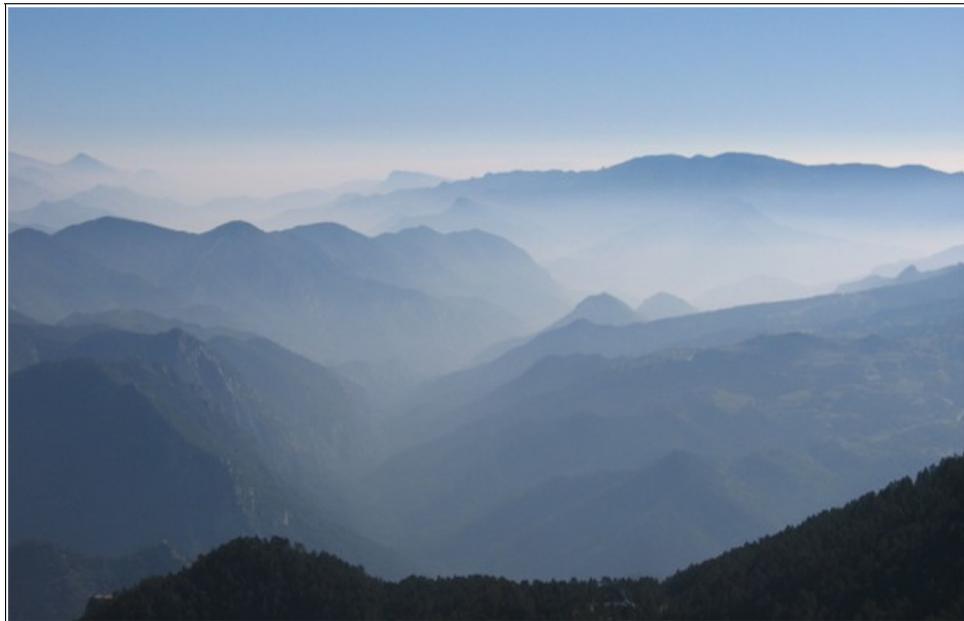


## 2. ESTADO DEL ARTE

El temor por el **cambio climático**, claramente patente en infinidad de detalles de la naturaleza, como el deshielo de los polos, los cambios de temperatura oceánicos, la variación en los períodos vitales de aves y animales, etc, está llevando a la sociedad mundial a una “lenta” **asimilación de la situación**, debido a la negativa de muchas entidades a la pérdida de dinero que les reporta el abuso sobre los recursos naturales.

La **razón** que se impone en el bando de la **negación** del cambio climático se basa en el hecho de que todos estos cambios no son nuevos y se han dado en la historia de nuestro planeta debido a variables que no podemos controlar, como los estados de nuestra estrella, el Sol.

Sin embargo, lo que siempre se pretende ocultar es el detalle aplastante que definitivamente enmarca este cambio global en su **sentido antropogénico**: todas estas variaciones están ocurriendo a una **velocidad** increíble y para nada “natural”, y estos rápidos cambios son los que anuncian el desastre natural inminente y su causa humana.



*Imagen 1: montañas nubladas en sudamerica*

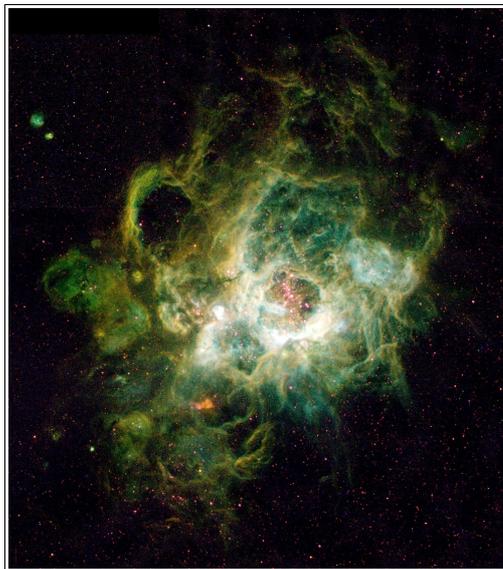
Por suerte para la Tierra hay directivos y gente con poder, gubernamental o económico, multinacionales o grandes países, que están decididos a tomar un papel de responsabilidad que la mayoría de políticos y presidentes de empresas olvidan en favor del beneficio arrollador de estrategias sin miramientos. Es el tipo de responsabilidad que necesita nuestra sociedad, que de ejemplo a las generaciones futuras, porque serán éstas las que tendrán que pagar por la incompetencia y las excusas egoístas del pasado.

En las decisiones de estos directivos responsables están las **nuevas tecnologías basadas en energías renovables**: la solar, la eólica, combustibles más limpios, etc. Y en este cuadro dibujado de energías renovables está la variable más importante de trabajo para los ingenieros: la eficiencia energética. Esta es la llave que abrirá la puerta definitiva para que los combustibles y las energías más contaminantes sean enterradas en el pasado.

Uno de estos nuevos combustibles es a su vez el más abundante del universo: el **Hidrógeno**; y el método actual para aprovecharlo es el uso de las pilas de combustible.

## 2.1. Hidrógeno

El hidrógeno es un elemento químico **más ligero**, **más pequeño** y **más abundante**, constituyendo más del 75% de la materia visible del Universo. Está en todos los cuerpos del Cosmos, pero sobre todo en las estrellas, donde conforma el combustible básico de las reacciones de fusión nuclear que dan lugar al resto de compuestos químicos de la naturaleza. Como diría Carl Sagan, somos "polvo de estrellas", pues toda la química que nos rodea tiene origen en los compuestos generados a partir del Hidrógeno de las estrellas, que en los primeros miles de millones de años, en esta región del Universo que ocupamos, fue expulsado como polvo de estrellas y con el tiempo ha formado lo que ahora somos.



*Imagen 2: una enorme región de hidrógeno ionizado en la Galaxia del Triángulo*

Es interesante y curioso pensar en el Hidrógeno como el **combustible del futuro**, aunque no sea con la idealizada fusión que tanta energía genera en las estrellas. Es, al menos, un primer paso, pero sobre todo una esperanza ante el cambio climático.

### 2.1.1. Propiedades del Hidrógeno

Hidrógeno, del latín "hydrogenium", y éste del griego antiguo ὕδωρ (hydor): "agua" y γένος-ou(genos): "generador".

El hidrógeno es un elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico de 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico (H<sub>2</sub>) incoloro, inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica de 1,00794 u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la

materia visible del universo.

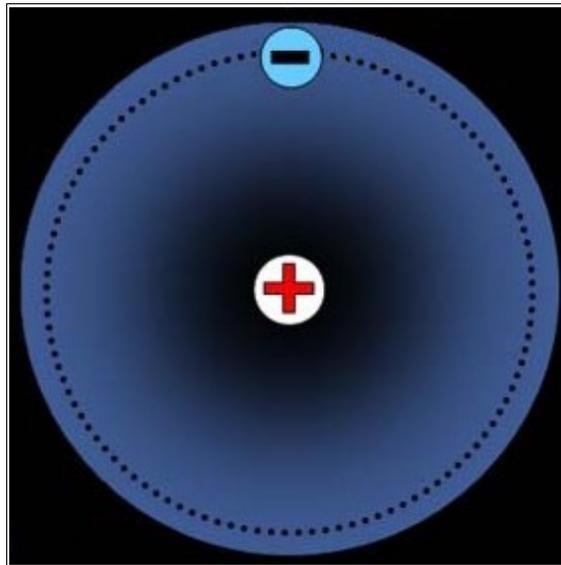


Imagen 3: protón y electrón en el átomo de Hidrógeno

La palabra hidrógeno puede referirse tanto al elemento atómico, como a la molécula diatómica ( $H_2$ ) que se encuentra en trazas en la atmósfera terrestre. Los químicos tienden a referirse a esta molécula como dihidrógeno, molécula de hidrógeno, o hidrógeno diatómico, para distinguirla del elemento.

Como ya se ha indicado, el hidrógeno es el elemento más abundante, constituyendo el 75% de la masa y el 90% de los átomos del universo. Se encuentra en abundancia en las estrellas y en los planetas gigantes gaseosos, sin embargo, en la atmósfera terrestre se encuentra tan sólo una fracción de 1 ppm en volumen.

Como la mayoría de los elementos gaseosos, el hidrógeno es diatómico (sus moléculas contienen dos átomos), pero a altas temperaturas se disocia en átomos libres. Sus puntos de ebullición y fusión son los más bajos de todas las sustancias, a excepción del helio. Su punto de fusión es de  $-259,2\text{ }^\circ\text{C}$  y su punto de ebullición de  $-252,77\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $0\text{ }^\circ\text{C}$  y bajo 1 atmósfera de presión tiene una densidad de  $0,089\text{ g/l}$ . Su masa atómica es  $1,007$ . El hidrógeno líquido, obtenido por primera vez por el químico británico James Dewar en 1898, es incoloro (excepto en capas gruesas, que tienen un aspecto azul pálido) y tiene una densidad relativa de  $0,070$ . Si se deja evaporar rápidamente bajo poca presión se congela transformándose en un sólido incoloro.

El hidrógeno es una mezcla de dos formas diferentes, ortohidrógeno (los núcleos giran en paralelo) y parahidrógeno (los núcleos no giran en paralelo). El hidrógeno ordinario está compuesto de unas tres cuartas partes de ortohidrógeno y una cuarta parte de parahidrógeno. Los puntos de ebullición y fusión de ambas formas difieren ligeramente de los del hidrógeno ordinario. El hidrógeno puro puede obtenerse por adsorción del hidrógeno ordinario en carbón a una temperatura de  $-225\text{ }^\circ\text{C}$ .

Se sabe que el hidrógeno tiene tres isótopos. El núcleo de cada átomo de hidrógeno ordinario está compuesto de un protón. El deuterio, que está presente en la naturaleza en una proporción de 0,02%, contiene un protón y un neutrón en el núcleo de cada átomo y tiene una masa atómica de dos. El tritio, un isótopo radiactivo e inestable, contiene un protón y dos neutrones en el núcleo de cada átomo y tiene una masa atómica de tres.

