50-500 kW, 1 MW, 5 MW, 11 MW)	Generadors d'alta potència	Generadors d'alta potència

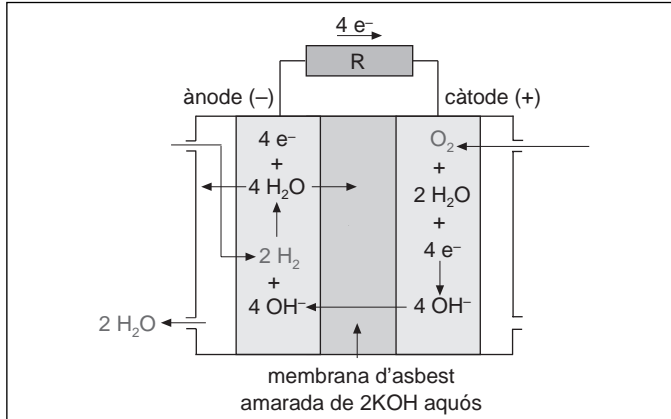


FIGURA 3. Esquema de la pila de combustible alcalina amb electròlit estàtic.

296

La suma d'aquestes dues dóna la reacció [1] indicada anteriorment. El voltatge en circuit obert d'aquesta pila és aproximadament d'1 V (la seva *fem* estàndard és de 1,229 V i els potencials estàndards dels elèctrodes amb les reaccions [4] i [5] són de -0,828 i 0,401 V, respectivament). Noteu que el signe positiu del voltatge indica que l'aigua es forma espontàniament en curtcircuitar els elèctrodes a través d'una resistència externa.

Al principi, els elèctrodes eren de Ni o aliatges de Ni (a vegades amb Pt per augmentar la velocitat del procés), però ara són de carbó-PTFE amb una dispersió de Pt com a electrocatalitzador. En general, es pot emprar menys Pt que a les PEFC i PAFC perquè la velocitat de reducció del O₂ en medi alcalí és més gran que en medi àcid. Per exemple, Elenco fabrica elèctrodes amb una càrrega relativament baixa de 0,6 mg cm⁻² de Pt dispers. També es poden emprar metalls no nobles com a electrocatalitzadors, de menys cost que el Pt. Així, els elèctrodes de Siemens fan servir Ni Raney dopat

amb Ti a l'ànode i Ag al càtode, aquest últim amb una càrrega relativament alta de 60 mg cm^{-2} . Considerant només la generació d'energia per la mateixa pila, l'AFC és la que pot donar un rendiment més alt (fins al 70% en alguns casos).

En aquestes piles se sol emprar H_2 i O_2 purs. En medi alcalí, el CO_2 de l'aire produeix K_2CO_3 , relativament insoluble, el qual pot precipitar als porus dels elèctrodes i disminuir les prestacions de la pila (en tot cas s'hauria d'eliminar el CO_2). Petites quantitats de CO al H_2 (si aquest gas prové de *reforming*) i compostos de sofre són capaços d'enverinar el catalitzador de l'ànode (en particular el Pt).

Quant a l'electròlit, aquest pot ser estàtic o bé circulant. En el primer cas, se sol amarrar una placa porosa (pot ser d'asbest) amb KOH, que també dona consistència a l'estructura de la pila. L'aigua generada a l'ànode s'elimina amb el H_2 , que es fa circular i se separa en un condensador. En el cas de circulació del KOH, és el mateix electròlit el que recull l'aigua generada a l'ànode i també fa les funcions de refrigeració. Llavors es pot prescindir de la purga de gasos a la pila (no obstant això, s'han de fer purgues periòdiques a fi d'eliminar possibles acumulacions de gasos inerts residuals). La dilució de l'electròlit amb l'aigua generada s'ha de compensar amb una evaporació parcial.

4. PILES DE COMBUSTIBLE D'ELECTRÒLIT POLIMÈRIC

Les PEFC o SPEFC tenen com a electròlit una membrana conductora de protons, que pot ser orgànica o inorgànica (taula 2). Aquests conductors protònics s'usen a temperatures inferiors a 150°C , ja que a temperatures altes els sòlids perden aigua i, si condueixen el corrent elèctric, ja no ho fan per transport de protons. Un tipus d'electròlit és una membrana de bescanvi de protons, és a dir, una membrana de $50\text{-}175 \mu\text{m}$

de gruix d'un polímer que sol ser similar al PTFE, però amb grups d'àcid sulfònic o amb altres grups enllaçats (les membranes s'han d'hidratar perquè els protons es puguin transportar). Llavors la pila rep el nom de *pila de combustible de membrana de bescanvi protònic* o PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*). La companyia Dupont de Nemours fabrica des dels anys 1960 les membranes de Nafion, algunes de les quals són de conductivitat similar a la d'una dissolució de H_2SO_4 1 M.

