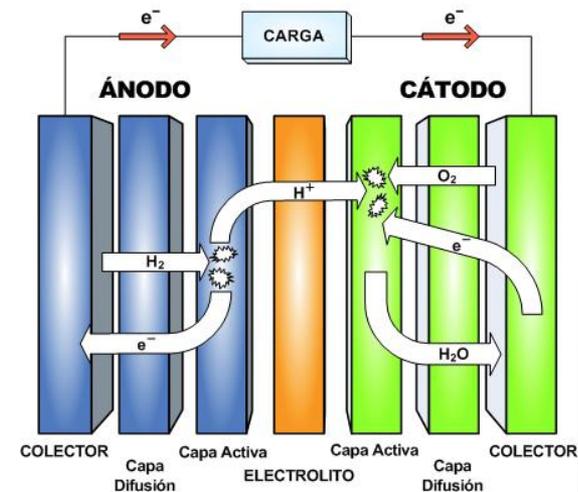
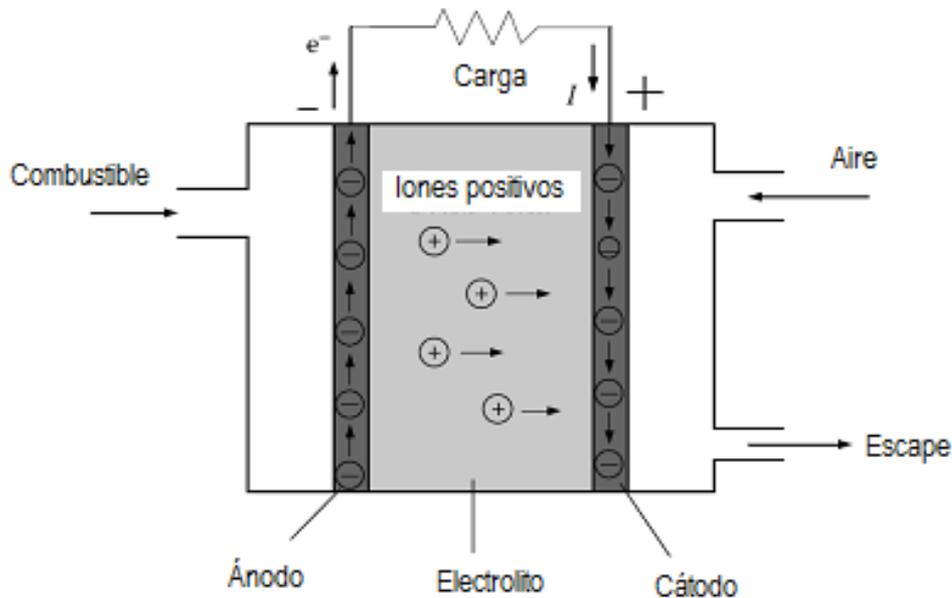


