

# Celdas de combustible a hidrógeno

Karina Suárez Alcántara, Instituto de  
Investigaciones en materiales UNAM.

[karina\\_suarez@iim.unam.mx](mailto:karina_suarez@iim.unam.mx)

**H**oy en día enfrentamos varios retos como humanidad. Uno de ellos es el cambio climático asociado al consumo de combustibles fósiles. Para solucionar este problema es apremiante masificar el uso de las energías renovables ya existentes y, al mismo tiempo, mejorar algunos sistemas por medio de la investigación básica y aplicada. Un sistema que hoy en día funciona, pero que es proclive a mejorarse, es el de las celdas de combustible a hidrógeno.

## Celdas de combustible

Las pilas o celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química almacenada de algún combustible en energía eléctrica. Existe una gran variedad de combustibles que pueden usarse, por ejemplo: hidrógeno, etanol, metanol,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaBH}_4$ , gas de síntesis, etc. El combustible usado depende del tipo de celda de combustible y de las condiciones de operación de la celda, en particular de la temperatura.

La Figura 1 condensa algunas propiedades de las celdas de combustible más importantes, mientras que la Tabla presenta con mayor detalle las características de las diversas celdas de combustible.

Por su alta eficiencia y el gran desarrollo de algunos de sus componentes, las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) resultan muy atractivas para algunas aplicaciones clave tales como lo son automóviles y los sistemas estacionarios como casas, hospitales, escuelas, que no están conectadas a la red de suministro eléctrico.

Las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico, PEMFC, utilizan como combustible al hidrógeno y su único producto es agua. La reacción anódica (ROH, reacción de oxidación de hidrógeno) es:



Mientras que la reacción catódica (RRO, reacción de reducción de oxígeno) es:



La reacción global es:



La Figura 2 es una representación esquemática del

funcionamiento y componentes básicos de una monocelda de combustible a hidrógeno. La operación de la celda de combustible inicia en el ánodo con la oxidación electroquímica de la molécula de  $\text{H}_2$  para generar  $\text{H}^+$  y electrones (ec. 1). Esto ocurre en el electrocatalizador anódico. Los iones  $\text{H}^+$  (solvatados con agua) viajan a través de la membrana de intercambio protónico (la membrana Nafion de Dupont uno de los materiales más usados). Mientras tanto, los electrones viajan por un circuito externo y así la corriente generada puede ser aprovechada. Ya en el electrocatalizador catódico, los electrones, protones y oxígeno molecular se combinan para generar agua (ec. 2).