Com que l'electròlit és conductor dels protons, les reaccions dels elèctrodes són les mateixes que per a una pila àcida com la de Grove, és a dir, les reaccions [2] i [3], i evidentment la reacció global és la inversa de l'electròlisi de l'aigua, reacció [1]. A diferència de les AFC, les PEFC produeixen l'aigua al càtode, l'elèctrode on són transportats els protons (figura 4). Aquesta aigua és arrossegada cap a la purga de l'oxigen d'alimentació. S'ha de tenir cura d'evitar la deshidratació de la membrana, que faria disminuir la velocitat de transport dels protons, però també d'evitar l'acumulació d'aigua al càtode, la qual cosa en produiria la inundació.

Els elèctrodes són GDE de carbó-PTFE catalitzats

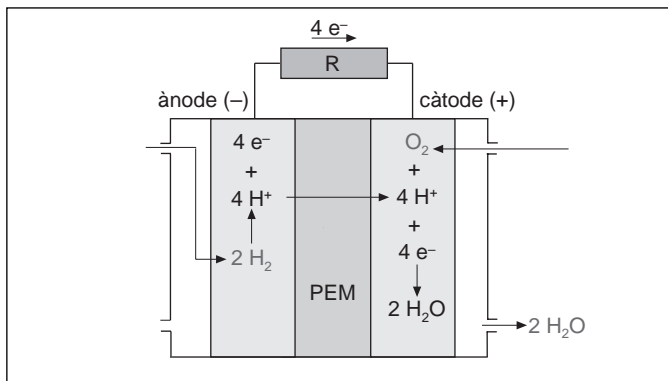


FIGURA 4. Esquema de la pila de combustible d'electròlit polimèric.

amb Pt (per ara és el que dóna més bons resultats). Aquest es prepara dispers en forma de partícules molt petites, de 2-5 nm de diàmetre, amb una càrrega de fins a 4 mg cm⁻². Per a un bon funcionament, s'ha de procurar que el Pt estigui en contacte al mateix temps amb el O₂, la membrana i el carbó. Per això se sol impregnar la superfície de l'elèctrode que estarà en contacte amb la membrana d'una pintura que conté material solubilitzat d'aquesta última.

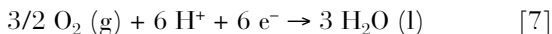
Les PEFC presenten l'atractiu que no empren líquids corrosius (com el KOH de les AFC) i tenen una relació potència-pes (densitat de potència) molt gran, però les membranes tenen un cost relativament alt i només poden treballar a temperatures en què siguin estables. A temperatures inferiors a 100°C, els elèctrodes pateixen més el problema de l'enverinament del Pt pel CO quan el H₂ s'obté per *reforming* (només uns quants ppm de CO disminueixen significativament les prestacions de la PEFC). Una solució és convertir el CO en CO₂ en passar l'hidrogen contaminat a través d'un reactor amb un catalitzador i entrada de O₂. Actualment, s'estan desenvolupant membranes que es mostren estables a temperatures molt superiors als 100°C, la qual cosa permetrà alleugerir el problema de l'enverinament. També s'està treballant en el desenvolupament de catalitzadors menys sensibles al CO residual (com aliatges de Pt-Ru).

La densitat de potència de les PEFC les fa molt atractives per a motors elèctrics de tracció, atès que en aquest cas la mida i el pes de la pila han de ser tan petits com sigui possible. Si s'utilitza H₂ pur, s'ha de tenir en compte que el vehicle haurà de transportar el gas comprimit en botelles. Si el H₂ és de *reforming*, el vehicle haurà de transportar el seu propi *reformer* i el gas (CH₄, per exemple) o el líquid (com el CH₃OH) que es vulgui processar. Per això hi ha un gran interès a desenvolupar (tant a Europa com als Estats Units) una pila de combustible que utilitzi metanol directa-

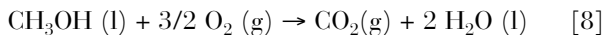
ment com a reactiu de l'ànode, el qual s'oxida segons la reacció:



Hi ha pocs alcohols que puguin donar una reacció com aquesta. L'oxigen de l'aire es pot reduir al càtode segons la reacció:



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



La reacció [8] ja no és la inversa de l'electròlisi de l'aigua, sinó la de *combustió electroquímica* del metanol.

El metanol és un líquid i, per tant, és fàcil de transportar, guardar i dosificar, és abundant i de baix preu, i els seus productes són només CO_2 i H_2O . D'altra banda, l'ús d'una membrana polimèrica permet obtenir una bona relació potència/pes. Una pila com aquesta és una PEFC, però com que utilitza metanol directament com a combustible (no necessita *reforming*) s'anomena *pila de combustible de metanol directe* o DMFC (*direct methanol fuel cell*), o (DMFC)-PEFC. El combustible sol ser una dissolució aquosa de metanol 1-2 M. A la figura 5 se'n mostra l'esquema de funcionament.