El hidrógeno en estado libre sólo se encuentra en muy pequeñas cantidades en la atmósfera, aunque en el espacio interestelar abunda en el Sol y otras estrellas, siendo de hecho el elemento más común en el Universo. En combinación con otros elementos se encuentra ampliamente distribuido en la Tierra, en donde el compuesto más abundante e importante del hidrógeno es el agua, H<sub>2</sub>O. El hidrógeno se halla en todos los componentes de la materia viva y de muchos minerales. También es parte esencial de todos los hidrocarburos y de una gran variedad de otras sustancias orgánicas. Todos los ácidos contienen hidrógeno; una de las características que define a los ácidos es su disociación en una disolución, produciendo iones hidrógeno.

### **2.1.1.1. Propiedades del Hidrógeno gaseoso**

Las propiedades físicas y químicas de los combustibles gaseosos como el metano, propano e hidrógeno son bastante diferentes de los combustibles líquidos más comúnmente usados como la gasolina. El hidrógeno no es ni más ni menos peligroso en sí que la gasolina, el propano o el metano. La contribución potencial de una propiedad en particular del hidrógeno a un peligro determinado depende fuertemente de las condiciones específicas bajo las cuales el hidrógeno es liberado y/o confinado.

Las propiedades más importantes del hidrógeno relativas a la seguridad se resumen en los siguientes puntos:

|  |                          |
|--|--------------------------|
| Densidad del gas                       | 0.0838 kg/m <sup>3</sup> |
| Peso molecular                         | 2.02 g/mol               |
| Punto de ebullición                    | 20.3 K                   |
| Toxicidad                              | No es toxico             |
| Temperatura de autoignición            | 685 K                    |
| Mínima energía para la ignición        | 0,02 mJ                  |
| Límites de inflamabilidad en el aire   | 4.1 – 75 (vol %)         |
| Límites de detonabilidad en el aire    | 18.3 – 59 (vol %)        |
| Energía de explosión                   | 2 kg TNT/m <sup>3</sup>  |
| Velocidad ascensional NTP              | 1.2 – 9 cm/s             |
| Velocidad de difusión en el aire a NTP | ~ 2 cm/s                 |
| Coefficiente de difusión a NTP         | 0.61 cm <sup>2</sup> /s  |
| Composición estequiométrica a NTP      | 29.53 vol %              |

*Tabla 1: propiedades del hidrógeno gaseoso*

- **Densidad:** es el más ligero de los elementos.
- **Densidad respecto al aire:** el hidrógeno gaseoso a temperatura ambiente tiene mucha menos densidad que el aire.
- **Difusión:** aunque el transporte de gas por difusión es mucho menor que el debido a la diferencia de densidad con el aire, el hidrógeno se difunde en el aire mucho más deprisa que otros gases combustibles.
- **Color, olor, gusto y toxicidad:** el hidrógeno como el metano y propano es incoloro, inodoro e insípido y no tóxico.
- **Inflamabilidad y características de la llama:** el hidrógeno es inflamable en el aire en un amplio rango de concentraciones y arde, en ausencia de impurezas, con una llama casi invisible.
- **Energía de ignición:** el hidrógeno puede entrar en ignición con una cantidad de energía muy pequeña.
- **Límites de detonación:** el hidrógeno puede detonar en un rango de concentración bastante amplio cuando está confinado pero es muy difícil que detone en espacios abiertos.
- **Velocidad de la llama:** el hidrógeno, para concentraciones medias, tiene una velocidad de llama mayor que otros combustibles.
- **Temperatura de ignición:** el hidrógeno tiene mayor temperatura de ignición que los combustibles comunes.

Algunas de las propiedades anteriores son menos críticas que otras desde el punto de vista de la seguridad. Tan sólo un pequeño número de ellas se pueden considerar decisivas a la hora de evaluar los peligros potenciales y establecer sus factores de riesgo. Las condiciones normales de temperatura y presión (NTP) corresponden a propiedades a 0°C y 1 atmósfera.

Se debe realizar una distinción entre la velocidad de empuje y la velocidad de difusión. El empuje responde a la velocidad de una nube de gas que permanece cohesionada. La difusividad describe la velocidad a la cual las moléculas individuales penetran en el volumen de otro gas. Ambos parámetros son necesarios para explicar la velocidad con la que la nube de hidrógeno se dispersa en el aire.

- **Velocidad de difusión en el aire a NTP:** la velocidad a la cual un combustible gaseoso se difunde en el aire.
- **Velocidad ascensional en el aire NTP:** la velocidad a la cual el combustible gaseoso se eleva en el aire por las fuerzas de empuje.
- **Energía térmica radiada:** energía emitida por radiación desde la zona de

combustión hacia sus proximidades.

- **Quenching en el aire a NPT:** la máxima distancia, entre dos superficies planas de acero, que evita la propagación de las llamas o chispas a través de dicha separación.
- **Distancia de inducción a la detonación a NPT:** la distancia necesaria para que una deflagración se convierta en una detonación en una mezcla aire/hidrógeno.
- **Limitación de oxígeno:** la concentración mínima de oxígeno que soportaría la propagación de la llama en una mezcla con concentraciones desconocidas de combustible, aire y nitrógeno. Si esta mezcla contiene menos de un 5% en volumen de oxígeno la llama no podrá propagarse.
- **Máxima distancia experimental de seguridad (MESG) en el aire a NTP:** la combustión del combustible depende en gran medida de si el proceso ocurre en una zona total o parcialmente confinada, o bien en espacios abiertos dado que la sobrepresión puede provocar una situación de accidente.

### 2.1.1.2. Propiedades del Hidrógeno líquido

El hidrógeno líquido es el segundo líquido criogénico de menor temperatura después del helio. La relación densidad hidrógeno líquido densidad hidrógeno a temperatura ambiente es muy alta (845). El calor de vaporización es muy pequeño comparado con el de otros combustibles criogénicos. La viscosidad del hidrógeno líquido es muy pequeña comparada con otros combustibles criogénicos. El coeficiente de difusividad del vapor es muy alto. La velocidad de vaporización para vertidos líquidos en el caso estacionario es extremadamente rápida. La velocidad de combustión de los líquidos vertidos es muy rápida. La energía de explosión del hidrógeno líquido en unidades de TNT es menor que para otros combustibles. La presión necesaria para mantener líquido el hidrógeno a temperatura ambiente es muy grande.

|  |                            |
|--|----------------------------|
| Temperatura del líquido a NBP                    | 20.3 K                     |
| Calor de vaporización                            | 0.46 MJ/kg                 |
| Densidad del líquido a NBP                       | 71 kg/m <sup>3</sup>       |
| Densidad del vapor a NBP                         | 1.34 kg/m <sup>3</sup>     |
| Relación líquido NBP / gas NTP                   | 845                        |
| Relación vapor NBP / gas NTP                     | 53                         |
| Velocidad de vaporización de vertidos sin arder  | 2.5 – 5.0 cm/min           |
| Velocidad de combustión de vertidos              | 3.0 – 6.6 cm/min           |
| Energía por explosión de combustible líquido NBP | 1.71 g TNT/cm <sup>3</sup> |

Tabla 2: propiedades del hidrógeno líquido

## 2.1.2. Producción de Hidrógeno

Actualmente existen tres métodos para obtener hidrógeno: reformado de combustibles, electrolisis, y producción biológica. En todos estos campos hay gran cantidad de proyectos de investigación, en busca de procesos limpios y eficientes.

### 2.1.2.1. Reformado de combustibles

El reformado de combustibles **extrae**, mediante reacciones químicas, el **hidrógeno** contenido en **combustibles fósiles**. Entre los combustibles factibles de reformado están el carbón, la gasolina, el metanol, las naftas, el diesel, el gas natural o el etanol. Es la técnica más económica para obtener hidrógeno, pero también genera gran cantidad de sustancias de **desecho**.

### 2.1.2.2. Electrolisis

La electrólisis o electrolisis es un método de **separación de los elementos** que forman un compuesto **aplicando electricidad**. Es un método limpio de transformación energética con una eficiencia cercana al 100%. Alimentado por fuentes renovables, puede considerarse la base de un sistema plenamente **ecológico** de producción y almacenamiento energético.

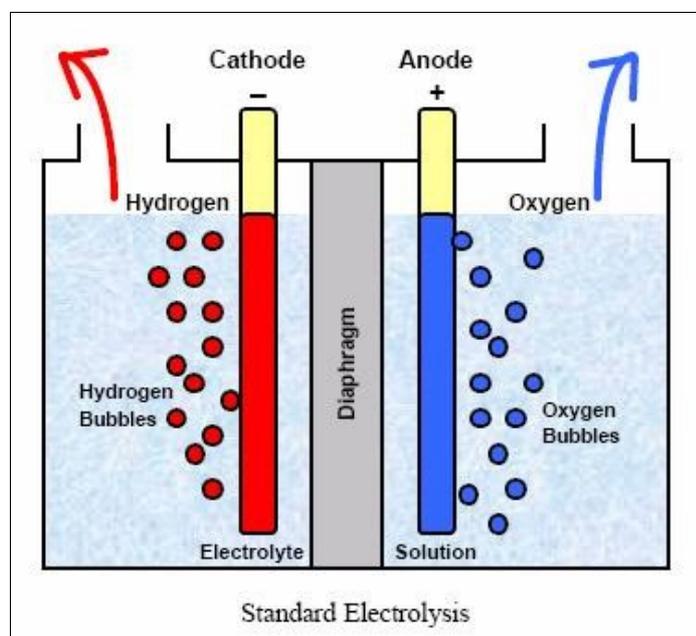


Imagen 4: proceso de electrolisis

### 2.1.2.3. Producción biológica

La producción de hidrógeno por biofotólisis, también citada como fotodisociación

biológica del agua, se refiere a la **conversión de agua y energía solar a hidrógeno y oxígeno usando microorganismos**, comúnmente microalgas y /o cianobacterias.

### 2.1.3. Almacenamiento de Hidrógeno

Existen distintos métodos para el transporte y almacenamiento de hidrógeno. Las posibilidades dependen de la aplicación para la que se destina el hidrógeno y de la complejidad de ejecución. Los sistemas de almacenamiento y transporte de hidrógeno pueden ser clasificados en función de su estado gaseoso, líquido o sólido: gases comprimidos, líquidos criogénicos e hidruros metálicos.