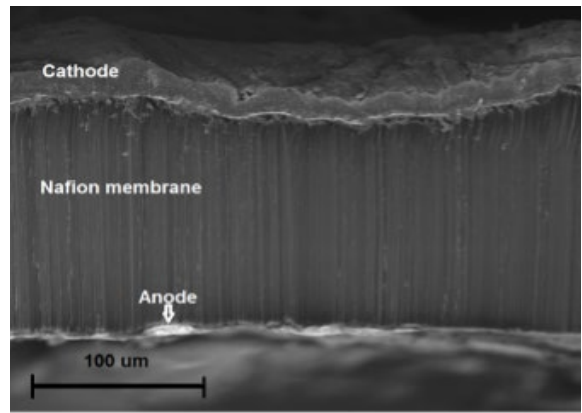
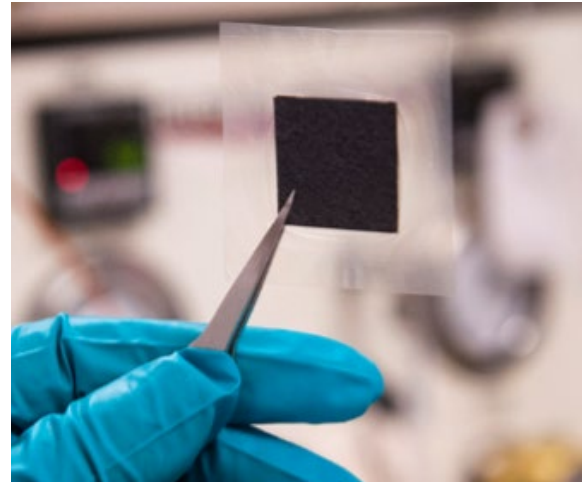
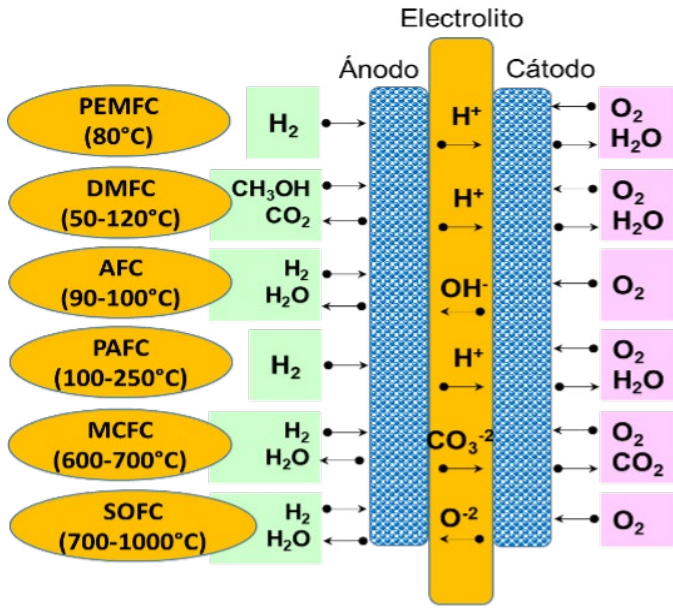
Para que las reacciones electroquímicas sucedan de forma adecuada, además de excelentes electrocatalizadores, se requiere que los reactantes lleguen a los sitios activos de los electrocatalizadores. También se requiere que el agua generada no se acumule en el interior de la celda de combustible y que los electrones encuentren poca resistencia a su movimiento. Para cumplir con estos objetivos se debe dotar a la celda de combustible de los siguien-

tes componentes: platos polares, que sirven de contacto eléctrico y permiten la distribución de los flujos de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por medio de canales maquinados en ellos, generalmente los platos polares están contruidos de grafito de alta densidad (no poroso), compositos de grafito con polímeros o de metales como el Ti; difusores de gases, que son capas de materiales porosos (eléc-

tricamente conductores) que se ubican entre el plato polar y el electrocatalizador, su función es ayudar a difundir los gases reactantes así como ayudar a colectar el agua generada, este componente debe asegurar el contacto eléctrico entre el electrocatalizador y el plato bipolar, los materiales preferidos son telas tejidas o no tejidas de diferentes polímeros que fueron sujetos de un

proceso de carbonización. El núcleo de la pila de combustible es el llamado ensamblaje membrana-electrocatalizador (EME). Los componentes del EME son la membrana de intercambio protónico recubierta con electrocatalizadores y cubierta con difusores de gases. El EME normalmente es construido, en primer lugar, por la aplicación (aspersión, pintado o impresión) de una