Els seus inconvenients principals són: la velocitat de reacció del metanol, sobretot a temperatures baixes, la qual cosa fa que s'hagin de buscar catalitzadors més eficients i treballar a temperatures tan altes com sigui possible; uns rendiments d'un 40%, més baixos que els que tenen altres piles de combustible, tot i fer servir més quantitat d'electrocatalitzador;

una densitat de potència inferior a la PEFC de H_2 ; la permeabilitat del metanol a través de les membranes polimèriques (perfluorosulfòniques) que s'estan fent servir (la qual cosa condueix a una pèrdua del combustible a través del càtode i modifica el potencial d'aquest elèctrode), i l'enverinament del Pt per productes de la reacció (CO i grups COH i CHO).

Millores que permeten solucionar alguns d'aquests problemes són: l'ús d'aliatges de Pt-Ru per tal de disminuir l'enverinament; l'ús de membranes més gruixudes dopades amb Cs^+ i concentracions de metanol fins a 2 M a fi de disminuir el transport de metanol a través de la membrana, i l'ús d'altres catalitzadors al càtode, com $Mo_2Ru_3S_5$ (fase de Chevrel) i Fe-porfirina (que donen millors prestacions que el Pt afectat pel metanol).

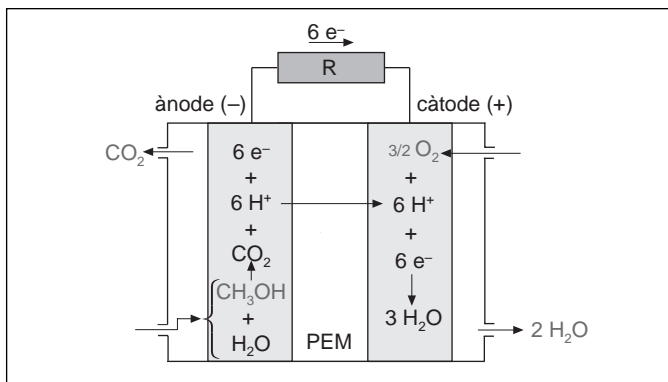


FIGURA 5. Esquema de la pila de combustible de metanol directe.

5. PILES DE COMBUSTIBLE D'ÀCID FOSFÒRIC

Les PAFC van aparèixer com a resultat de la investigació de piles de combustible amb electròlits àcids, ja que els medis alcalins presentaven el problema del CO_2 comentat anteriorment.

Es va trobar que els àcids minerals corrents no tenien la conductivitat suficient a temperatures prou distants de l'ebullició. Els oxoàcids es descomponen amb els catalitzadors a temperatures altes i enverinen els elèctrodes. L'àcid perclòric en contacte amb el combustible és explosiu. Els haloàcids com el fluorhídric i el clorhídric són molt corrosius. Els àcids perfluorosulfònics podrien anar bé per la seva conductivitat, estabilitat tèrmica, alta solubilitat de l'oxigen i poca adsorció sobre els catalitzadors de Pt, però fan que els elèctrodes s'inundin. Tampoc no és convenient treballar a temperatura baixa, ja que la velocitat de reducció de l'oxigen és més petita que en medi alcalí.

L'àcid fosfòric és feble a temperatura ambient, però per sobre dels 150°C, l'àcid pur es troba en forma polimèrica com a àcid pirofosfòric, un àcid fort de conductivitat suficientment gran. La temperatura alta i el fet que l'àcid només s'adsorbeixi molt poc sobre el Pt afavoreixen la reducció del O₂. Altres avantatges (també a temperatures altes) són una bona fluïdesa, la pressió de vapor baixa, la solubilitat alta del O₂ i la corrosivitat baixa. Aquest va ser finalment l'àcid escollit, el qual s'empra a concentracions properes al 100 %.

Els elèctrodes són GDE de carbó-PTFE amb partícules disperses de Pt amb uns 5 m² g⁻¹ de superfície específica com a electrocatalitzador (aproximadament 0,1 mg cm⁻² a l'ànode i 0,5 mg cm⁻² al càtode). Es troben separats per una matriu porosa de partícules de carbur de silici unides amb PTFE (per retenir l'àcid i donar consistència al conjunt), la qual conté l'àcid fosfòric pur. La temperatura de treball és de 160-220°C i la calor despresada a la reacció fa necessari l'ús de refrigerants. Se sol utilitzar H₂ procedent del *reforming* de gas natural com a reactiu anòdic (a la temperatura de treball, l'efecte del CO no és tan important i els elèctrodes el toleren fins a una concentració del 1,5 %). Les reaccions són les mateixes que per a les PEFC i la pila de Grove, és a dir, les reaccions [1] i [3]. Un esquema del seu funcionament es pot veure a la figura 6.