#### 2.1.3.1. Gases comprimidos

Puesto que los sistemas y métodos de producción generan hidrógeno gaseoso y que se emplea en su forma gaseosa, a priori es ventajoso almacenarlo y transportarlo en dicho estado. Por ello se hace uso de botellas a cierta presión. Sin embargo la comparación frente a otros combustibles indica que el almacenamiento del hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no es competitivo. Esto es debido a la baja densidad del hidrógeno gaseoso y al alto coste de los recipientes a presión. El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido es **voluminoso** y/o **pesado** y el **coste** por unidad de energía es **alto**.

Para aplicaciones móviles se usan depósitos ultraligeros con nuevos materiales que cubren forman varias capas:

- Interior resistente a la penetración del hidrógeno realizado en una sola pieza sin soldaduras.
- Envoltura de composite (glosario) de carbono de altas prestaciones.
- Cubierta reseistente a impactos.

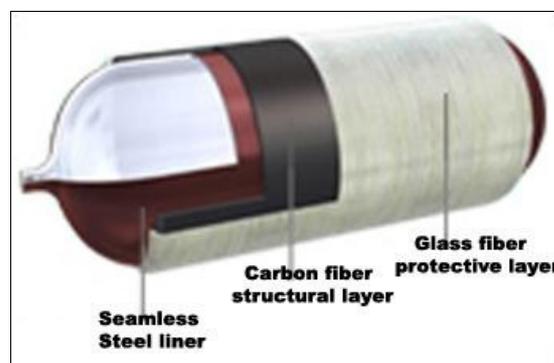


Imagen 5: depósito de composite

### 2.1.3.2. Líquidos criogénicos

La criogenización está íntimamente relacionada con las propiedades y usos de los **materiales a temperaturas extremadamente bajas** en las etapas de producción, almacenamiento y operación de los fluidos criogénicos. A pesar de las dificultades, la **tecnología** para el manejo y almacenamiento de hidrógeno líquido se ha desarrollado de forma **exitosa**. Una vez que el hidrógeno ha sido licuado y purificado se necesita de un sistema que permita su trasiego y almacenaje. Los objetivos principales de estos sistemas están orientados a minimizar las pérdidas de fluido criogénico y a mantener las velocidades de transferencia dentro de unos parámetros de seguridad, fiabilidad y costes. El avance experimentado en el desarrollo de materiales y técnicas para el aislamiento ha sido formidable, y existen múltiples sistemas para el aislamiento, la mayoría de ellos empleados en el almacenamiento. El funcionamiento de estos depósitos de almacenamiento varía y depende principalmente del tipo de aislamiento empleado, del tamaño y forma del depósito y del soporte estructural del mismo.

### 2.1.3.3. Hidruros metálicos

La tecnología de hidruros metálicos presenta **ventajas** frente a lo voluminoso de los sistemas de almacenamiento **gaseoso** y a lo poco práctico de los sistemas **criogénicos**. Presenta tres categorías en función del enlace químico utilizado: iónico, metálico y covalente. De tal manera se **almacenan las moléculas de hidrógeno en el metal**, siguiendo un proceso dificultoso de carga y descarga del hidrógeno. Presenta problemas de seguridad y deterioro del material, así como una baja densidad de energía.

## 2.1.3. Hidrógeno como combustible

El conjunto de **tecnologías** especialmente **desarrolladas** en el siglo XX, ha **elevado** el nivel de **consumo** de energía per capita en la mayoría de los países. Esta mayor cantidad de energía permite incrementar la producción de alimentos, considerando que el riego y los fertilizantes son en buena medida el resultado del dominio energético dentro del bagaje cultural evolutivo de la humanidad, hechos que han posibilitado el incremento vertiginoso de la población global. Toda esta bonanza que parecía orientada hacia un destino continuo y mejor, colapsa y resulta inconveniente para el interés común.

Afortunadamente, el ingenio humano, impulsado muchas veces por la necesidad de encontrar alternativas, está logrando en las fuentes renovables directas o derivadas del sol, como el viento, la hidráulica, la geotermia y la biomasa, el recurso energético primario que le permite mantener el consumo per capita e incluir al tercio de población mundial, hoy todavía carente de servicios energéticos.

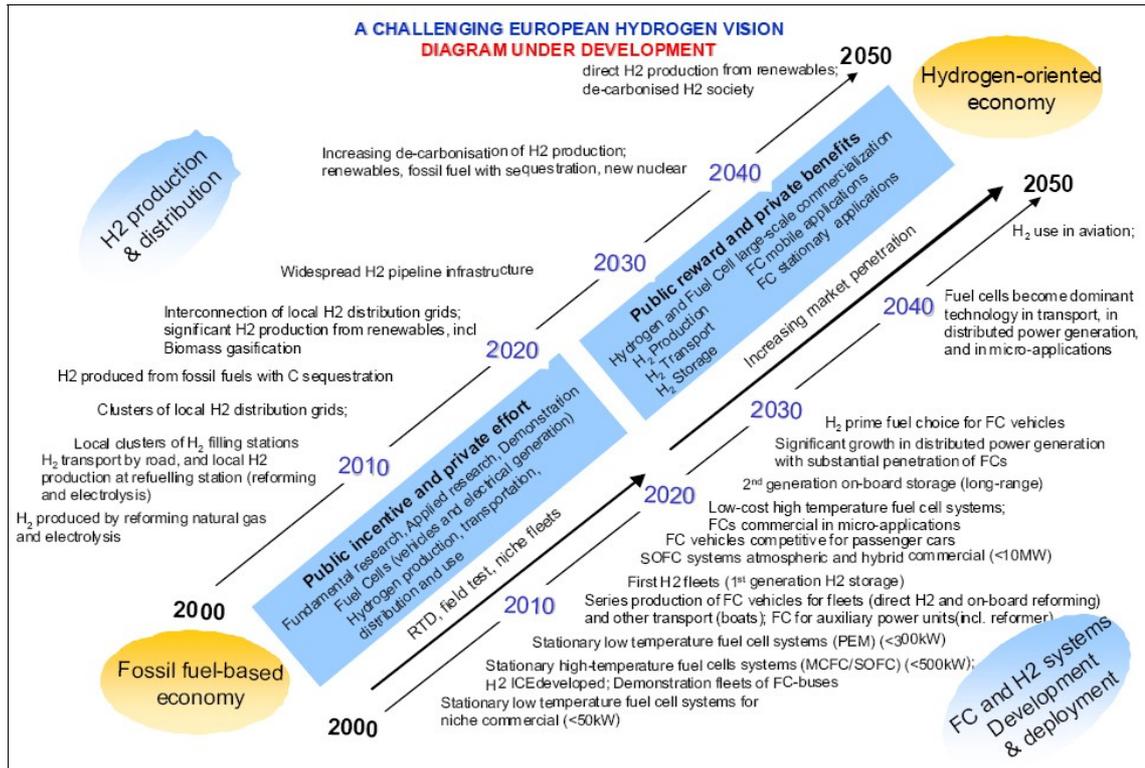


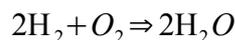
Imagen 6: diagrama del desarrollo esperado del Hidrógeno (AEH2)

La tecnología del **hidrógeno** es una de las **alternativas** energéticas al **petróleo** que permitiría sortear los problemas ambientales que plantea el actual uso de combustibles fósiles, que es insostenible, pero sólo en el plazo de varias décadas, y a condición de que se invierta masivamente desde ahora.

El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados o directamente como combustible de motores. Las principales ventajas de este compuesto se centran en las elevadas eficacias que pueden alcanzarse y en que el único producto de su combustión es vapor de agua.

### 2.1.3.1 Combustión directa

La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro:



El principal **inconveniente** de esta reacción es la **alta temperatura** desarrollada en la zona de la llama, superior a 3.000°C, lo que acarrea problemas con los materiales de los equipos. Para solventarlos puede recurrirse a la inyección de agua adicional, lo que

permite ajustar la temperatura del vapor al valor deseado, pudiendo obtenerse vapor saturado o sobrecalentado.

Otra alternativa es recurrir al empleo de catalizadores basados en platino (combustión catalítica), consiguiendo que la reacción tenga lugar a menores temperaturas.

Los gases de combustión producidos pueden llevarse directamente a una turbina de gas o a un ciclo combinado de turbina de vapor/turbina de gas para la generación de electricidad.

### **2.3.1.2. Combustible de motores**

Una de las aplicaciones tradicionales del hidrógeno ha sido como combustible de **cohetes** y **transbordadores** espaciales. Los programas espaciales son los mayores consumidores de hidrógeno líquido, habiendo adquirido gran experiencia en su manejo que puede ser la base de futuros desarrollos en otros campos.

El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está recibiendo cada vez más atención. El hidrógeno es un excelente combustible, haciendo que los **motores basados en este gas** sean un **20 % más eficaces** que los que emplean gasolina.

Esta clara diferencia se debe a las características del hidrógeno:

- Su **elevada difusividad** facilita la formación de mezclas combustible-aire mucho más homogéneas que con cualquier otro combustible.
- Su **amplio intervalo de inflamabilidad** (4-75%) hace que sea capaz de arder en mezclas pobres. Con ello se consigue una mayor facilidad de arranque (también relacionada con su baja energía de ignición), que la combustión sea más completa y una mejor economía del combustible. Además, la temperatura final de combustión es menor, minimizando la formación de óxidos de nitrógeno.
- Su **alta temperatura de auto-ignición** permite mayores relaciones de compresión en los pistones, proporcionando mayores eficacias térmicas.

El principal inconveniente del hidrógeno es su **baja densidad energética volumétrica** (energía/volumen) que lleva a la necesidad de grandes tanques de almacenamiento y a que la mezcla estequiométrica aire/combustible en los cilindros del motor tenga un menor contenido energético, produciéndose una pérdida de potencia. Este factor también limita el contenido en hidrógeno en dicha mezcla, no permitiendo que ésta sea demasiado pobre. El uso de técnicas avanzadas de inyección del combustible o de hidrógeno líquido podría ser una mejora para estos problemas.