# LA PILA DE COMBUSTIBLE Y SISTEMA

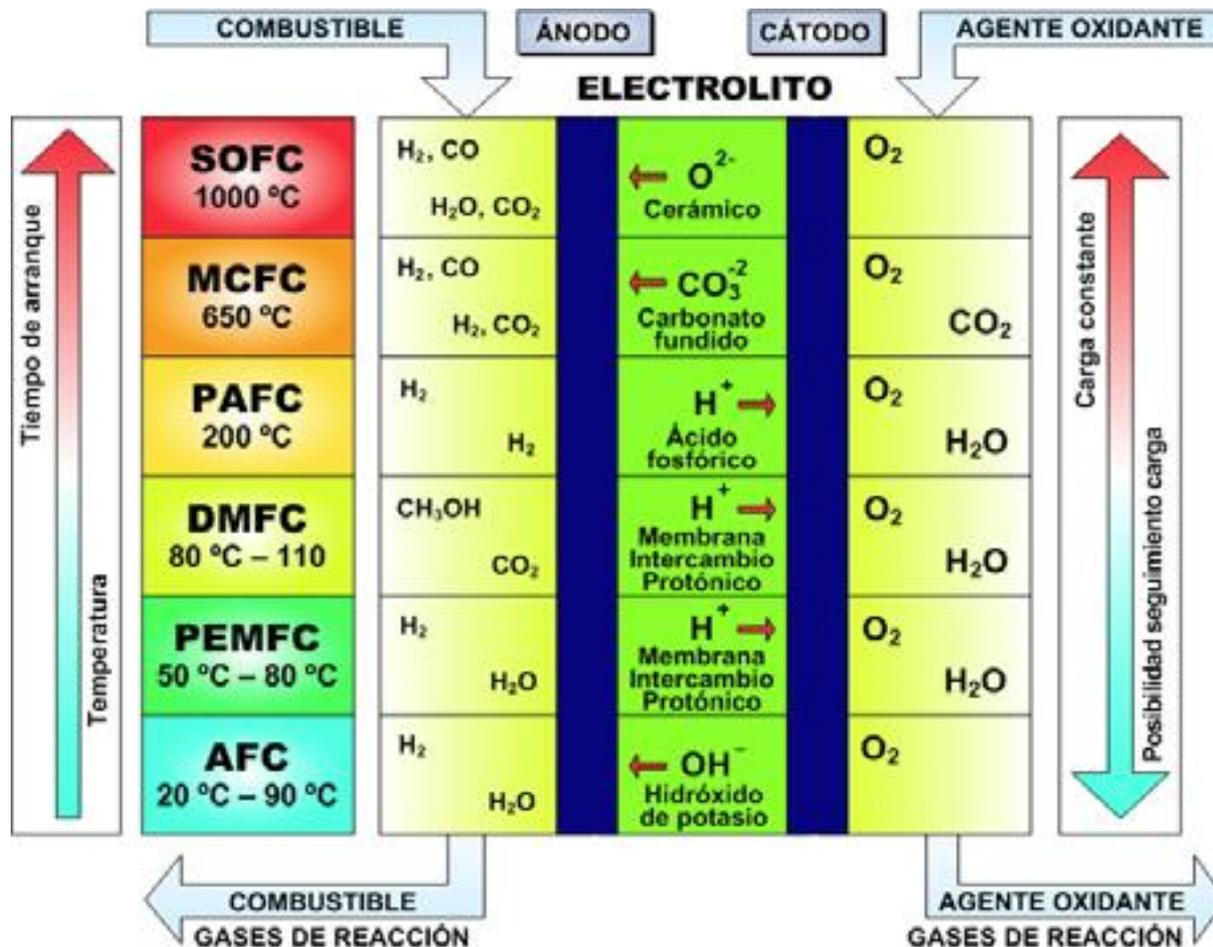


# INTRODUCCIÓN

La pila de combustible es una pila galvánica en la que la energía química del combustible se convierte directamente en energía eléctrica a través de un proceso electroquímico. El combustible y el oxidante se suministran continuamente y de forma separada a los dos electrodos de la pila donde tiene lugar una reacción. El electrolito es necesario para conducir los iones de un electrodo al otro.



# CLASIFICACIÓN PILAS DE COMBUSTIBLE

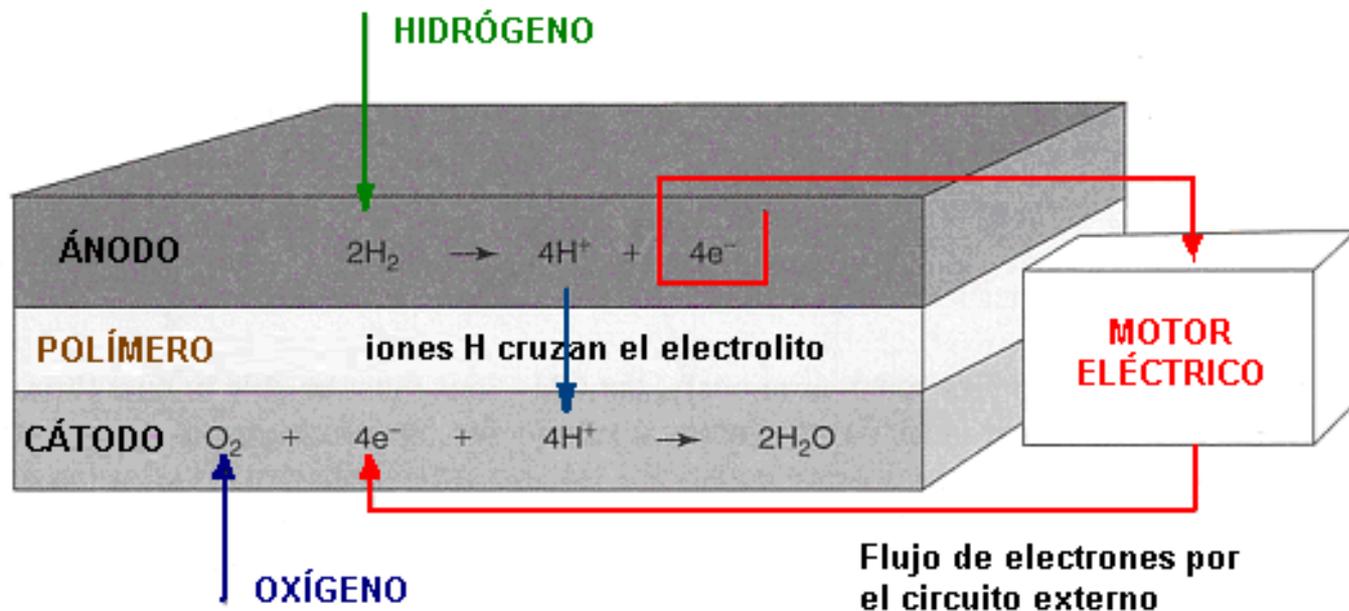


# PILA DE MEMBRANA POLIMÉRICA

Temperatura trabajo: 60 - 100 °C

Rendimiento: 40 - 50%

La más leve impureza del hidrógeno provoca daños en la pila.