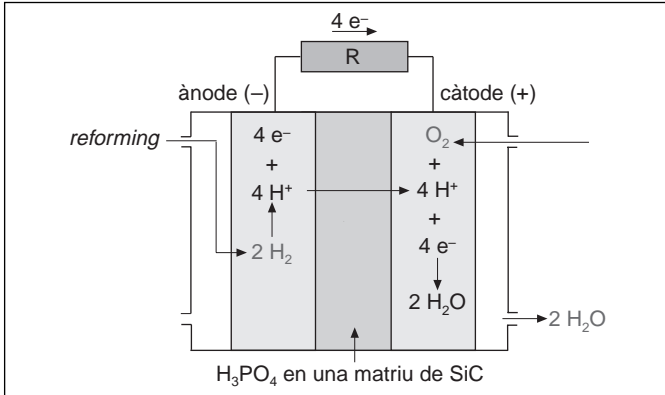


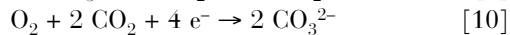
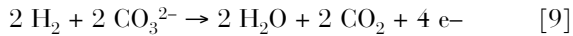
FIGURA 6. Esquema de la pila de combustible d'àcid fosfòric.

El problema que presenten aquestes piles és el de la inestabilitat dels carbons dels elèctrodes en medi aquós a la temperatura de treball, condicions a les quals es corroeixen i donen productes gasosos. La pèrdua de material permet l'agregació de les partícules de Pt, amb la consegüent davallada de les prestacions de la pila. No obstant això, aquest problema es pot disminuir fent tractaments tèrmics adients als carbons, controlant la temperatura i el voltatge de la pila, fent passar N_2 quan la pila no està funcionant i emprant H_3PO_4 pur com a electròlit. D'aquesta manera, s'han aconseguit temps de vida comercialment interessants (unes quaranta mil hores) i són, de fet, les úniques piles de combustible comercials. Les PAFC ja foren introduïdes el 1967 i s'han construït amb potències de fins a 11 MW (aplicacions estacionàries). Tenen un rendiment en energia elèctrica del 40 %, però en cogeneració poden arribar a un rendiment global del 85 %.

6. PILES DE COMBUSTIBLE DE CARBONAT FOS

Les MCFC van ser desenvolupades en cercar piles de combustible amb elèctrodes que no fossin perjudicats pel CO i que no tinguessin la necessitat d'emprar metalls nobles com a catalitzadors. En aquestes piles, l'electròlit és una mescla de carbonats, per exemple la mescla eutèctica 68% Li_2CO_3 + 32% K_2CO_3 , líquida a la temperatura de treball de les MCFC (600-700°C) i que amara una matriu ceràmica porosa de LiAlO_2 .

L'ànode pot ser de Ni porós amb un 10% en pes de Cr (per tal d'evitar la sinterització del Ni), amb porus de 3-6 μm de diàmetre, i el càtode de NiO amb Li, amb porus de 7-15 μm de diàmetre. Els porus de la matriu ceràmica que conté l'electròlit són més petits que els dels elèctrodes per tal de mantenir una regió de tres fases estable (a les temperatures de treball no hi ha un material que faci les funcions del PTFE de les altres piles). Els processos anòdic i catòdic, que no necessiten metalls nobles per ser electrocatalitzats, són, respectivament:



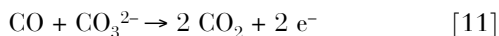
La suma d'ambdues reaccions torna a donar la reacció [1], la inversa de l'electròlisi de l'aigua. S'ha de tenir en compte que el potencial estàndard d'electrode de la pila associada a la reacció és 1,23 V a 25°C, però a 650°C baixa fins a 1,02 V. Per això, les MCFC que treballen a pressió atmosfèrica donen 0,70-0,75 V a 150-160 mA cm^{-2} per cada cel·la unitat. No obstant això, el voltatge de la pila millora significativament en augmentar la pressió.

Com que el CO no perjudica l'ànode, es pot utilitzar directament el gas que es produeix al *reforming* (la composició típica del gas de síntesi que surt d'un *reformer* de gas

natural és d'un 72% H₂, 15% CO, 11% CO₂ i 2% CH₄). El CO₂ i el vapor d'aigua que es formen a l'ànode són evacuats per una purga junt amb el H₂ i el CO que no han reaccionat. Es pot cremar completament aquesta mescla, separar l'aigua per condensació i el CO₂ es transporta cap al càtode, on es necessita per a la reacció [10]. El rendiment d'aquestes piles és del 60% i pot arribar a un 85% de rendiment global en cogeneració.