### 2.3.1.3. Pilas de Combustible

La aplicación energética de mayor interés en la actualidad para el hidrógeno reside en las pilas de combustible. Se trata de equipos formados por un **stack (pila) de celdas** que actúan como dispositivo electroquímico que, a través de la **reacción** de un **combustible** (en este caso hidrógeno) con un **comburente** (en este caso oxígeno), **convierte** directamente la energía **química** en energía **eléctrica**, sin procesos de combustión intermedios y por lo tanto con un **alto rendimiento**.

## 2.1.4. Pilas de Combustible

Más que en el uso directo del hidrógeno como combustible, la revolución energética que supone la economía del hidrógeno se basa en el uso de este gas por medio de las ya mencionadas pilas de combustible.

### 2.1.4.1. Fundamentos del funcionamiento de pilas de combustible

Las **células** o pilas de combustible son dispositivos que permiten la **conversión** de la **energía química** de una sustancia en **energía eléctrica y calor** mediante un **proceso electroquímico**. Esta transformación utiliza directamente la energía libre disponible en el combustible a su temperatura de operación y no está limitada por el ciclo de Carnot (glosario), alcanzando rendimientos superiores a los procesos convencionales.

En los procesos convencionales, la energía química del combustible se transforma en primer lugar en energía térmica de un fluido, posteriormente en energía mecánica de un eje (turbina o motor) y finalmente en energía eléctrica. En las pilas, se pasa directamente de energía química a eléctrica sin las conversiones intermedias de energía térmica o mecánica. Además, el combustible y oxidante no reaccionan en un proceso rápido de combustión sino que reaccionan por etapas en electrodos separados, uno positivo (cátodo) y otro negativo (ánodo). Un electrolito separa los dos electrodos y la velocidad de reacción queda limitada por el tiempo que tardan las especies en difundirse entre los electrodos a través del electrolito y por la cinética de la reacción.

**Las pilas de combustible se diferencian de las baterías** en que las últimas se pueden considerar dispositivos de almacén de la energía, en función de la cantidad de reactivos químicos que tiene la batería. Cuando estos reactivos se agotan, la batería deja de producir energía eléctrica, mientras que la pila se alimenta de forma continua.

| DISPOSITIVO         | REACCIÓN ANÓDICA  | REACCIÓN CATÓDICA                                  |
|---------------------|---|--|
| PEM                 | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$   | $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$    |
| ALCALINO            | $H_2 + 2(OH^-) \rightarrow 2H_2O + 2e^-$  | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH^-)$ |
| CARBONATOS FUNDIDOS | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$<br>$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$                                       | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH^-)$ |
| ÓXIDOS SÓLIDOS      | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$<br>$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$<br>$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$ | $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$         |

Tabla 3: reacciones electroquímicas

En principio, cualquier compuesto químico susceptible de oxidación y reducción química que pueda alimentarse de forma continua a la pila puede utilizarse como combustible y oxidante, respectivamente. Los más utilizados hasta el momento son el hidrógeno (combustible) que se alimenta al ánodo y el oxígeno (oxidante) al cátodo. El hidrógeno suministrado a la pila se difunde a través del ánodo poroso y activado por un catalizador reacciona sobre la superficie del ánodo con los iones OH<sup>-</sup>, formando agua y liberando electrones libres.

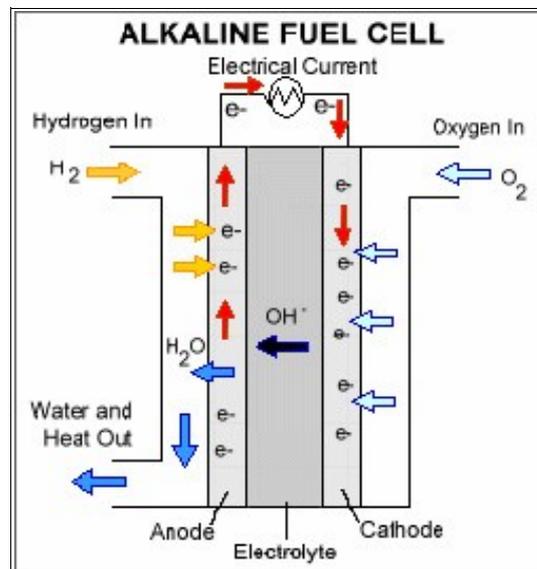


Imagen 7: reacciones básicas en una celda

En el funcionamiento de las pilas, los gases pasan al electrolito a través de los poros de los electrodos (oxidante en el cátodo y combustible en el ánodo) de forma que se obtiene una interfase reactivos–electrolito–electrodo que desempeña un papel fundamental en el comportamiento de la pila. La cantidad de electrolito en dicha interfase es un factor clave puesto que controla la velocidad de difusión de los gases e iones

presentes en la pila.

En el proceso electroquímico también se libera energía en forma de calor, en mayor o menor cantidad según el tipo de pila, lo que permite la posibilidad de utilizar la cogeneración (generación simultánea de electricidad y calor). La **producción simultánea** de electricidad en la pila y el aprovechamiento del calor generado bien para obtener más energía eléctrica (en una turbina) o para suplir las necesidades térmicas de la instalación donde esté ubicada la pila permite obtener una mayor eficiencia global.

Entre las ventajas que presenta este tipo de dispositivos, destacan:

- **Bajo impacto medioambiental.** Al no haber combustión a alta temperatura, no se producen hidrocarburos sin oxidar, ni óxidos de nitrógeno. Asimismo, al ser un sistema de alta eficiencia, las emisiones de dióxido de carbono por kWh se reducen drásticamente. Si el hidrógeno se obtiene a partir de fuentes renovables las emisiones netas serían nulas. En aplicaciones portátiles y de transporte, sólo se emite agua como producto, en el punto de utilización de la energía.
- Por otro lado y debido a que no tiene partes móviles, el **nivel de contaminación acústica** es muy **reducido** (< 45 db a 10 m) y puede ubicarse en lugares densamente poblados.
- **Eficiencia.** Son más eficientes que cualquier sistema convencional ya que no están sujetas a las restricciones del factor de Carnot. Desde un punto de vista práctico, teniendo en cuenta todas las pérdidas del sistema real, se pueden llegar a alcanzar eficiencias del 75%.
- **Flexibilidad de operación.** Una pila de combustible genera una tensión entre 0,5 y 1 voltio y puede ser conectada en serie con otras unidades para obtener la tensión deseada.
- **Flexibilidad de combustibles.** El hidrógeno que se alimenta a la pila puede ser obtenido a partir de una amplia variedad de procedimientos y combustibles primarios, así como a partir de fuentes de energía renovables.
- **Bajo mantenimiento** debido a que no tiene partes móviles como las máquinas de combustión interna.

Entre las desventajas, destacan:

- Los **problemas de producción, transporte, distribución y almacenamiento** de las cantidades de hidrógeno que hacen falta no están todavía resueltos.
- **Elevados costes** de operación y de fabricación de las pilas.
- **Vida limitada** de la pila.
- La **carga** de combustible y puesta en marcha de los vehículos basados en pilas

de combustible no es tan rápida como en el caso de los motores de combustión interna.

- La **tecnología** no está todavía lo suficientemente desarrollada y no hay muchos productos comerciales disponibles.

#### **2.1.4.2. Tipos de pilas de combustible**

Las pilas de combustible se pueden clasificar en base a diferentes criterios tales como: tipo de combustible y oxidante, tipo de electrolito, temperatura, sistema de alimentación de reactivos a la pila y lugar donde se procesa el combustible. La clasificación más utilizada es la referente al tipo de electrolito, que a su vez condiciona la temperatura de operación de la pila, los materiales que pueden usarse, el tiempo de vida y las reacciones que tienen lugar en los electrodos. Como se describe en la tabla al final, los diferentes tipos de células de combustible, actualmente en diferente fase de desarrollo, son fundamentalmente seis:

- **Alcalinas** (AFC: Alkaline Fuel Cell). Usan como electrolito una disolución de KOH concentrada (85%) para operación a alta temperatura (250 °C) o menos concentrada (35- 50 %) para trabajar a menores temperaturas (<120 °C). Al ser un electrolito líquido se impregna en una matriz, normalmente asbesto. Los electrodos contienen cantidades elevadas de metales nobles tales como platino/paladio u oro/platino. Existe un amplio abanico de electrocatalizadores que pueden usarse (níquel, plata y óxidos metálicos). Este tipo de células no permiten la presencia de dióxido de carbono en el combustible o en el oxidante, puesto que pueden producir la carbonatación del combustible.
- **Ácido fosfórico** (PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell). El electrolito es ácido fosfórico concentrado (~100 %), impregnado en una matriz (habitualmente de carburo de silicio) y operan a temperaturas comprendidas entre 150 – 220 °C. Los electrodos son de platino soportado normalmente sobre carbón y tienen elevada sensibilidad al envenenamiento por monóxido de carbono (toleran una concentración inferior al 1,5%). El vapor de agua producido puede usarse para cogeneración. En cuanto a las desventajas, se pueden citar: el uso de platino por su alto precio, menor capacidad de generación que otras células y un mayor tamaño y peso.
- **Poliméricas o de membrana** (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Usan una membrana polimérica fina como electrolito (normalmente de ácidos sulfónicos perfluorados) que debe estar hidratada para permitir la conducción de los protones. Se han desarrollado membranas de 12-20 micras, que son excelentes conductoras de protones. La

membrana está recubierta en ambas caras con partículas de metales o aleaciones metálicas muy dispersas, que son los catalizadores. El catalizador más usado es platino soportado sobre carbón (con cargas de 0,3 mg/cm<sup>2</sup>), o si el hidrógeno alimento tiene trazas de monóxido de carbono se emplean aleaciones de platino y rutenio. Estas células trabajan a temperaturas relativamente bajas (60 – 100 °C), soportan altas densidades de corriente y son adecuadas en aplicaciones donde se necesitan respuestas rápidas a cambios en la demanda, como en los automóviles.