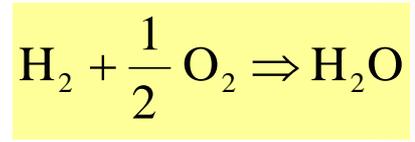


# TENSIÓN EN CIRCUITO ABIERTO

La reacción química en una pila es similar a la que tiene lugar en una batería. La tensión termodinámica de la pila está asociada con la energía liberada y el número de electrones transferidos en la reacción. La energía liberada por la reacción en la pila viene dado por el cambio en la energía libre de Gibbs



$$\Delta G_f = G_{f \text{ productos}} - G_{f \text{ reactivos}}$$



$\Delta \bar{g}_f$  de la reacción  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow H_2O$  para distinta temperaturas

FORMA DEL PRODUCTO H <sub>2</sub> O	TEMP °C	(kJ/mol)
LÍQUIDO	25	-237,2
LÍQUIDO	80	-228,2
GAS	80	-226,1
GAS	100	-225,2
GAS	200	-220,4
GAS	400	-210,3
GAS	600	-199,6
GAS	800	-188,6
GAS	1000	-177,4

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_{f H_2O} - \bar{g}_{f H_2} - \frac{1}{2} \bar{g}_{f O_2}$$

$$-2Ne = -2F \text{ culombios}$$

$$\text{Trabajo eléctrico} = \text{carga} \times \text{tensión} = -2FE \text{ julios}$$

$$-2FE = \Delta \bar{g}_f \quad E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F}$$

# RENDIMIENTO EN CIRCUITO ABIERTO: PROCESO REVERSIBLE

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s$$

Substance	Formula	$\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)	$\Delta S_{298}^0$ (kJ/mol K)	$\Delta G_{298}^0$ (kJ/mol)
Oxygen	O (g)	0	0	0
Hydrogen	H (g)	0	0	0
Carbon	C (s)	0	0	0
Water	H <sub>2</sub> O (l)	-286.2	-0.1641	-237.3
Water	H <sub>2</sub> O (g)	-242	-0.045	-228.7
Methane	CH <sub>4</sub> (g)	-74.9	-0.081	-50.8
Methanol	CH <sub>3</sub> OH (l)	-238.7	-0.243	-166.3
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	-277.7	-0.345	-174.8
Carbon monoxide	CO (g)	-111.6	0.087	-137.4
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	-393.8	0.003	-394.6
Ammonia	NH <sub>3</sub> (g)	-46.05	-0.099	-16.7

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta s}{\Delta H}$$

# IRREVERSIBILIDADES EN LA PILA

- PÉRDIDAS DE ACTIVACIÓN:  $\Delta V_{act}$

Están relacionadas con la velocidad de las reacciones electroquímicas que tiene lugar en la superficie del electrodo. Para que tengan lugar tanto las reacciones químicas como las electroquímicas, las especies que reaccionan deben vencer la barrera de activación.

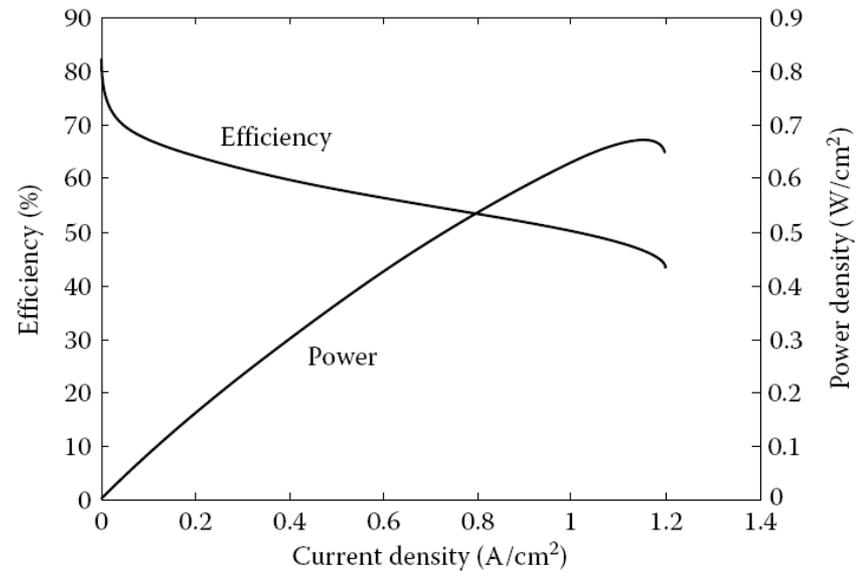
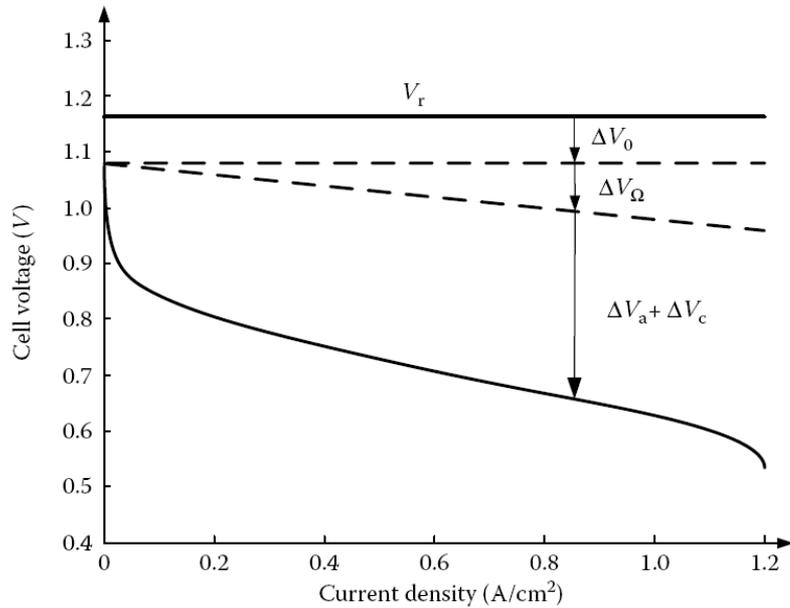
- PÉRDIDAS ÓHMICAS:  $\Delta V_{ohm}$