La calor després en aquesta pila pot ser emprada en el *reforming* i també en moure una turbina, amb la qual cosa es produeix energia elèctrica addicional. Normalment, el *reforming* es fa fora de la pila, però hi ha també la possibilitat de fer-lo intern, cas en què tenim una pila de combustible de carbonat fos de *reforming* intern o IRMCFC (*internal reforming molten carbonate fuel cell*). En podem veure un esquema del funcionament a la figura 7. S'introdueix el gas natural al compartiment anòdic, on hi ha el catalitzador del *reforming* (químic), i es produeix H₂ a la temperatura pròpia de la pila. S'ha d'eliminar prèviament el sofre del gas per tal que no enverini aquest catalitzador. L'hidrogen generat s'oxida a l'ànode segons la reacció [9]. El CO també s'oxida, però en menor extensió, segons la reacció anòdica següent:

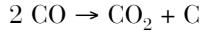
305



A més, es dona la reacció química de desplaçament:



amb la qual cosa el CO també contribueix al funcionament de la MCFC. D'altra banda, és convenient humitejar el gas que ve del *reforming* per tal que no precipiti carbó segons la reacció de Boudouard:



[13]

Les MCFC presenten el problema que, en treballar a temperatures altes, es necessiten materials resistents a la degradació, que tinguin una expansió tèrmica adient i que assegurin l'estanqueïtat. Alguns acers amb Cr són adients, però el seu cost augmenta significativament el de la pila. Un altre problema és que els càtodes de NiO són una mica solubles en el carbonat fos. Els ions Ni^{2+} resultants es redueixen a la matriu ceràmica i poden arribar a curtcircuitar els elèctrodes. S'han trobat solucions que milloren aquest problema: afegir carbonats de Ca, Ba o Sr a l'electròlit o bé emprar altres càtodes, com el LiCoO_2 , que té una velocitat de dissolució molt petita. Les MCFC també tenen l'inconvenient que la reducció del O_2 , que encara és la reacció lenta, condueix a peròxids i a superòxids com a productes inicials de la reacció.

306

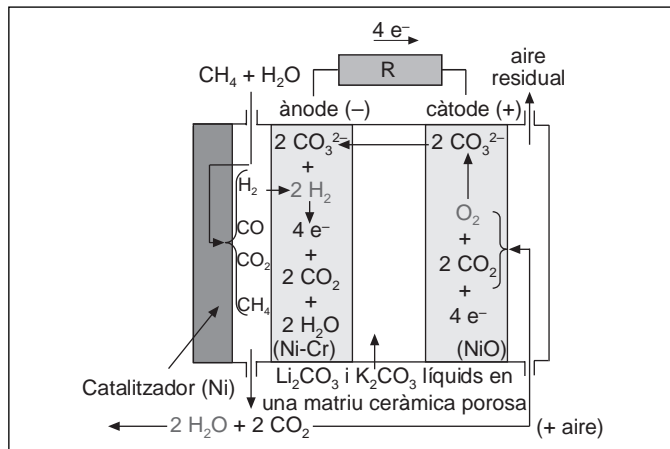


FIGURA 7. Esquema de funcionament d'una pila de combustible de carbonat fos amb reforming intern.

7. PILES DE COMBUSTIBLE D'ÒXID SÒLID

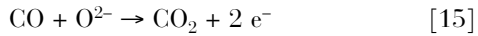
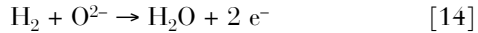
Les SOCF treballen a altes temperatures (650-1.000°C) utilitzant com a electròlit un material ceràmic no porós capaç de conduir el corrent per migració d'ions òxid en fase sòlida i de conductivitat electrònica insignificant. Com les MCFC, tampoc no necessiten l'ús d'electrocatalitzadors cars i, a més, tenen l'avantatge respecte d'aquestes que no s'han de controlar possibles pèrdues d'electròlit líquid ni s'ha de fer circular CO₂ cap al càtode.

Típicament s'empra com a electròlit ZrO₂ estabilitzat per Y₂O₃ (8-10 % molar), anomenat *YSZ* (*yttrium-stabilized zirconia*). L'itri estabilitza l'estructura de fluorita del ZrO₂ i li proporciona una conductivitat alta. En aquest òxid, hi ha vacants d'ions O²⁻ (la conducció es realitza per transport dels ions òxid a través d'aquestes vacants), ja que tres ions O²⁻ substitueixen quatre ions O²⁻ quan dos ions Zr⁴⁺ són substituïts per dos ions Y³⁺. S'està estudiant l'ús de CeO₂ dopat o bé Bi₂O₃, que són més bons conductors a temperatures inferiors, la qual cosa comportaria un menor cost de materials, però tenen l'inconvenient que es redueixen a l'ànode a conductors electrònics amb més facilitat que el YSZ.

Els elèctrodes han de ser bons catalitzadors, bons conductors electrònics, estables químicament i mecànica, i d'expansió tèrmica compatible amb els altres elements de la pila. A més, l'ànode ha de ser tolerant als contaminants amb sofre. L'ànode pot ser una mescla íntima de Co o Ni i ZrO₂ (es tracta d'un *cermet*, ja que consta d'un material ceràmic i un altre de metàl·lic). Ara per ara, el més recomanable per les seves prestacions és de Ni/YSZ, amb un 35 % de Ni. El càtode més adient és una perovskita de LaMnO₃ dopat amb Sr (LSM), de fórmula La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0,10 < x < 0,15), mesclada íntimament amb YSZ. Tant l'ànode com el càtode han de ser porosos per deixar passar els gasos cap a les regions de tres fases,

que són microscòpiques i estan esteses per tot l'elèctrode (en no haver-hi cap líquid, no hi ha problemes d'estabilitat d'aquestes regions).