Tipo de celda	Electrolito	Combustible	Electrodos	Condiciones de operación detalladas	Ventajas	Desventajas
PEMFC (Celda de combustible con membrana de intercambio protónico)	Nafion (ácido) Conducción de H <sup>+</sup>	Hidrógeno	Pt Pt-M, (M=metales nobles, metales de transición, etc.)	60-80 °C 3-5 H <sub>2</sub> Bar	Eficiente	Catalizadores caros
PAFC (Celdas de combustible de ácido fosfórico)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentrado Conducción de H <sup>+</sup>	Hidrógeno	Pt, aleaciones de Pt	180-200°C	Tecnología madura, comicialmente disponible	Manejo de ácido concentrado.
AFC (Celda de combustible alcalina)	KOH, NaOH Conducción de OH <sup>-</sup>	Hidrógeno Alcoholes ligeros H <sub>2</sub> reformado	Aleaciones o similares con pequeñas cantidades de metales nobles	50-250°C (depende de la presión)	La electroquímica es más sencilla y eficiente. Es posible oxidar eficientemente moléculas más grandes que el H <sub>2</sub> .	Formación de carbonatos por contaminación por CO <sub>2</sub> . Manejo del electrolito.
AAMFC (Celda de combustible alcalina con membrana de intercambio aniónico)	Membranas de intercambio aniónico Conducción de OH <sup>-</sup>	Hidrógeno Alcoholes ligeros borohidruros	Aleaciones o similares con pequeñas cantidades de metales nobles	60°C	La electroquímica es más sencilla y eficiente. Es posible oxidar eficientemente moléculas más grandes que el H <sub>2</sub> .	Las membranas de intercambio aniónico aún no han mostrado la durabilidad deseada.
DMFC (Celda de combustible de metanol directo (en medio ácido))	Nafion (ácido) Alcalina	Metanol, etanol (alcoholes ligeros)	Pt, Pt-Ru	80-90°C	Fácil producción y alimentación del combustible	Entrecruzamiento (crossover) de metanol. Baja eficiencia Producción de CO <sub>2</sub> Envenenamiento del Pt por CO
AMDMFC (Celda de combustible de metanol directo (en medio básico))						
SOFC (Celda de combustible de óxido sólido)	Perovskitas Cerámicos Yttria stabilized zirconia Movilidad del ion O <sup>2-</sup>	Hidrógeno Monóxido de carbono Gases de reformado Metano	Ni/YSZ Óxidos de La, Sr, Mn	800-1000°C	No necesidad de metales nobles en los electrodos Comercialmente disponibles	Envenenamiento por S. Dificultad en el manejo de materiales a alta temperatura (termal stress, fisuras).
MCFC (Celdas de combustible de carbonato fundido)	Mezclas de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> en LiAlO <sub>2</sub> Movilidad de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Hidrógeno CO, CO <sub>2</sub> Gas natural Carbon	Ni poroso (con Cr) NiO Litiado	600-700°C	Variedad de combustibles Disponible comercialmente	Manejo de altas temperaturas
MFC (Celdas de combustible microbianas)	Nafion	Azucares, biomasa, etc. Hidrógeno	Pt, aleaciones de Pt Ru, aleaciones de Ru Escherichia coli, Enterobacter aerogenes, clostridium butyricum	30°C	Disminución de contaminación en aguas residuales	Alta acida óhmica por unión bacteria-electrodo



138 Figura 1. Ideograma de celdas de combustible

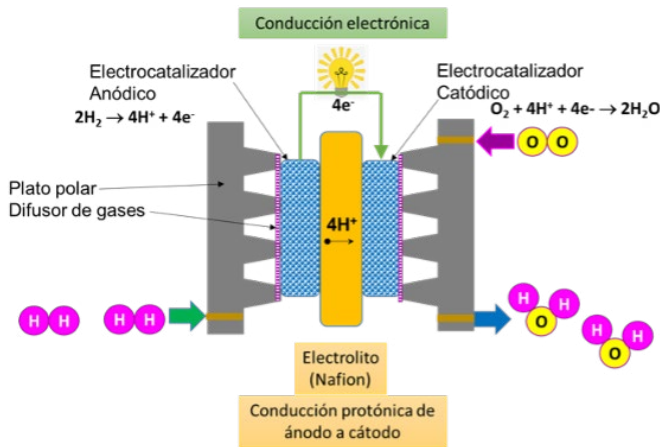


Figura 2. Funcionamiento básico de una celda de combustible

tinta electrocatalítica sobre ambos lados de la membrana de intercambio protónico. En un segundo paso, la membrana con electrocatalizadores es prensada en caliente en medio de dos difusores de gases (Figura 3 a y b). Al ser el EME muy delgado (100-200  $\mu$ m, Figura 3b); se requieren diversas capas que brinden protección mecánica, difusión de reactivantes, manejo de calor, conectividad eléctrica, evitar fugas, etc. Estas funciones las cubren los componentes presentados en la Figura 3 c.