➤ **Óxidos sólidos** (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell; IT-SOFC: Intermediate Temperatura Solid Oxide Fuel Cell) C. Utilizan como electrolito un óxido metálico no poroso, normalmente ZrO<sub>2</sub> estabilizado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El sistema trabaja a 900-1.000°C, produciéndose la conducción iónica por los iones oxígeno. El ánodo es una mezcla de metal de níquel y óxido de circonio y el cátodo de manganita de lantano con estroncio o selenio. Puede usarse para aplicaciones de alta energía, incluyendo centrales de generación eléctrica industriales de gran tamaño. Las eficacias pueden alcanzar el 60% y el 85 % con cogeneración

➤ **Carbonatos fundidos** (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell). El electrolito es una combinación de carbonatos de litio, sodio y/o potasio, impregnados en una matriz cerámica de aluminato de litio (LiAlO<sub>2</sub>). Trabajan a 600-700 °C, ya que en este intervalo los carbonatos forman una sal fundida altamente conductora, proporcionando los aniones carbonato la conducción iónica. Debido a la elevada temperatura, no se necesitan metales nobles para las reacciones de oxidación y reducción, utilizándose níquel dopado con cromo o aluminio en el ánodo y óxido de níquel con litio en el cátodo. Se pueden alcanzar eficacias del 70%, además de la posibilidad de realizar cogeneración con el calor residual producido. Admiten dióxido y monóxido de carbono como oxidantes, con lo que pueden utilizarse con hidrógeno obtenido a partir de combustibles fósiles.

➤ **Metanol directo** (DMFC: Direct Methanol Fuel Cell). Son similares a las PEMFC puesto que tienen una membrana para separar los electrodos. Sin embargo utilizan un electrocatalizador en el ánodo para obtener hidrógeno a partir del metanol, eliminando la necesidad del reformador del combustible. Como electrocatalizadores se utilizan mezclas de metales como platino/rutenio o platino/estaño. Estas pilas trabajan a temperaturas bajas, similares a las PEMFC aunque un poco superiores para aumentar la densidad de potencia. La opción del metanol como combustible es muy atractiva puesto que puede obtenerse a partir de gas natural o biomasa y tiene una densidad energética específica muy alta.

| <i>Tipo</i> | <i>Electrolito</i>  | <i>Cble.</i>                                       | <i>Tª.<br/>Funcionamiento</i> | <i>Dens.<br/>Corriente</i> |
|-------------|---------------------|--|-------------------------------|----------------------------|
| PEMFC       | Membrana            | H <sub>2</sub>                                     | 70-80 °C                      | Alta                       |
| AFC         | Alcalino            | H <sub>2</sub>                                     | 70-100 °C                     | Alta                       |
| MCFC        | Carbonatos Fundidos | H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>                   | 600-650 °C                    | Moderada                   |
| SOFC        | Óxidos Sólidos      | H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> | 800-1000 °C                   | Alta                       |
| DMFC        | Membrana            | CH <sub>3</sub> OH                                 | 70-80 °C                      | Moderada                   |

Tabla 4: tipos de pila de combustible

#### 2.1.4.3. Aplicaciones de las pilas de combustibles

Las principales aplicaciones de las pilas de combustible son tres: estacionarias, móviles y portátiles.

Las **aplicaciones estacionarias** se realizan en sistemas y plantas de producción de energía eléctrica. Se pueden emplear en una gran variedad de aplicaciones con un gran intervalo de potencia (del orden de vatios a megavatios). Las pilas que operan a baja temperatura tienen la ventaja de un menor tiempo de puesta en marcha y las que operan a alta tienen la ventaja de la posibilidad de cogeneración (obtención simultánea de energía eléctrica y térmica).

Las pilas de menor potencia (inferior a 1 kW) son útiles para suministrar potencia a equipos que trabajan en estacionario en lugares aislados, núcleos rurales o montañosos en los cuales no es rentable hacer llegar el tendido eléctrico. Las elevadas densidades de potencia de las pilas de combustible permiten unos tiempos de operación superiores a las baterías convencionales. Además, dado el carácter modular de las pilas y a que se pueden alimentar en continuo, se pueden satisfacer variaciones en la demanda de potencia. En este caso se suelen utilizar pilas del tipo PEM, SOFC y PAFC.

Para potencias medias (1 – 10 kW) se utilizan pilas en edificios y residencias en núcleos urbanos y rurales. En la mayoría de los casos se utilizan con cogeneración para obtener agua caliente y/o calefacción. En estas aplicaciones las pilas más utilizadas son las PEMFC utilizando como combustible gas natural, propano, y en algún caso aislado, hidrógeno.

Finalmente, las plantas de producción de energía eléctrica de mayor potencia (10

kW – 100 MW) utilizan generalmente gas natural como combustible y mayoritariamente se utilizan pilas del tipo SOFC y MCFC. Frente a las centrales convencionales, las basadas en pilas tienen la ventaja de que su eficiencia no depende del tamaño con lo cual se pueden construir plantas de producción más compactas y con menores costes de producción que las convencionales. Las plantas de potencias inferiores a 1 MW pueden utilizar cogeneración, se pueden utilizar con cualquiera de los seis tipos de pilas mencionados anteriormente y se suelen ubicar en la propia instalación de consumo. Las instalaciones de mayor potencia se utilizan para generación distribuida y se ubican próximas a los usuarios finales.

Las **aplicaciones móviles** se realizan en motores de vehículos para el transporte terrestre, propulsión de barcos y submarinos, así como naves espaciales. El desarrollo de estas aplicaciones surge como consecuencia de la necesidad creciente de disponer de vehículos más eficientes en el uso de la energía y más limpios en sus emisiones. En el caso de las pilas, utilizando hidrógeno como combustible, las emisiones en el punto de aplicación son nulas y las eficiencias de las pilas actuales bastante elevadas. Cuando se utilizan otros combustibles, es necesario añadir al vehículo un sistema de transformación del combustible utilizado en hidrógeno. En este caso, sí se emiten gases contaminantes tales como monóxido de carbono, así como gases de efecto invernadero, pero en menores cantidades que con los motores de combustión interna. Así pues, los vehículos de pilas tienen las ventajas de los motores eléctricos y además son más silenciosos, ya que no tienen partes móviles, y con menores costes de mantenimiento.

Para esta aplicación el tamaño y peso de la pila es un factor crítico así como conseguir tiempos de respuesta rápidos y tiempos de puesta en marcha reducidos. El tipo de pila más utilizado en esta aplicación es de PEMFC. Las pilas AFC también se han propuesto como alternativas en vehículos híbridos. Actualmente se está contemplando la utilización de metanol, etanol y gas natural como combustibles primarios pero sin embargo a largo plazo parece más probable la utilización directa de hidrógeno obtenido a partir de fuentes de energía renovables. No obstante, a día de hoy se requiere todavía un esfuerzo importante en desarrollar métodos de obtención de hidrógeno barato y sistemas de almacenamiento y distribución del mismo. La potencia mínima de una pila para un automóvil es de unos 60 kW y los desarrollos realizados hasta el momento se han dirigido hacia reducir el tamaño y peso de las pilas utilizadas, aumentar la potencia y desarrollar sistemas de almacenamiento y procesado del combustible.

En el caso del transporte público, las pilas de combustible han tenido mayor aceptación y se han desarrollado en mayor extensión. Así por ejemplo, la empresa Ballard, líder en el sector de pilas de combustibles, ya presentó un primer prototipo de autobús en 1993 propulsado por una pila PEM utilizando hidrógeno como combustible. En la actualidad, en Madrid hay varios autobuses que utilizan una pila PEM que se alimenta directamente con hidrógeno comprimido, que se obtiene por reformado de gas

natural en una instalación estacionaria.

Hay también aplicaciones de menor potencia (< 10 kW) para motocicletas, vehículos pequeños de desplazamiento en zonas de recreo y barcos de recreo. Los combustibles utilizados son metanol, propano y algún hidrocarburo líquido derivado del Gas Natural.

Las **aplicaciones portátiles** se utilizan para fuentes de alimentación en equipos de pequeño tamaño tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y otros aparatos electrónicos portátiles cuyo número y variedad crecen continuamente. Todos estos equipos se caracterizan porque requieren fuentes de alimentación de baja potencia por lo que tradicionalmente se vienen utilizando baterías convencionales, recargables o de un solo uso.

Recientemente se han comenzado a desarrollar pilas de combustible para estas aplicaciones ya que éstas tienen una mayor vida útil, se alimentan en continuo y tienen un menor impacto contaminante. Sin embargo todavía hay que superar determinadas barreras tecnológicas, siendo la más importante la reducción en el tamaño de las pilas para que pueda ubicarse en espacios tan pequeños como 1 mm. Además, tienen que operar con buenas eficiencias a temperatura y presión ambiente. Por razones de seguridad y almacenamiento, en este caso no se recomienda el uso del hidrógeno como combustible primario. Los sistemas desarrollados actualmente se basan en pilas de metanol directo (DMFC) de baja potencia y con catalizadores que permiten trabajar a temperatura ambiente.

## 2.2. Baterías

Batería, batería eléctrica, acumulador eléctrico o simplemente acumulador, se le denomina al dispositivo que **almacena energía eléctrica** usando procedimientos electroquímicos y que posteriormente la devuelve casi en su totalidad; este ciclo puede repetirse por un determinado número de veces. Se trata de un **generador eléctrico secundario**; es decir, un generador que no puede funcionar sin que se le haya suministrado electricidad previamente mediante lo que se denomina proceso de carga.

El **funcionamiento** de un acumulador está basado esencialmente en algún tipo de proceso reversible; es decir, un proceso cuyos componentes no resulten consumidos ni se pierdan, sino que meramente se transformen en otros, que a su vez puedan retornar al estado primero en las circunstancias adecuadas. Estas circunstancias son, en el caso de los acumuladores, el cierre del circuito externo, durante el proceso de descarga, y la aplicación de una corriente, igualmente externa, durante el de carga.

