

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
UNIDAD CULHUACAN**

**“EL HIDROGENO COMO FUENTE ALTERNA DE  
ENERGIA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO MECANICO**

**P R E S E N T A**

**ALVARO TONATIHU YODER LOPEZ**



**ASESORES: Ing. JORGE DIAZ VELASQUEZ  
Ing. RAMON AVILA ANAYA**

**MÉXICO, D. F.**

**MARZO DE 2007**

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

- Se pretende crear conciencia en el uso eficiente del hidrogeno como una fuente de energía segura y renovable para su posterior conversión mediante una celda de combustible en energía eléctrica.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Aprovechar las ventajas que presenta la investigación sobre el hidrogeno como energía alterna, para la invención de nuevos dispositivos tecnológicos como el caso de celdas de combustible, colectores solares, biodigestores eficientes y nanotubos.
- Generar interés en el uso de estas tecnologías para dejar de desechar gases de efecto invernadero a la atmósfera.
- Examinar el estado del diseño y caracterización de los nanotubos de carbono.
- Estudiar los procesos de interacción del hidrogeno con el carbono como recipiente de almacenaje y posible utilización en una celda de combustible.

## **JUSTIFICACIÓN**

La problemática actual del uso de energías no renovables, hacen que día con día se tenga un alza en el precio de estas y que de ella dependa todo proceso industrial lo cual hace que se generen mas gases de efecto invernadero, una solución a esta problemática es la utilización de fuentes alternas de energía, como el caso del uso del hidrogeno, es por ello que primero se requiere comprender por completo todas las ventajas y desventajas del uso de esta energía para fomentar la investigación para que lleve a la solución de los problemas que en estos tiempos presenta, como es el caso de su obtención y almacenaje de forma eficiente.

# ÍNDICE

<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTO.....</b>	<b>V</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>VI</b>
<b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>VII</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I:-CELDA DE COMBUSTIBLE.....</b>	<b>3</b>
1.1 Introducción .....	3
1.2 Celda de Combustible .....	3
1.3 Ventajas en el uso de Celdas de Combustible .....	6
1.3.1 Beneficios Ambientales.....	6
1.3.2 Eficiencia. ....	7
1.3.3 Disponibilidad de Combustible.....	7
1.3.4 Bajo Nivel de Emisiones.....	7
1.3.5 Seguridad Energética.....	8
1.3.6 Beneficios para el Transporte.....	8
1.4 Ventajas de las Celdas de Combustible contra el Motor de Combustión Interna.....	9
1.5 Beneficios para EE.UU. ....	11
1.6 Beneficios para el Planeta. ....	11
1.7 Tipos de Celdas de Combustible. ....	12
1.7.1 Celda de Combustible de Acido Fosfórico (PAFC).....	13
1.7.2 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEM).....	15
1.7.3 Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC).....	16
1.7.4 Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC).....	17
1.7.5 Celda de Combustible Alcalina (AFC).....	18
1.7.6 Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC).....	18
1.7.7 Celda de Combustible Regenerativa (RFC).....	19
1.7.8 Celda de Combustible de Zinc-Aire (ZAFC).....	19
1.7.9 Celda de Combustible de Cerámico Protónico (PCFC).....	20
1.8 Aplicaciones de la Celda de Combustible. ....	20
1.8.1 Aplicaciones de la Celda de Combustible en empresas de:.....	23
1.8.1.1 EE.UU. y Canada.....	23
1.8.1.2 Europa.....	26
1.8.1.3 Asia.....	28
1.8.2 Aplicaciones de las Celdas de Combustible en uso doméstico e industrial.....	29
1.9 Investigación actual de las Celdas de Combustible.....	29
<b>CAPÍTULO II:-EL HIDRÓGENO COMO FUENTE ALTERNA DE ENERGÍA. ....</b>	<b>33</b>
2.1 Introducción. ....	33
2.2 Conociendo al Hidrógeno.....	34
2.2.1 Usos.....	37
2.2.1.1 Usos no energéticos.....	37
2.2.1.2 Usos energéticos.....	38
2.2.2 Propiedades. ....	38
2.2.3 Compuestos principales.....	39
2.2.4 Preparación.....	39
2.3 Efectos del Hidrógeno sobre la salud. ....	39
2.3.1 Efectos de la exposición al Hidrógeno.....	39
2.3.2 Peligros Físicos. ....	40
2.3.3 Peligros Químicos.....	40
2.4 Efectos del Hidrógeno sobre el ambiente.....	40
2.4.1 Estabilidad ambiental.....	40
2.4.2 Efectos sobre plantas o animales.....	40
2.4.3 Efectos sobre la vida acuática.....	41