La figura 8 mostra un esquema del funcionament d'aquesta pila quan s'empra combustible procedent d'un *reforming* (mescla de H_2 i CO). A l'ànode, les reaccions que hi tenen lloc són:



Les proporcions de H_2 i CO poden ser variables, de manera que en general la reacció que tindrà lloc es pot escriure com:

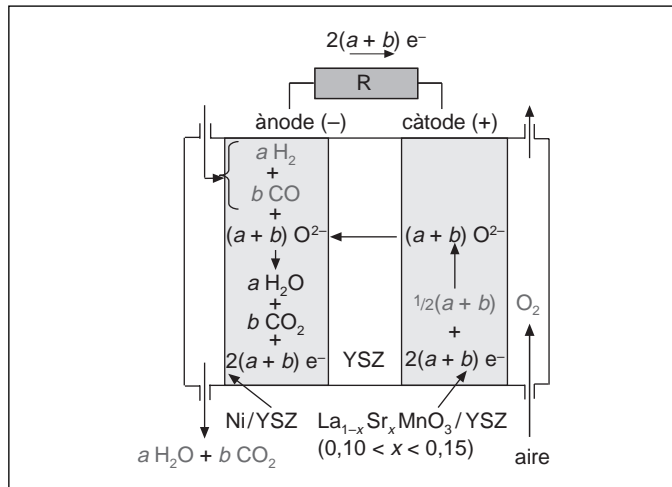
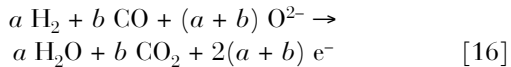
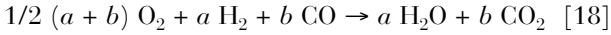
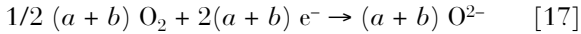


FIGURA 8. Esquema del funcionament d'una pila de combustible d'òxid sòlid.

D'acord amb aquest procés anòdic, la reacció catòdica i el procés global seran:



Les SOFC, més que les MCFC, necessiten materials resistents a la degradació, que tinguin una expansió tèrmica adient i que assegurin l'estanqueïtat a les temperatures de treball. Les connexions elèctriques es poden realitzar amb aliatges de Cr o La-Ca-Y i l'estanqueïtat es pot obtenir amb vidre Pyrex, però els problemes relacionats amb l'expansió tèrmica i l'estabilitat mecànica són difícils de resoldre. S'està estudiant l'ús d'electròlits amb conductivitat més gran que permetin treballar a temperatures inferiors i, d'aquesta manera, disminuir el cost. El rendiment de les SOFC és d'un 60% i, amb cogeneració, el rendiment global pot arribar fins a un 85%.

309

8. APLICACIONS DE LES PILES DE COMBUSTIBLE

Com s'ha indicat abans, la fem estàndard d'una pila en què la reacció associada sigui la inversa de l'electròlisi de l'aigua és de 1,229 V. Com que les piles de combustible reals no reuneixen les condicions per arribar a l'estat estàndard, la seva fem és d'aproximadament 1,0 V. Òbviament, aquest valor pot ser suficient per a aplicacions de molt poc consum, però en general necessitarem voltatges molt més grans. La solució és la connexió de cel·les elementals en sèrie, ajuntant-ne tantes com siguin necessàries (com a les piles primàries i acumuladors); d'aquesta manera es poden fer funcionar des d'instruments portàtils fins a grans instal·lacions estacionàries.

El pioner de més èxit en el desenvolupament de piles de combustible amb aplicacions tecnològiques va ser F. T. Bacon, que justament va desenvolupar les AFC. El 1938 va construir-ne una fent servir elèctrodes de malla de níquel separats per un tub d'asbest amarat amb una dissolució de KOH al 27%. Treballava fins a una temperatura de 200°C i a una pressió de 210 bar. També podia funcionar com a electrolitzador. El 1949 Bacon va construir-ne una altra amb elèctrodes porosos de níquel (metall sinteritzat), que van permetre augmentar la densitat de corrent des de 13 mA cm⁻² (pila del 1938) fins a 1,076 A cm⁻². Cap als anys 1950 va obtenir una pila de 5 kW amb elèctrodes porosos de Ni (ànode) i d'òxid de níquel i liti (càtode), separats per un electròlit circulant de KOH al 30%. Treballava a 200°C amb una pressió màxima de 50 bar per evitar l'ebullició de l'electròlit. Els elèctrodes tenien dues capes amb diferent porositat: la que estava en contacte amb el gas tenia porus d'uns 30 µm de diàmetre, mentre que la que estava en contacte amb l'electròlit tenia porus amb un diàmetre màxim de 16 µm. La regió de tres fases es mantenia estable ajustant la pressió dels gasos, atès que no hi havia llavors un plàstic hidrofobitzant estable a la temperatura de treball.