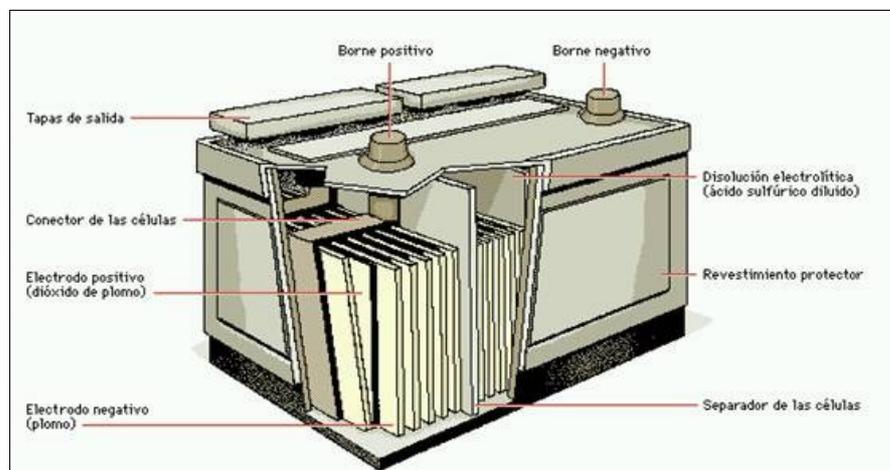


Imagen 8: diagrama de una batería

Resulta que procesos de este tipo son bastante comunes, por extraño que parezca, en las relaciones entre los elementos químicos y la electricidad durante el proceso denominado electrólisis, y en los generadores voltaicos o pilas. Los investigadores del siglo XIX dedicaron numerosos esfuerzos a observar y a esclarecer este fenómeno, que recibió el nombre de polarización.

Un acumulador es, así, un dispositivo en el que la polarización se lleva a sus límites alcanzables, y consta, en general, de **dos electrodos**, del mismo o de distinto material, sumergidos en un **electrolito**.

## 2.2.1. Tipos de baterías

Por lo que a su naturaleza interna se refiere, se encuentran habitualmente en el comercio acumuladores de los siguientes tipos:

- **Batería de plomo:** está constituida por dos electrodos de plomo, de manera que, cuando el aparato está descargado, se encuentra en forma de sulfato de plomo incrustado en una matriz de plomo metálico; el electrolito es una disolución de ácido sulfúrico. Este tipo de acumulador se sigue usando aún en muchas aplicaciones, entre ellas en los automóviles.
- **Batería alcalina:** también denominada de ferroníquel, sus electrodos son láminas de acero en forma de rejilla con panales rellenos de óxido níqueloso, que constituyen el electrodo positivo, y de óxido ferroso, el negativo, estando formado el electrolito por una disolución de potasa cáustica. Durante la carga se produce un proceso de oxidación anódica y otro de reducción catódica, transformándose el óxido níqueloso en níquelico y el óxido ferroso en hierro metálico. Se utilizan para aparatos complejos y de elevado consumo energético. En sus versiones de 1,5 voltios, 6 voltios y 12 voltios se emplean, por ejemplo, en mandos a distancia (control remoto) y alarmas.
- **Batería alcalina de manganeso:** con un contenido de mercurio que ronda el 0,1% de su peso total, es una versión mejorada de la pila anterior, en la que se ha sustituido el conductor iónico cloruro de amonio por hidróxido potásico (de ahí su nombre de alcalina). El recipiente de la pila es de acero, y la disposición del zinc y del óxido de manganeso es la contraria, situándose el zinc, ahora en polvo, en el centro. La cantidad de mercurio empleada para regularizar la descarga es mayor. Esto le confiere mayor duración, más constancia en el tiempo y mejor rendimiento. Por el contrario, su precio es más elevado. También suministra una fuerza electromotriz de 1,5 V. Se utiliza en aparatos de mayor consumo como: grabadoras portátiles, juguetes con motor, flashes electrónicos.
- **Baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH):** utilizan un ánodo de hidróxido de níquel y un cátodo de una aleación de hidruro metálico. Cada célula de Ni-MH puede proporcionar un voltaje de 1,2 V y una capacidad entre 0,8 y 2,3 Ah. Su densidad de energía llega a los 80 Wh/kg. Este tipo de baterías no se encuentran afectadas por el llamado efecto memoria, en el que en cada recarga se limita el voltaje o la capacidad (a causa de un tiempo largo, una alta temperatura, o una corriente elevada), imposibilitando el uso de toda su energía.
- **Baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd):** utilizan un ánodo de hidróxido de níquel y un cátodo de un compuesto de cadmio. El electrolito es de hidróxido de potasio. Esta configuración de materiales permite recargar la batería una vez está agotada, para su reutilización. Cada célula de NiCd puede proporcionar un voltaje de 1,2 V y

una capacidad entre 0,5 y 2,3 Ah. Sin embargo, su densidad de energía es de tan sólo 50 Wh/kg, lo que hace que tengan que ser recargadas cada poco tiempo. También se ven afectadas por el efecto memoria.

- **Baterías de iones de litio (Li-ion):** las baterías de iones de litio (Li-ion) utilizan un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de cobalto, trifilina u óxido de manganeso. Su desarrollo es más reciente, y permite llegar a densidades del orden de 115 Wh/kg. Además, no sufren el efecto memoria.
- **Baterías de polímero de litio (Li-poli):** son una variación de las baterías de iones de litio (Li-ion). Sus características son muy similares, pero permiten una mayor densidad de energía, así como una tasa de descarga bastante superior. Estas baterías tienen un tamaño más reducido respecto a las de otros componentes. Su tamaño y peso las hace muy útiles para equipos pequeños que requieran potencia y duración, como manos libres bluetooth.

| Tipo    | Energía/peso  | Número de recargas | Tiempo de recarga | Autodescarga mensual (%) |
|---------|---------------|--------------------|-------------------|--------------------------|
| Plomo   | 30-50 Wh/kg   | 1000               | 8-16h             | 5                        |
| Ni-Cd   | 48-80 Wh/kg   | 500                | 1h                | 30                       |
| Ni-H    | 60-120 Wh/kg  | 1000               | 2h-4h             | 20                       |
| Li-ion  | 110-160 Wh/kg | 4000               | 2h-4h             | 10                       |
| Li-Poli | 100-130 Wh/kg | 5000               | 1h-1.5h           | 10                       |

Tabla 5: tabla comparativa de baterías

Como se ha visto, las baterías contienen metales pesados y compuestos químicos, muchos de ellos perjudiciales para el medio ambiente. Es muy importante no tirarlas a la basura (en la mayoría de los países eso no está permitido), y llevarlas a un centro de reciclado. Actualmente, la mayoría de los proveedores y tiendas especializadas también se hacen cargo de las baterías gastadas.

### 2.2.2. La opción de los Supercondensadores

Los condensadores eléctricos de doble capa (también conocidos como supercondensadores o ultracondensadores) son condensadores electroquímicos que tienen una densidad de energía inusualmente alta en comparación con los condensadores comunes, generalmente miles de veces mayor que un condensador electrolítico de alta capacidad (una capacitancia mayor a un faradio).



Imagen 9: supercondensadores comerciales

Los estudios en supercapacitancia llevaron a proponer un nuevo modelo de almacenaje de energía eléctrica: la pseudocapacitancia. El almacenamiento de energía en la capacitancia clásica está asociado a la acumulación de carga eléctrica entre las láminas del condensador gracias al medio aislante. En el caso de los supercondensadores, concretamente los de carbono con disolución electrolítica de un metal, la acumulación de carga se produce por la deficiencia electrónica producto de la interacción de los iones metálicos con el medio de carbono.

La pseudocapacitancia es un fenómeno dependiente de voltaje, con lo cual poseemos por tanto una capacitancia variable que debe ser modelada adecuadamente. Sin embargo, en los rangos de voltaje en que son utilizados los supercondensadores permiten su manejo como un condensador convencional con un valor alto de capacitancia y una serie de resistores e inductores. Además, se aumenta la capacitancia con una delgada capa de material aislante entre las interfaces de carbono. De acuerdo con este modelo teórico, uno de los principales aspectos a estudiar en el fenómeno de supercapacitancia es la concentración del electrolito y la naturaleza de los electrodos así como la naturaleza de la capa de aislante.

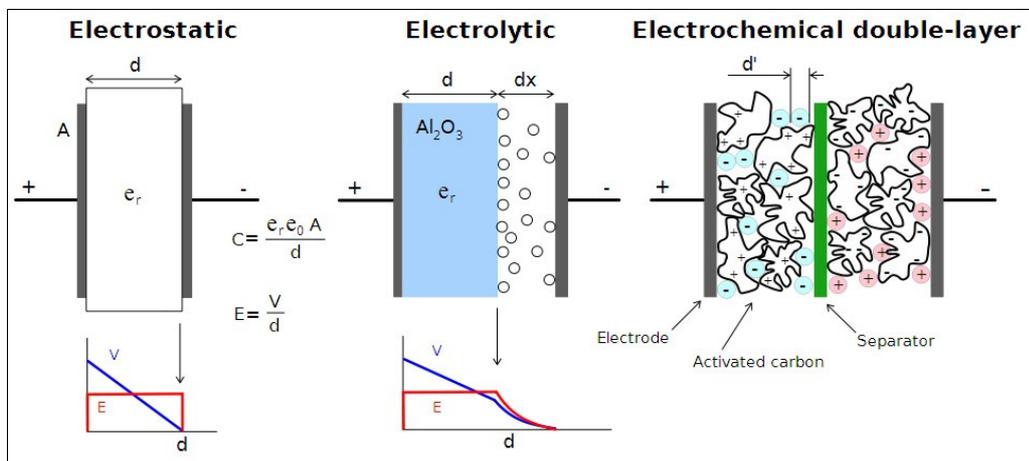


Imagen 10: comparativa de capacitores

Actualmente se pueden diferenciar cuatro tipos de supercondensador:

➤ **Supercondensadores electrolíticos de interfaz de carbono de doble capa:** los principales son los que utilizan hidróxido de sodio y potasio o ácido sulfúrico. En ellos la disolución se disocia en iones positivos de sodio o potasio, que ante la presencia de voltaje por aumento de la atracción entre cargas se acumula una mayor energía eléctrica.