Están relacionadas con la resistencia del flujo de iones en el electrolito y con la resistencia del flujo de electrones en los electrodos. La pérdida óhmica ocurre en el electrolito y se reduce disminuyendo la distancia entre los electrodos y aumentando la conductividad iónica del electrolito. La resistencia electrónica disminuye siempre que los electrodos estén constituidos por materiales altamente conductores

- PÉRDIDAS POR CONCENTRACIÓN:  $\Delta V_{conc}$

Cuando un reactivo se absorbe rápidamente por un electrodo por reacción electroquímica, se establecen gradientes de concentración. Una lenta difusión del gas en los poros del electrodo o una lenta difusión de los reactivos – productos a través del electrolito contribuyen a las pérdidas por concentración, que conduce a una reducción en la presión parcial y, por tanto, a una caída de la tensión

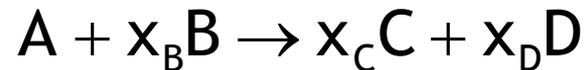
# RENDIMIENTO DE LA PILA DE COMBUSTIBLE



$$\eta_{fc} = \frac{V}{V_r^0}$$

# CONSUMO DE AIRE Y COMBUSTIBLE. RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

Los consumos de oxidante y combustible son proporcionales a la corriente generada. La reacción química en una pila de combustible se puede expresar como:



Donde A es el combustible y B el oxidante. La masa de combustible consumida asociada con la corriente extraída de la pila:

$$\dot{m}_A = \frac{M_A I}{1000 nF} \quad (\text{kg/s})$$

La reacción estequiométrica se puede expresar como:

$$\frac{\dot{m}_B}{\dot{m}_A} = \frac{x_B M_B}{M_A}$$

# CONSUMO DE AIRE Y COMBUSTIBLE. RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

Para la reacción estequiométrica del hidrógeno y oxígeno

$$\left( \frac{\dot{m}_{O_2}}{\dot{m}_{H_2}} \right)_e = \frac{0,5 M_{O_2}}{M_{H_2}} = \frac{0,5 \times 32}{2} = 8$$

La relación estequiométrica se puede definir como:

$$\lambda = \frac{(\dot{m}_{O_2} / \dot{m}_{H_2})}{(\dot{m}_{O_2} / \dot{m}_{H_2})_e}$$

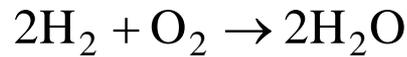
En la práctica las pilas de combustible operan con  $\lambda > 1$ , es decir con exceso de oxígeno sobre la relación estequiométrica, en orden a reducir la caída de tensión originada por la falta de concentración. Para pilas que trabajen con aire

$$\frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{(x_{O_2} M_{O_2}) / 0,21}{M_{H_2}}$$

$$\left( \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{H_2}} \right)_e = \frac{(0,5 M_{O_2}) / 0,21}{M_{H_2}} = \frac{(0,5 \times 32) / 0,21}{2} = 38$$

# GASTO MÁSICO DE OXÍGENO, AIRE E HIDRÓGENO en FUNCIÓN DE LA POTENCIA

Teniendo en cuenta la reacción global en la pila de combustible, 4 electrones se transfieren por cada mol de oxígeno



$$\text{carga} = 4F \times \text{cantidad de O}_2 \quad \Rightarrow \quad \dot{\text{O}}_2 = \frac{I}{4F} \text{ moles/s} \quad \Rightarrow \quad \dot{\text{O}}_2 = \frac{I \cdot z}{4F} \text{ moles/s}$$

$$P_{\text{pc}} = V_c \cdot I \cdot z \quad ; I = \frac{P_{\text{pc}}}{V_c \cdot z} \quad \Rightarrow \quad \dot{\text{O}}_2 = \frac{P_{\text{pc}}}{4F \cdot V_c} \text{ moles/s}$$

$$\dot{m}_{\text{O}_2} = \frac{32 \times 10^{-3} \cdot P}{4F \cdot V_c} = 8,29 \times 10^{-8} \times \frac{P_{\text{pc}}}{V_c} \text{ kg/s}$$

# GASTO MÁSICO DE OXÍGENO, AIRE E HIDRÓGENO

Sin embargo, el oxígeno forma parte del aire de admisión a la pila, de manera que se tiene que adatar la ecuación anterior al porcentaje de oxígeno en el aire. La proporción molar de aire que es oxígeno es 0,21, y la masa molar del aire es  $28,97 \cdot 10^{-3}$  kg/mol, luego

$$\dot{m}_{\text{aire}} = \frac{28,97 \times 10^{-3} \times P_{\text{pc}}}{0,21 \times 4F \times V_c} = 3,57 \times 10^{-7} \times \frac{P_{\text{pc}}}{V_c} \quad \text{kg/s}$$

$$\dot{m}_{\text{aire}} = 3,57 \times 10^{-7} \times \lambda \times \frac{P_{\text{pc}}}{V_c} \quad \text{kg/s}$$