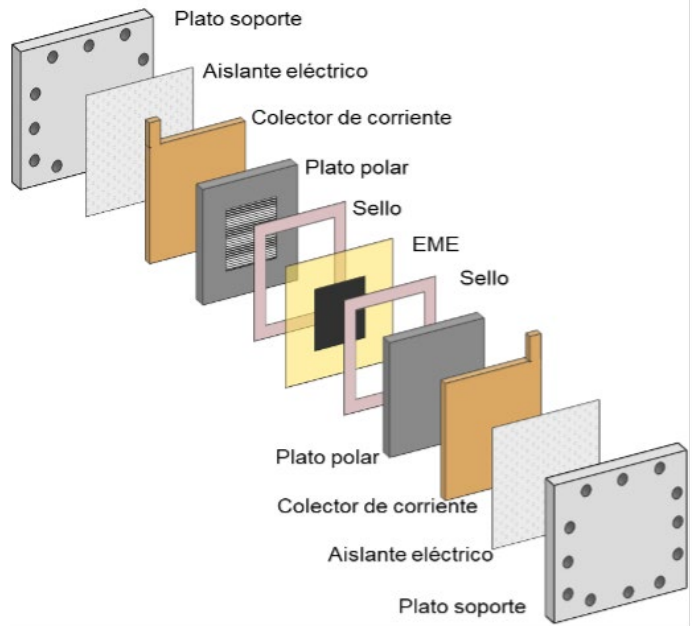


Figura 3. (a) Ensamble membrana-electrocatalizado (b) Corte transversal de un EME componentes básicos de una (mono) celda de combustible

Como toda reacción química, la reacción (3) tiene una entalpía, entropía y energía libre. Este último parámetro ( $\Delta G_r^\circ = -237.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (el cual nos indica la energía disponible para realizar un trabajo,  $W$ ) está relacionado con el potencial de celda ( $E$ ):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (4)$$

$$W_{\text{elec}} = -nFE \quad (5)$$

A partir de la ecuación (4) es posible conocer el voltaje máximo; con  $n=4$  electrones y  $F$  la constante de Faraday. Así pues, el voltaje máximo de una celda de combustible a hidrógeno es de 1.23 Volts. Sin embargo, este valor corresponde al voltaje de celda en equilibrio, en el cual la corriente eléctrica generada es esencialmente cero. Un aumento en la electricidad generada implica un decremento en el voltaje de celda. Recordando que la potencia eléctrica ( $P$ ) es el producto de la corriente ( $I$ ) por el voltaje ( $V$ ):

$$P = V \cdot I \quad (6)$$

El valor máximo de la potencia eléctrica ocurre aproximadamente en 0.6-0.5 Volts. Por tal motivo, las celdas de combustible en realidad son un arreglo en serie de varias monoceldas

de combustible. En estos arreglos (llamados stacks, Figura 4), el voltaje total corresponde a la suma del número de monoceldas; mientras que la corriente eléctrica generada está en estrecha relación con el área activa de los electrodos (predominantemente del cátodo).

La Figura 4 representa un stack de tres monoceldas y es útil para explicar el funcionamiento de un stack. El funcionamiento de un stack comienza en el primer ánodo (de izquierda a derecha en la Figura 4) donde ocurre la reacción (1). Los electrones generados van hacia el último cátodo por un circuito externo donde la corriente puede ser aprovechada. Mientras tanto, los protones (solvatados) van hacia el primer cátodo donde se combinan con oxígeno y con los electrones gene-

rados en el segundo ánodo. Este proceso se repite hasta que los protones del último ánodo llegan al último cátodo para formar agua.

Para que los stacks de pilas de combustible funcionen de manera correcta (es decir, que todas las monoceldas reciban la cantidad adecuada de reactivos y que, por tanto, produzcan un máximo de corriente), es necesario conjuntar varias ramas de la Ciencia y Tecnología: Electroquímica, Balance y flujo de masas, Flujo de calor, Diseño mecánico, Ciencia e Ingeniería de Materiales, entre otras.

Los componentes de los stacks son muy parecidos a los de la Figura 3c. La principal diferencia es que, ahora, los platos polares se convierten en platos bipolares y sirven de contacto eléctrico entre los ánodos y cátodos vecinos.