La companyia Pratt & Whitney Aircraft Division va modificar la pila de Bacon per aplicar-la al programa espacial *Apollo* de la NASA els anys 1960-1965. Va afegir Pt als elèctrodes de la pila de Bacon per poder treballar a una pressió de 3,3 bar. En aquest cas, els elèctrodes feien 20 cm de diàmetre i una gruixària de 2,5 mm (la pila de combustible estava constituïda per 31 cel·les elementals, és a dir, parelles ànode-càtode). L'electròlit era KOH al 85% (sòlid a temperatura ambient, però líquid per sobre de 100°C), concentració que impedia l'ebullició de l'electròlit a 200-230°C (temperatura de treball). Cada pila pesava 109 kg i tenia una potència aproximada de 1,5 kW. Se'n van construir 92, i 54

van ser utilitzades en 9 vols a la Lluna i a les missions *Sky-lab* i *Apollo-Soyuz*.

La companyia United Technologies Corporation (UTC) va produir la pila de combustible del transbordador espacial *Space Shuttle* a partir del gener del 1974 i va ser emprada per primer cop el 1981. Cada transbordador tenia 3 piles. Cada una tenia 32 cel·les elementals (de 465 cm² d'àrea activa), 2 kW de potència màxima (27,5 V i 436 A) i 100 kg de pes aproximadament. En una missió de 7 dies consumia 750 kg de H₂ i O₂ per proporcionar corrent elèctric a la nau i produïa aigua potable i de refrigeració (el vapor d'aigua generat a l'ànode es condensava en una centrifugadora per l'absència de gravetat). L'ànode era de carbó-PTFE amb 10 mg cm⁻² de Pt i Pd (relació de 80 a 20) com a catalitzador (el col·lector del corrent era una malla de Ni recoberta de Ag). El càtode era també de carbó-PTFE amb 20 mg cm⁻² de Au i Pt (relació de 90 a 10) com a catalitzador (el col·lector de corrent era de Ni recobert d'Au). L'electròlit era KOH al 35-45%, totalment immobilitzat per un separador d'asbest. La pila treballava a 92°C i a una pressió de 4,0-4,4 bar. Posteriorment, la pila ha estat millorada per disminuir-ne el pes (elèctrodes més primers, materials més lleugers), de manera que les relacions potència-pes i energia-volum superen les d'altres sistemes galvànics, amb la possible excepció de futures PEFC. S'han documentat temps de vida de 15.000 hores en alguns prototips de mida més petita.

Fins als anys 1980 es pot dir que pràcticament només els centres universitaris estudiaven les piles de combustible. El convenciment que arribarà un dia que s'exhauriran els combustibles fòssils i la lluita contra la contaminació d'aquests combustibles han fet que s'anessin desenvolupant fonts d'energia alternatives. Les propietats de les piles de combustible, l'actual conjuntura energètica i els estudis que n'indiquen la viabilitat econòmica fan que s'hagi despertat

un interès per comercialitzar-les. Actualment, es fa un esforç important per millorar i optimitzar els catalitzadors, les membranes, les connexions elèctriques i el tractament dels combustibles i dels gasos residuals per tal de reduir-ne el cost. El resultat és l'existència d'una gran quantitat de prototips a tots els nivells, en aplicacions portàtils, en el transport i en aplicacions estacionàries. Encara que les úniques piles de combustible comercials són les PAFC, no hi ha dubte que les altres podran entrar al mercat en un futur immediat, no com a fonts d'energia excloents d'altres, sinó més aviat complementàries.

Les piles de combustible troben aplicacions en diferents camps segons la seva naturalesa i propietats (taula 2). Per exemple, s'han trobat adients les PEMFC (que poden emprar el H_2 acumulat en un hidrur metàl·lic) i les DMFC (que poden emprar una dissolució emmagatzemada de metanol) per a aplicacions portàtils com telèfons mòbils, càmeres de vídeo, ordinadors i alarmes antirobatori. El consum d'energia relativament petit es pot satisfer amb aquestes piles de temperatura baixa.