Para el caso del hidrógeno

$$\dot{H}_2 = \frac{I \cdot z}{2F} \quad \text{moles/s} \quad \longrightarrow \quad \dot{H}_2 = \frac{P_{\text{pc}}}{2F \cdot V_c} \quad \text{moles/s}$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2} = \frac{2,02 \times 10^{-3} \cdot P}{2F \cdot V_c} = 1,05 \times 10^{-8} \times \frac{P_{\text{pc}}}{V_c} \quad \text{kg/s}$$

# GASTO MÁSIICO DE AIRE A LA SALIDA DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

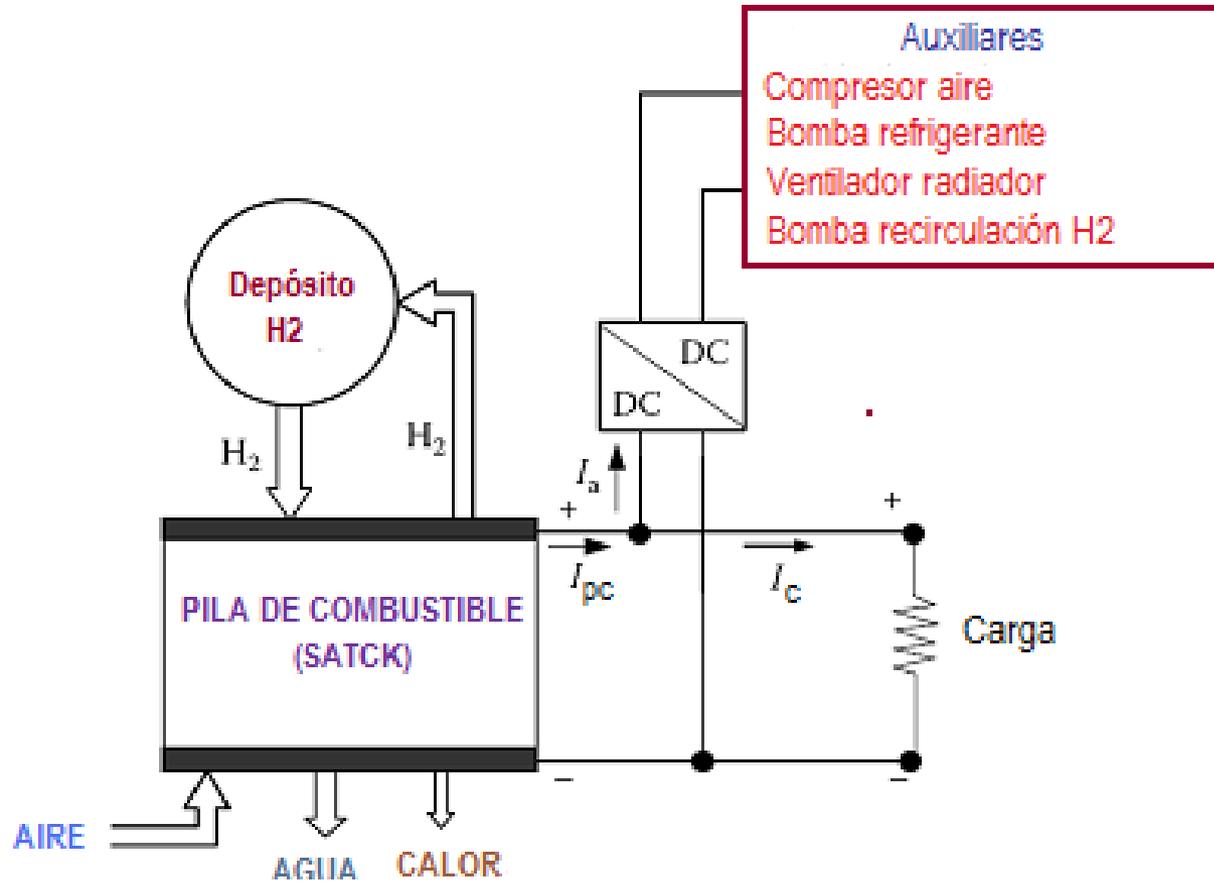
En algunas ocasiones es importante distinguir entre gasto másico de aire en la entrada y gasto másico a la salida. Esto es particularmente importante cuando se calcula la humedad, fundamental para cierto tipo de pilas, como las PEM. El gasto másico de aire a la salida, excluyendo el agua viene dado por la siguiente expresión:

$$\dot{m}_{\text{aire,esc}} = \dot{m}_{\text{aire}} - \dot{m}_{\text{O}_2}$$

La diferencia tiene su origen en el consumo de oxígeno.

$$\dot{m}_{\text{aire,esc}} = (3,57 \times 10^{-7} \times \lambda - 8,29 \times 10^{-8}) \times \frac{P_{pc}}{V_c} \quad \text{kg/s}$$

# CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE LA PILA DE COMBUSTIBLE



# SISTEMA DE REFRIGERACIÓN

El calor generado por una pila:

$$\dot{Q} = I \cdot (1,25 - V_c) \cdot z \quad [\text{W}]$$

$$\dot{Q} = P_{pc} \left( \frac{1,25}{V_c} - 1 \right)$$

## REFRIGERACIÓN POR AIRE

Supóngase una pila que opera a 50 °C. La tensión media de una célula es de 0,6 V (valor normal). Supóngase que el aire entra en la pila a 20 °C y sale a 50 °C. Sólo el 40% del calor generado por la pila se extrae por el aire-el resto se elimina por radiación o convección natural por las superficies exteriores.