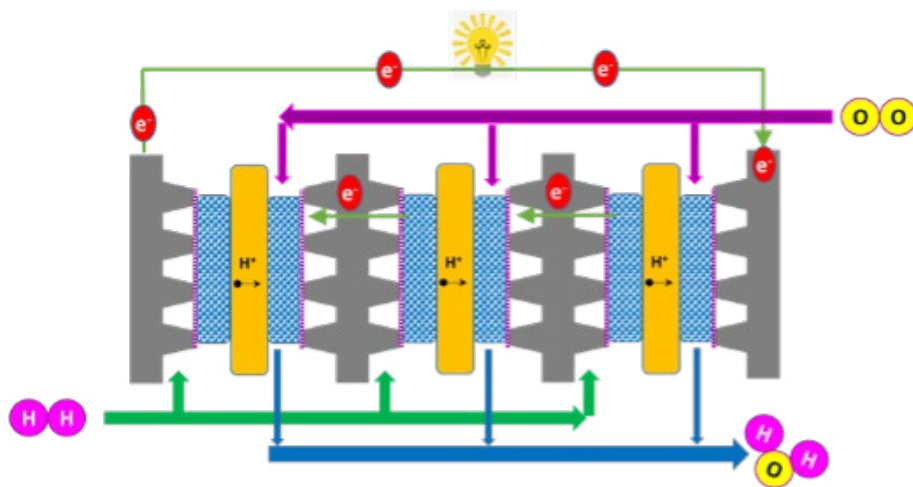


Figura 4. Stack de 3 monoceldas

## Avances y problemáticas por los cuales las celdas de combustible no han alcanzado un uso masivo

Como menciona la Tabla, las pilas de combustible a hidrógeno utilizan como electrocatalizadores al platino metálico (Pt), aleaciones de Pt o ambos. Desde los proyectos iniciales de pilas de combustible de la NASA en los años de 1960 hasta la fecha se ha disminuido en, por lo menos, tres órdenes de magnitud la cantidad de platino utilizado (de gramos a miligramos por centímetro cuadrado) a la vez que se ha aumentado la potencia de las pilas de combustible. Numerosas investigaciones en la actualidad están desarrollando nuevos materiales electrocatalizadores en los cuales se mejore el desempeño de estos, o bien, se elimine totalmente el uso de platino como electrocatalizador. Por otro lado, también se han realizado avances significativos en la durabilidad de todos los materiales involucrados en la construcción de las pilas de combustible, así como el diseño mecánico-estructural que ha mejorado las eficiencias de las pilas de combustible.

Todos estos avances hacen altamente viable el uso masivo de las celdas de combustible. Sin embargo, los factores principales que han retrasado el uso masivo de las pilas de combustible tienen que ver con el propio combustible.

En primer lugar, el hidrógeno debe de producirse de forma sustentable con energías renovables para que realmente se logre una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero. Hoy en día, el método más común de producción de hidrógeno es por medio de la reformación catalítica de hidrocarburos ligeros como el metano. Este método de producción involucra la liberación de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) o ambos. Cabe mencionarse que hoy en día es tecnológicamente viable la producción sustentable de hidrógeno, aunque las tecnologías sean todavía costosas en comparación con las del reformado catalítico.

En segundo lugar, el hidrógeno producido debe ser transportado, desde el lugar de producción hasta el lugar donde se sitúa el usuario final. Hoy en día los sistemas de distribución de combustibles son mayoritariamente diseñados para líquidos (gasolina o diésel). Por lo que se-

ría necesario la construcción de toda una nueva infraestructura de distribución del hidrógeno como combustible. Esto implicaría un alto costo y, por ende, enfrenta también diversas oposiciones al cambio.

En tercer lugar, el hidrógeno debe ser almacenado de forma barata, eficiente y segura; sobre todo para usuarios finales a baja escala. Hoy en día, grandes industrias químicas y petroquímicas usan hidrógeno en diversos procesos, por lo que cuentan con sistemas de almacenamiento. Pero, aunque estos sistemas constituyen una tecnología madura, no necesariamente serían adecuados para otro tipo de usuarios.

De estos tres problemas el más difícil de resolver es el del almacenamiento de hidrógeno, particularmente para su uso en automóviles.

## El combustible hidrógeno

Para entender las complicaciones del almacenamiento de hidrógeno debemos conocer y entender las principales características de este.