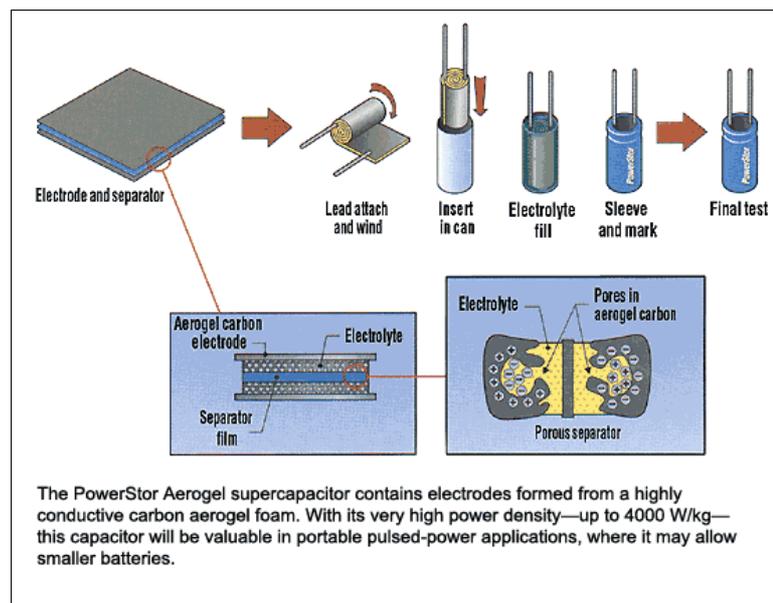


Imagen 11: esquema de diseño de un supercondensador con aerogel

➤ **Supercondensadores no electrolíticos de interfaz de carbono de doble capa:** los principales son los que son elaborados como aerogeles, soles, los de nanotubos de carbono y carbón activado. Los soles son dispersiones de partículas sólidas en líquido que se encuentran indefinidamente en movimiento browniano (glosario). En cambio un gel es un sólido que posee una gran cantidad de líquido y una estructura que permite que se encuentren ambas fases combinadas. Para la formación de soles para condensadores se forma el óxido de metal elegido en agua, sea a altas temperaturas o con un exceso de base para formar el sol. Posteriormente el sol es gelado por deshidratación o aumento de pH. También se pueden formar soles orgánicos con resorcinol en formaldehído. El resultado de los procesos es la formación de un material homogéneo muy poroso que permite una alta capacitancia. Si el sol es combinado con la interfaz de carbono se calcula que puede alcanzarse una capacitancia de 400 faradios por gramo.

➤ **Supercondensadores acuosos de óxido de doble capa con pseudocapacitancia redox:** los principales son los de óxido de litio, bióxido de rutenio, bióxido de iridio, óxido de cobalto y bióxido de manganeso. Los supercondensadores pueden fabricarse siguiendo la metodología de la sección

anterior para elaborar un sol. Otra forma de obtenerlo es por la deposición de un óxido metálico por medio de un procedimiento de electrólisis. Se han hecho investigaciones donde se han alcanzado capacitancias de 400 F/g con óxido de rutenio. Supercondensadores más rentables de alrededor de 50 F/g se han logrado con óxido de níquel. Una forma alternativa para generar la estructura porosa es la adición de óxido de litio a un metal como el platino; este material se le agrega ácido para retirar el litio y mantener la estructura porosa de escala nanométrica.

➤ **Supercondensadores de polímeros conductores:** se define como polímero conductor como una sustancia orgánica que conduce la electricidad de manera parecida a la de un metal, buena reversibilidad entre estado conductor y no conductor y flexibilidad mecánica. Los principales son los de politiofeno, polipirrol y polianilina. Tienen una densidad de energía mayor a 500 Watts por kilogramo, y aún se estudian sus propiedades de capacitancia.

La investigación en supercondensadores se encuentra motivada por las enormes **ventajas** que su uso representa para el desarrollo de circuitos eléctricos:

- Gran período de operación.
- Capacidad de manejar altos valores de corriente.
- Valor de carga fácil de monitorear.
- Alta eficiencia.
- Gran rango de voltaje.
- Gran rango de temperatura.
- Ciclos de funcionamiento largos.
- Facilidad de mantenimiento.
- La vida útil de un supercondensador disminuye conforme aumenta su capacitancia, pero actualmente contamos con dispositivos que superan una vida útil de veinte años con pérdidas en el voltaje suministrado de alrededor de un voltio.

## 2.3. Comparativa

Partiendo de lo explicado sobre Pilas de Combustible, Supercondensadores y Baterías, se pueden establecer una serie de comparaciones, sobre todo desde el punto de vista de la energía.

Hay que tener claro que las pilas de combustible no son sistemas de almacenamiento, como lo son las baterías o los supercondensadores. Sin embargo los tres sistema generan energía eléctrica, por lo que los compararemos desde esta premisa.

Partiendo de los dos principales parámetros, densidad de potencia y densidad de energía, se obtiene la siguiente gráfica:

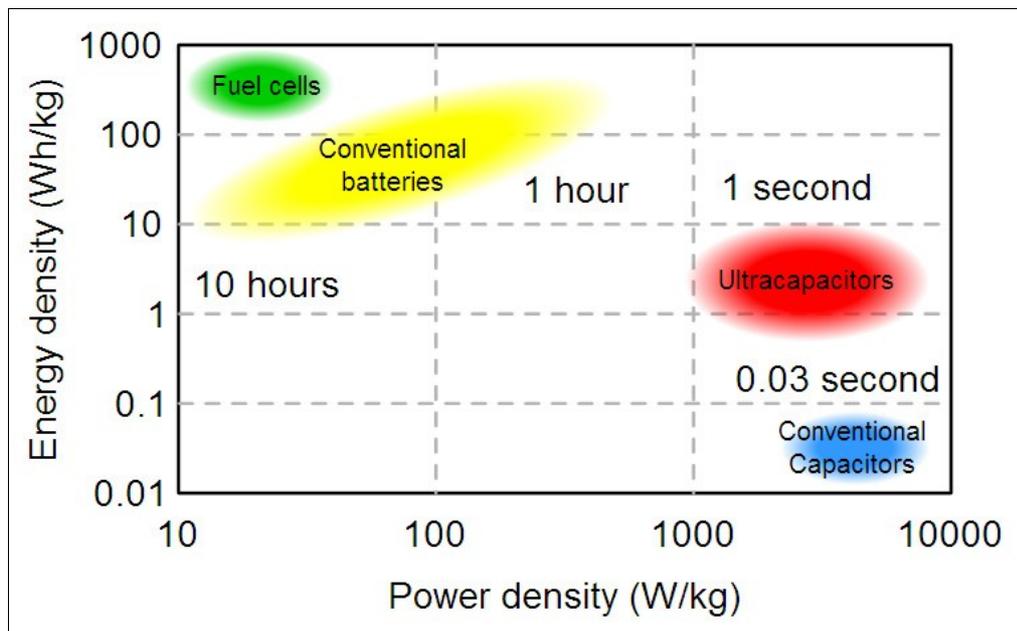


Imagen 12: gráfica comparativa de diferentes sistemas de generación

Ambos ejes de dicha gráfica describen medidas logarítmicas. Conceptualmente, el eje vertical describe la energía disponible, y el horizontal muestra cómo de rápido puede entregarse esa energía.

La **Pila de Combustible** es capaz de generar gran cantidad de energía por hora y kg, pero con una densidad de potencia reducida, y una dinámica de funcionamiento relativamente lenta, en comparación con otros sistemas. Sin embargo, no se trata de un sistema de almacenamiento, sino que inyectándole el “combustible” que requiere, generará energía de forma continua.

La **Batería** no genera tanta energía por hora y kg como una pila de combustible, pero su densidad de potencia es mayor, y su dinámica de funcionamiento también, lo que permite suministrar energía a sistemas que requieren una velocidad de respuesta mayor. A diferencia de las pilas, se pueden agotar, requiriendo ciclos de carga y descarga para

mantener su funcionamiento hasta finalizar su vida útil.

Los **Supercondensadores** generan menos energía por hora y kg que los otros sistemas, pero su densidad de potencia es mucho mayor, con una dinámica de funcionamiento casi inmediata, lo que permite que sus ciclos de carga y descarga sean muy rápidos, durando un tiempo del orden de los segundos. Al igual que las baterías, se agotan, lo que requiere ciclos de carga y descarga, pero como éstos son tan rápidos, esta característica se convierte en la clara ventaja para usarlos frente a las baterías.

## **2.4. Vehículos Híbridos**

Millones de **vehículos** expulsan a diario toneladas de **sustancias tóxicas al aire** y a pesar de los intentos por reducir la polución, el problema se agrava porque el número de coches crece continuamente. Varios informes europeos alertan de esta situación, de los **peligros para la salud**. Incluso en algunas ciudades, los niveles de contaminación son tan altos que está siendo necesario aplicar restricciones al tráfico.

Las gasolinas y gasóleos que consumen los coches producen al quemarse gases contaminantes que contienen sustancias muy dañinas para la salud. Una estimación de la Organización Mundial de la Salud (OMS) asegura que **“80000 adultos de más de 35 años mueren cada año en las ciudades europeas por este motivo”**. Problemas respiratorios, cardiovasculares o cáncer pueden estar causados o verse agravados por la contaminación. El problema es de escala mundial y ha dado lugar a compromisos internacionales, como los de Kyoto de 1997, y a nivel europeo, como la normativa EURO (glosario) y los planes de movilidad urbana.

Una de las posibles soluciones al problema pasa por el **empleo de energías renovables** para la propulsión de los vehículos.

Así es como nacen los vehículos de propulsión alternativa, es decir, **híbridos**, que si bien el concepto implica a una propulsión por energía eléctrica proveniente de baterías, y de un motor de combustión interna, el mismo sistema de propulsión alternativo puede darse con una pila de combustible en vez del motor de combustión interna, reduciendo aún más el nivel de contaminación.

Destacar que existen dos tipos de vehículos híbridos, el eléctrico y el **enchufable**. Se diferencian en que el segundo puede enchufarse a la red eléctrica para recargar las baterías del sistema.

### **2.4.1. Visión global**

Actualmente se están llevando a cabo investigaciones sobre pilas de combustible y baterías, en general estudios impulsados por la industria automovilística en la búsqueda del diseño y el desarrollo de vehículos eléctricos, o híbridos.