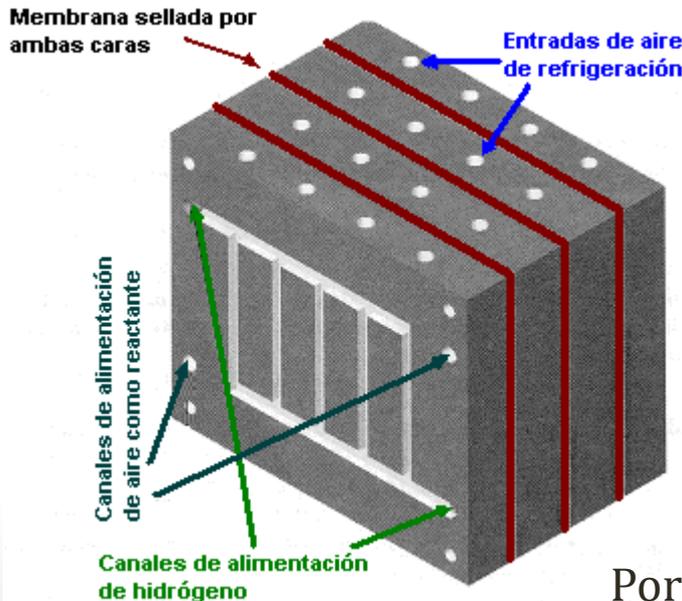
$$\dot{m} C_p \Delta T = 0,4 \cdot P_{pila} \left( \frac{1,25}{V_c} - 1 \right)$$

# SISTEMA DE REFRIGERACIÓN

Sustituyendo:  $C_p = 1,004 \text{ kJ/kgK}$ ,  $\Delta T = 30 \text{ K}$ ,  $V_c = 0,6 \text{ V}$

$$\dot{m} = 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot P_{\text{pila}} \quad \left( \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right)$$

El gasto másico del aire reactante tiene la siguiente expresión:



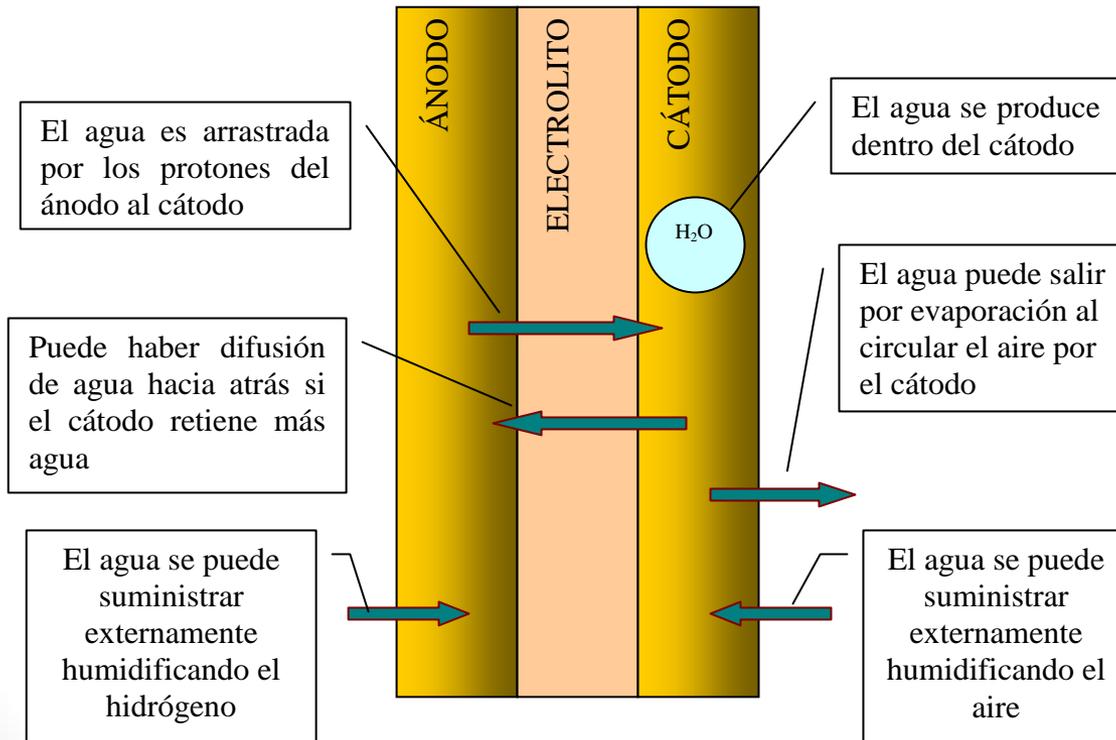
$$\dot{m} = 3,57 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \frac{P_{\text{pila}}}{V_c} \quad \left( \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right)$$

Por encima de los 5 kW la refrigeración es por agua



# SISTEMA DE HUMIDIFICACIÓN DEL AIRE

Un requerimiento fundamental en una PEMFC es mantener un alto grado de humedad en el electrolito para asegurar la conducción protónica. El agua se produce en forma líquida en el cátodo, y fluye a través de la membrana por diferentes procesos:



- El arrastre electroosmótico de protones unidos a  $x$  moléculas de agua
- El agua se acumula en el cátodo por arrastre electroosmótico desde el ánodo y por generación electroquímica. Ello da lugar a un flujo de retorno por difusión.