El hidrógeno es el elemento químico más abundante del universo, sin embargo, no se encuentra libre en la natu-

raleza. El agua es el principal reservorio de hidrógeno en nuestro planeta, a partir de este recurso se deberá producir hidrógeno de forma sustentable. 9 Kg de agua contienen aproximadamente 1 Kg de  $H_2$ , y esta masa de hidrógeno tiene una energía equivalente a 2.75 Kg de gasolina. Esto se debe a que el hidrógeno tiene un poder calorífico, por unidad de masa, más alto en comparación con otros combustibles. Sin embargo, el hidrógeno es un gas poco denso a presión y temperatura ambiente, por lo que es necesario comprimirlo de forma importante para alcanzar una densidad energética (capacidad calorífica por unidad de volumen) adecuada. Esto impone requisitos de seguridad y eficiencia para los materiales destinados a contener hidrógeno gaseoso comprimido. Los proyectos de desarrollo actuales de las grandes armadoras de autos, e incluso algunos autos a hidrógeno comercialmente disponibles, implican el uso de tanques con hidrógeno gaseoso que está presurizado entre 350 y 700 atmósferas. A largo plazo este método de almacenamiento de hidrógeno podría ser peligroso. Por tanto, se buscan alternativas al almacenamiento gaseoso del mismo.

## El almacenamiento de hidrógeno

Además del almacenamiento gaseoso, el hidrógeno se puede almacenar como líquido (super) enfriado o formando parte de sólidos. El almacenamiento de hidrógeno líquido implica enfriar y mantener frío al hidrógeno a  $\sim 20$  K. Aunque esto es tecnológicamente posible, económicamente este tipo de almacenamiento es costoso y solo accesible para grandes industrias o centros altamente especializados (p. e. la NASA).

El almacenamiento en sistemas sólidos implica que el hidrógeno interactúe con materiales sólidos por medio de adsorción superficial o por medio de la formación de enlaces químicos (hidruros simples o complejos). En la adsorción superficial destacan varias nanoestructuras de carbono y los andamios moleculares que combinan la presencia de estructuras de carbono y centros metálicos (MOF, por sus siglas en inglés). Entre los hidruros simples y complejos destaca el  $MgH_2$ ,  $NaAlH_4$  y  $LiBH_4$ .

El almacenamiento de hidrógeno es considerado el problema fundamental a resolver para que las celdas de combustible a hidróge-

no se usen de forma masiva. Sin embargo, a la fecha ningún sistema o material almacenador de hidrógeno cumple al 100% los requisitos impuestos por el Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos de Norteamérica.

Entre los requisitos más destacados se pueden enumerar: i) Que el sistema de almacenamiento de hidrógeno contenga, al menos, 6% en peso de hidrógeno.

ii) Debe de operar de forma reversible para lograr, al menos, 10 000 ciclos de carga y descarga de hidrógeno.

iii) Las temperaturas y presiones de operación para la descarga de hidrógeno deben ser compatibles con la operación de las celdas de combustible; esto es, de 1 a 5 atmósferas de presión y una temperatura que puede estar entre la temperatura ambiente y hasta  $\sim 80$  °C.

iv) Las temperaturas y presiones para la carga de hidrógeno en los sistemas de almacenamiento no deben ser excesivas, de modo que sean tecnológicamente viables (particularmente para sistemas de almacenamiento a bordo).

v) Los ciclos de carga y descarga de hidrógeno deben ser equivalentes con los tiempos y rendimiento de los automóviles actuales de ga-

solina. Es decir, la carga debe realizarse en aproximadamente 5 minutos, mientras que el hidrógeno almacenado (entre 4 y 5 Kg) debe de rendir unos 400 Km, yendo a una velocidad crucero.

Todas estas características implican altas exigencias a los materiales de almacenamiento de hidrógeno. Actualmente se llevan a cabo importantes investi-

gaciones en Ciencia e Ingeniería de Materiales en todo el mundo con el fin de encontrar el material de almacenamiento de hidrógeno adecuado. Esperamos que pronto las celdas de combustible a hidrógeno sean una realidad.

*Karina Suarez realizó estudios doctorales en el CINVESTAV, siendo su línea de investigación los electrocatalizadores*

*para pilas de combustible. Realizó una estancia postdoctoral en el HZG, en Alemania, desarrollando materiales de almacenamiento de hidrógeno. Actualmente dirige un grupo de investigación sobre sistemas y materiales de almacenamiento de hidrógeno en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones de Materiales-UNAM.*

142