Les AFC, PEFC i DMFC es posen ràpidament en marxa i la seva velocitat de resposta és superior a les d'alta temperatura. Respecte dels vehicles elèctrics que funcionen amb acumuladors, tenen l'avantatge que el temps de recàrrega és molt inferior (recarregar un acumulador consumeix molt més temps que omplir el dipòsit amb hidrogen o metanol). Per això es poden aplicar amb èxit com a fonts d'energia per als motors elèctrics de vehicles, des de motocicletes fins a autobusos. En aquests, tant poden ser font d'energia principal com suplementària. Pràcticament totes les companyies de vehicles de transport han construït prototips amb piles de combustible. N'hi ha que funcionen amb el H_2 emmagatzemat en botelles a pressió, en forma líquida o en hidrurs, i també amb el H_2 produït a partir del *reforming* del metanol, el gas natural o la

gasolina. També n'hi ha que utilitzen un dipòsit de metanol per alimentar una DMFC. El càtode s'alimenta amb el O_2 de l'aire. Hi ha bones perspectives en aquestes aplicacions, atès que l'emissió de gasos contaminants i d'efecte d'hivernacle disminuirien de manera significativa, la qual cosa seria molt benvinguda. Segons enginyers de la General Motors, el cost d'aquests vehicles resultarà comparable als actuals. En relació amb això, hem de fer esment del projecte CUTE (Transports Urbans Nets per a Europa), que compta amb l'ajut de la Unió Europea i té com a objectiu la implantació de l'hidrogen com a font d'energia per al transport públic; hi participen Barcelona, Madrid, Amsterdam, Estocolm, Hamburg, Stuttgart, Londres, Luxemburg i Porto. Aquest projecte comprèn 30 autobusos Mercedes-Benz Citaro, de 12 m de llargada, amb capacitat per a 70 passatgers, una autonomia de 200-250 km i una velocitat màxima de 80 km/h, tres dels quals Transports Metropolitans de Barcelona (TMB) té en funcionament des de 2003. Els autobusos porten botelles d'hidrogen al sostre i recarreguen el gas en 7 minuts a l'*hidrogena* de la Zona Franca de BP, que obté l'hidrogen per electròlisi de l'aigua a partir d'energia fotovoltaica.

313

Les PEFC i les PAFC són suficients per a les aplicacions domèstiques (en trobar-se situades a prop del punt de consum elèctric, no hi ha pèrdues importants de potència a les línies). Més de 200 PAFC de més de 200 kW ja han estat instal·lades amb èxit en hospitals, hotels, edificis amb oficines, escoles i altres llocs. Per a grans aplicacions estacionàries, es poden fer servir les MCFC i les SOFC, en les quals el CO del *reforming* no és perjudicial sinó útil i no necessiten Pt com a catalitzador (metall car que no és gaire abundant). Tenen una posada en marxa més lenta que les de baixa temperatura, però les seves temperatures de treball permeten generar energia elèctrica addicional mitjançant una turbina i també produir aigua calenta i per a la calefacció.

Hem vist que la majoria de les piles de combustible necessiten H_2 , que no es troba lliure a la naturalesa i, per tant, s'ha de produir (no són fonts d'energia primàries). No obstant això, ens podem preguntar: què farà servir la humanitat com a font de llum i calor quan els combustibles naturals s'hagin exhaurit? Cyrus Harding, l'enginyer fictici de l'obra *L'illa misteriosa*, escrita per Jules Verne l'any 1874, ja la va contestar d'una manera força encertada: aigua, però descomposta en els seus elements químics i, sens dubte, descomposta per electròlisi. Sense oblidar que podem obtenir energia elèctrica dels salts d'aigua, del vent, del mar i del Sol (a partir de plaques fotovoltaïques), quan parlem de combustibles l'hidrogen es perfila com un candidat segur (un altre candidat segur és la biomassa, però també en podem obtenir hidrogen). L'electroquímic australià J. O'M. Bockris ja va proposar l'any 1962 una *economia de l'hidrogen* obtingut a partir de l'energia solar i va augurar que l'hidrogen seria el combustible de tots els mitjans de transport. Podem pensar en motors d'explosió d'hidrogen i en motors elèctrics que funcionen amb piles de combustible. Els rendiments d'aquests últims dupliquen els dels sistemes d'explosió. Bona perspectiva per a les piles de combustible.

BIBLIOGRAFIA

Barcelona Verda, núm. 90 (octubre 2003).

CABOT, P. L. (2002). «Les piles de combustible com a sistemes electroquímics per a les alternatives energètiques». *Revista de la Societat Catalana de Química*, núm. 3, p. 49-61.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. (2000). «Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications». *Chemphyschem*, núm. 1, p. 162-193.

- Fuel Cells (2000) [en línia]. <<http://www.fuelcells.org/>>
- FUNDACIÓ TERRA [ed.] (abril 2003). *Perspectiva Ambiental*, núm. 27.
- KORDESH, K.; SIMADER, G. (1996). *Fuel cells and their applications*. Weinheim: VCH.
- VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. [ed.] (2003). *Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications*. Vol. 1-4. Chichester: Wiley.
- WILKINSON, D. P. (2001). «Fuel cells. An electrochemical solution to global climate change in the 21st century». *Interface*, núm. 10, p. 22-25.