# SISTEMA DE HUMIDIFICACIÓN DEL AIRE

En las pilas es necesario humidificar el gas de alimentación de entrada. Para controlar este proceso es conveniente calcular la masa de agua que se le añade para alcanzar dicha humedad a cualquier presión y temperatura. La masa de cualquier especie en una mezcla es proporcional al producto del peso molecular y de la presión parcial. El peso molecular del agua es 18. El del aire es, generalmente, de 28,97. Por tanto:

$$H = \frac{m_w}{m_a} = \frac{18P_w}{28,97P_a} = 0,622 \frac{P_w}{P_a}$$

La presión parcial del aire no se conoce siempre, sólo la presión total P

$$P = P_a + P_w$$

$$m_w = 0,622 \frac{P_w}{P - P_w} m_a$$

$$P_w = \frac{0,420 P_{\text{salida}}}{\lambda + 0,210}$$

# PRODUCCIÓN DE AGUA

En una pila de combustible de hidrógeno, la tasa de agua producida es de 1 mol por cada 2 electrones

$$\dot{H}_2O = \frac{P_{pc}}{2F \cdot V_c} \quad \text{moles/s}$$

Sabiendo que la masa molecular del agua es de  $18,02 \times 10^{-3}$  kg/mol

$$\dot{m}_{H_2O} = 3,94 \times 10^{-8} \times \frac{P_{pc}}{V_c} \quad \text{kg/s}$$

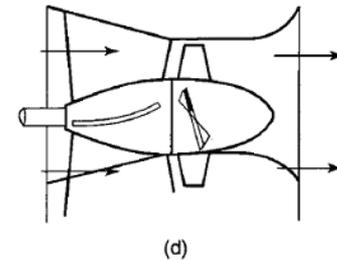
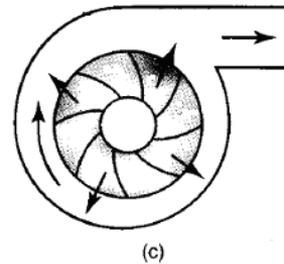
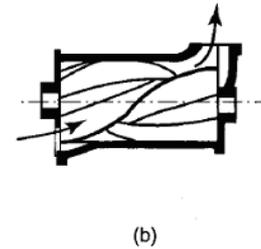
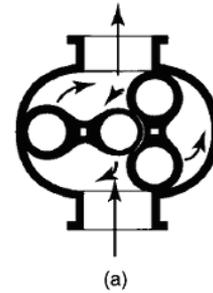
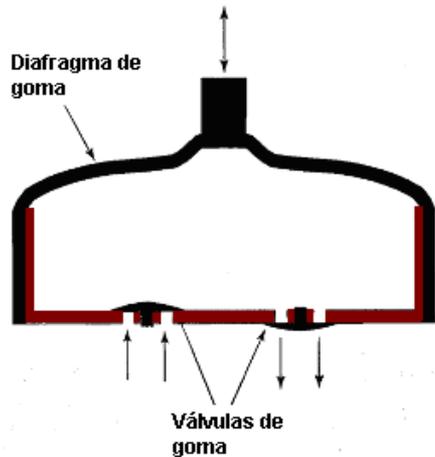
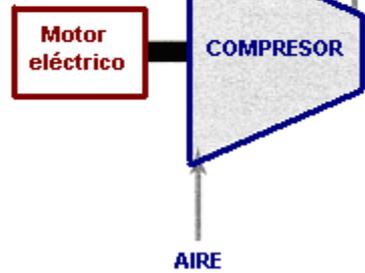
A modo de ejemplo, para una pila de 1 kW durante 1 hora de funcionamiento, con un rendimiento del 47% y tensión por celda de 0,7 V

$$\dot{m}_{H_2O} = 3,94 \times 10^{-8} \times \frac{1000}{0,7} = 1,33 \times 10^{-4} \quad \text{kg/s}$$