El objetivo principal es la **reducción del consumo del combustible**, gasolina o hidrógeno, y la **disminución del nivel de contaminación**. Un inconveniente que hay que tener en cuenta en estos desarrollos es que el sistema diseñado podría reducir la emisión de contaminantes incluso a cero, pero no será realmente respetuoso con el medio ambiente si lo que ha ocurrido en realidad es que el proceso contaminante se lo ha

llevado al punto de fabricación o de producción del combustible. Así, lo que no contamina el vehículo, lo contamina la fábrica, y esta estrategia no es viable si la intención es la reducción de emisiones a nivel global.

|  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| 1. Petrol car: A journey of 68 miles each day consumes 2.5 gallons of fuel and takes 2 hours.  |                                     |
| Amount of energy in fuel   | = $5.14 \times 10^8$ joules         |
| Thermal power  | = 71.3 kW                           |
| Mechanical power   | = 20 kW average                     |
| Efficiency   | = 28%                               |
| 2. Battery electric car as secondary transport.  |                                     |
| Power station efficiency   | 40%                                 |
| Electric car efficiency  | 80%                                 |
| OVERALL  | 32%                                 |
| CONCLUSION: Pollution is moved from car to power station. There is only an environmental return if the car's performance is sacrificed or the power station is non-thermal and range/performance is limited. |                                     |
| 3. Hybrid car as primary transport.  |                                     |
| Hydrocarbon to electricity   |                                     |
| Via lean burn petrol engine  | 45%                                 |
| Electricity to mechanical power  | 90%                                 |
| OVERALL  | 40.5%                               |
| CONCLUSION: Pollution reduced by 55% and fuel consumption is 70% of petrol vehicle with performance/range as the petrol vehicle.   |                                     |
| 4. Fuel-cell electric car as primary transport.  |                                     |
| Hydrocarbon to hydrogen conversion   | 80%                                 |
| Fuel-cell hydrogen to electricity  | 60%                                 |
| Electricity to mechanical power  | 90%                                 |
| OVERALL  | 43% (potential for 48% in 10 years) |
| CONCLUSION: Pollution reduced by 90%; fuel consumption is 66% of petrol vehicle and performance/range is as petrol vehicle.  |                                     |

Tabla 6: comparativa entre propulsión del vehículo y contaminación

Como se observa en la *tabla 6*, la estrategia de **propulsión eléctrica por baterías** puede ser contaminante si la recarga de las mismas se realiza con energía contaminante, dependiendo ésta de la generación de electricidad en la central. La **estrategia híbrida con combustión interna** es factible porque se reduce a la mitad el nivel de contaminación. Solo la **estrategia híbrida con pila de combustible** reduce en gran medida la emisión contaminante. A pesar de todo, la utilización de baterías siempre llevará ligado cierto nivel de contaminación debido a los materiales que utilizan.

## 2.4.2. Visión Comercial

Los vehículos híbridos empezaron a asaltar el mercado hace unos años, con coches como el Toyota Prius, y actualmente otras compañías están incluyendo sus

modelos en la competencia por un sector emergente que por el momento tiene más calado en Estados Unidos o en Japón. De momento las estrategias que están teniendo viabilidad comercial son los enchufables con propulsión por baterías y los híbridos con propulsión interna.

Actualmente la estrategia con pila de combustible no está desarrollándose a la misma velocidad porque depende de más factores, sobre todo en lo que respecta al hidrógeno: las dificultades de su producción y su almacenamiento. Lo que si existen ya son modelos factibles a nivel comercial, aunque aún dependan del desarrollo de la economía del hidrógeno. Algunos de estos modelos son:

| Fiat Panda – FC de Nuvera |                    |
|---------------------------|--------------------|
| <b>Propulsión</b>         | FC de stack triple |
| <b>Potencia</b>           | Motor de 60 kW     |
| <b>Aceleración</b>        | 0 a 50 km/h en 5 s |
| <b>Velocidad max</b>      | 125 km/h           |
| <b>FC</b>                 | Maletero           |
| <b>Tanque de H2</b>       | Bajo asientos      |
| <b>Autonomía</b>          | 190 km             |

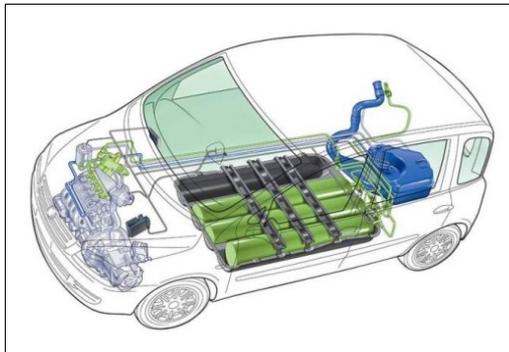


Imagen 13: diagrama Fiat Panda híbrido



Imagen 14: Fiat Panda híbrido

| Nissan X-Trail FCV        |   |
|---------------------------|---|
| <b>Propulsión</b>         | FC propia de Nissan y baterías de Ión Litio |
| <b>Potencia</b>           | Motor de 90 kW                              |
| <b>Velocidad max</b>      | 145 km                                      |
| <b>FC</b>                 | Bajo asientos delanteros                    |
| <b>Tanque de H2</b>       | Bajo asientos traseros                      |
| <b>Presión de Tanques</b> | ~ 10000 psi (690 bar)                       |
| <b>Autonomía</b>          | 500 km                                      |



Imagen 15: diagrama Nissa X-trail FCV



Imagen 16: Nissa X-trail FCV

| Honda FCX Clarity         |                                     |
|---------------------------|-------------------------------------|
| <b>Propulsión</b>         | FC de 100kW y baterías de Ión Litio |
| <b>Potencia</b>           | Motor de 95 kW                      |
| <b>Velocidad max</b>      | 160 km/h                            |
| <b>FC</b>                 | Bajo asientos delanteros            |
| <b>Tanque de H2</b>       | Maletero                            |
| <b>Presión de Tanques</b> | ~ 5000 psi (345bar)                 |
| <b>Autonomía</b>          | 440 km                              |

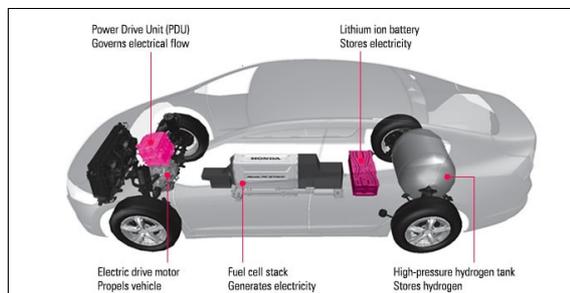


Imagen 17: diagrama Honda FCX Clarity

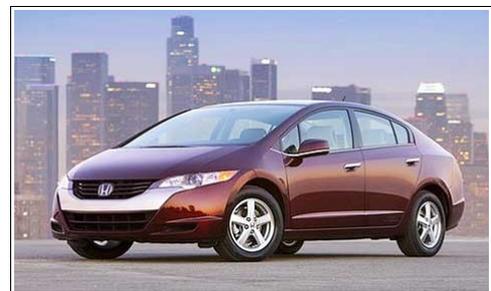


Imagen 18: Honda FCX Clarity

| Toyota FCHV               |  |
|---------------------------|--|
| <b>Propulsión</b>         | PEMFC de 90 kW y baterías de Metal-Niquel de 21 kW |
| <b>Potencia</b>           | Motor de 80kW                                      |
| <b>Velocidad max</b>      | 155 km/h   |
| <b>FC</b>                 | Bajo asientos delanteros                           |
| <b>Tanque de H2</b>       | Maletero   |
| <b>Presión de Tanques</b> | ~ 10000 psi (690 bar)                              |
| <b>Autonomía</b>          | 800 km   |

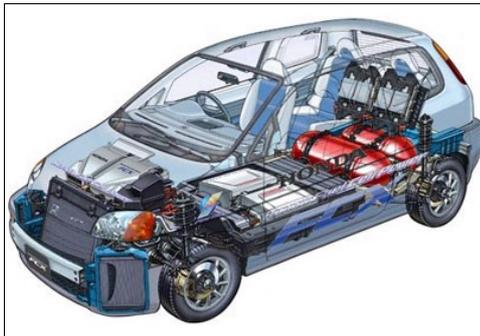


Imagen 19: diagrama Toyota FCHV



Imagen 20: Toyota FCHV

| BMW hydrogen 7            |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| <b>Propulsión</b>         | Combustión interna y FC |
| <b>Potencia</b>           | Motor de 190 kW         |
| <b>Velocidad max</b>      | 230 km/h                |
| <b>FC</b>                 | Bajo el capó            |
| <b>Tanque de H2</b>       | Maletero                |
| <b>Presión de Tanques</b> | Hidrógeno líquido       |
| <b>Autonomía</b>          | 680 km                  |

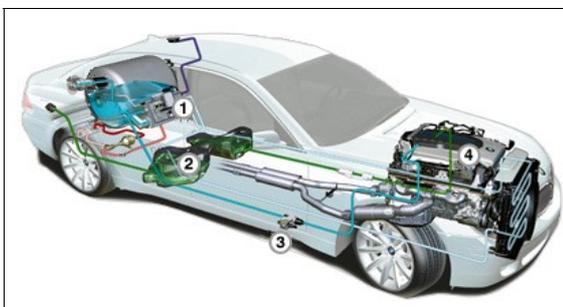


Imagen 21: diagrama BMW hydrogen 7



Imagen 22: BMW hydrogen 7

| <b>DaimlerChrysler Mercedes-Benz B-Class F-Cell</b> |                          |
|---|--------------------------|
| <b>Propulsión</b>                                   | PEMFC de Ballard         |
| <b>Potencia</b>                                     | Motor de 100 kW          |
| <b>Velocidad max</b>                                | 132 km/h                 |
| <b>FC</b>   | Bajo asientos delanteros |
| <b>Tanque de H2</b>                                 | Bajo asientos traseros   |
| <b>Presión de Tanques</b>                           | ~ 5000 psi (345bar)      |
| <b>Autonomía</b>                                    | 400 km                   |

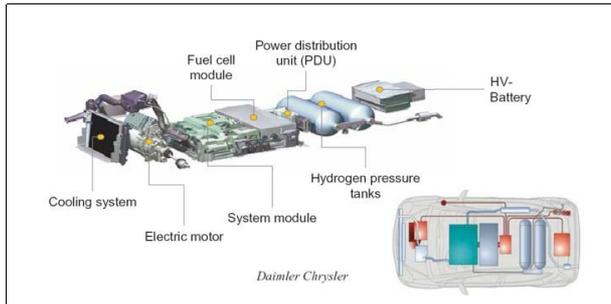


Imagen 23: diagrama Mercedes B-Class FC



Imagen 24: Mercedes B-Class FC