De manera que masa de agua producida en 1 hora

$$m_{H_2O} = 1,33 \times 10^{-4} \times 60 \times 60 = 0,48 \quad \text{kg}$$

# SISTEMA DE COMPRESIÓN



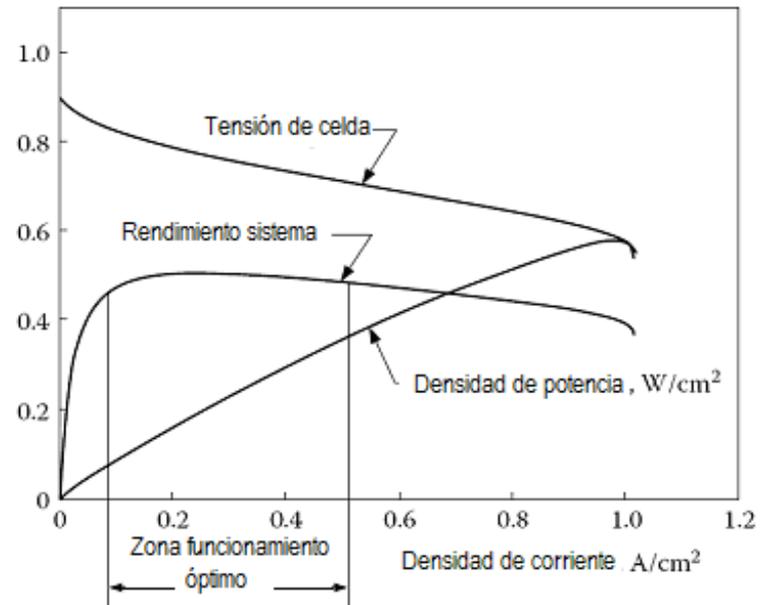
# EL COMPRESOR DEL AIRE

De entre todos los auxiliares, el que más consume es el compresor de aire. La potencia consumida es alrededor de un 10% la potencia de la pila. El resto, consumen mucho menos comparado con el compresor de aire.

$$P_{\text{comp},i} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \dot{m}_{\text{aire}} RT \left[ \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\gamma-1/\gamma} - 1 \right]$$

Teniendo en cuenta el rendimiento del compresor,

$$P_{\text{comp},e} = \frac{P_{\text{comp},i}}{\eta_{\text{comp}}}$$



# ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

- COMPRIMIDO
- LICUADO
- HIDRUROS METÁLICOS

# HIDRÓGENO COMPRIMIDO

La masa de hidrógeno almacenada en un volumen  $V$  a una presión  $p$ , se calcula a través de la ecuación de los gases ideales

$$m_{\text{H}_2} = \frac{pV}{RT} M_{\text{H}_2}$$

$$E_{\text{H}_2} = m_{\text{H}_2} H_c$$

# HIDRÓGENO LICUADO

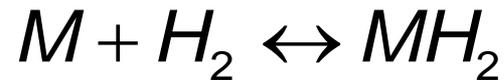
Otro modo de almacenar el hidrógeno es licuarlo hasta temperaturas criogénicas ( $-259,2$  °C). Los problemas de densidad que afectan al hidrógeno comprimido también le afectan al licuado. En efecto, la densidad del hidrógeno líquido es muy baja y 1 L de hidrógeno líquido solo pesa  $71 \cdot 10^{-3}$  kg. Esta baja densidad implica que el contenido energético del hidrógeno líquido sea 8,52 MJ/L.



Plástico de sellado de hidrógeno  
Fibra de carbono para asegurar la resistencia de la presión  
Fibra de vidrio reforzada con plástico para proteger la superficie



# HIDRUROS METÁLICOS



El hidrógeno se suministra a una presión ligeramente por encima de la atmosférica dentro del depósito (presiones mayores acelerarían la carga pero la alta temperatura alcanzada dañaría el material). La reacción tiene lugar hacia la derecha y se forma el metal hidruro. La reacción es algo exotérmica, por lo que algo de refrigeración durante el proceso es necesario. Un vez que el metal ha reaccionado con el hidrógeno, la presión del depósito sube, este es el indicativo por el cual debe de pararse el suministro de hidrógeno.

La presión después del sellado del depósito no superará los 2 bar. El hidrógeno se une a más de 80 elementos metálicos formando enlaces débiles que almacenan hidrógeno hasta que se calientan, ya que la reacción en el otro sentido es algo endotérmica y debe suministrarse energía, utilizando, por ejemplo, agua caliente o aire procedente de la pila de combustible. **Una de las ventajas de este método es que es muy seguro.**

# ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

	<b>GASOLINA REFERENCIA</b>	<b>H<sub>2</sub> COMPR. (34 – 69 MPa)</b>	<b>H<sub>2</sub> LÍQUIDO (20 K)</b>	<b>M. HIDRURO FeTi (1,2%)</b>
Energía (MJ)	664	664	664	664
Peso Combustible (kg)	13,9	4,7	4,7	4,7
Peso Tanque (kg)	6,3	63,3-86	18,6	547,5
Peso Sistema Combustible (kg)	20,4	67,9-90,5	23,3	552
<b>Volumen (l)</b>	18,9	409-227	178	189,3

# SEGURIDAD DEL HIDRÓGENO

	HIDRÓGENO	METANO	GASOLINA
Límites de inflamabilidad (%)	4,0 - 75	5,3 - 15	1,0 – 7,6
Mínima energía de activación (mJ)	0,02	0,29	0,24
Temperatura de autoinflamación (°C)	585	440	228 - 471
Visibilidad de llama	NO	SI	SI
Toxicidad	NO	SI	SI
Emisiones (g CO <sub>2</sub> / kJ)	0	55	80

## VENTAJAS

TEMPERATURA DE AUTOINFLAMACIÓN ALTA

FÁCIL DISPERSIÓN Y DILUCIÓN FUERA DE LOS LÍMITES DE INFLAMABILIDAD

NO TOXICIDAD

## INCONVENIENTES

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN BAJA

INTERVALO DE INFLAMABILIDAD ALTO

LLAMA NO VISIBLE

# SEGURIDAD DEL HIDRÓGENO



Experimento: M. Swain y Univ. Miami



1937 HINDERBURG