2.5 La Química del Hidrógeno .....	41
2.5.1 Reacciones de importancia para la industria. ....	41
2.6 El Hidrógeno y la Energía .....	46
2.7 Perspectiva del Hidrógeno.....	44
2.8 Economía del Hidrógeno.....	45
2.9 Producción de Hidrógeno.....	46
2.9.1 Métodos clásicos. ....	46
2.9.1.1 Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras.....	46
2.9.1.2 Oxidación de fracciones petrolíferas pesada y (gasificación) carbón.....	47
2.9.1.3 Mediante electrólisis.....	47
2.9.1.4 Electrólisis nuclear a altas temperaturas.....	48
2.9.1.5 Gasificación de biomasa para producción de Hidrógeno. ....	49
2.9.2 Producción de Hidrógeno a partir de energía solar. ....	49
2.9.2.1 Concentración de la luz solar. ....	51
2.9.3 Producción termoquímica de Hidrógeno.....	53
2.9.3.1 Termólisis directa.....	54
2.9.3.2 Ciclos termoquímicos.....	55
2.9.3.3 Hidrógeno a partir de la descarbonización de combustibles fósiles. ....	56
2.9.4 Otros métodos en desarrollo.....	57
2.10 Almacenamiento de Hidrógeno.....	58
2.10.1 Hidrógeno líquido. ....	59
2.10.2 Almacenamiento químico. ....	59
2.10.3 En forma de hidruros metálicos. Procesos de Adsorción y Desorción.....	59
2.10.4 En forma de Hidrógeno comprimido.....	60
2.10.5 En microesferas de vidrio.....	60
2.10.6 En portadores líquidos.....	60
2.10.7 En forma de materiales carbonosos. Carbones activos y nanotubos de carbono.....	61
2.11 Seguridad en el uso del Hidrógeno.....	61

### **CAPÍTULO III:-ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO: FULLERENOS Y NANOTUBOS.**

3.1 Nanoestructuras.....	63
3.1.1 ¿Qué significa nano? .....	63
3.2 Fullerenos.....	64
3.2.1 El descubrimiento de los fullerenos. ....	65
3.2.1.1 ¿Qué son los futbolenos?.....	68
3.3 Propiedades y aplicaciones de los fullerenos. ....	69
3.4 Nanotubos de carbono.....	70
3.4.1 Métodos de producción de nanotubos de carbón.....	71
3.4.2 Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono. ....	74
3.5 Formación y estructuras de los nanotubos de carbono capaces de almacenar hidrogeno.....	77
3.6 Almacenamiento del Hidrógeno en forma de nanotubos de carbono.....	79

### **CAPÍTULO IV:-PROPUESTA DE CONSTRUCCIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).**

4.1 Aspectos Teóricos.....	82
4.2 Análisis de una Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).....	88
4.3 Principio de Construcción de una Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC). ....	90
4.3.1 Estructura de una Celda de Combustible tipo PAFC. ....	90
4.3.2 Componentes de la capa del catalizador.....	91
4.3.3 Ácido Fosfórico.....	91
4.3.4 La Matriz.....	91
4.3.5 Separadores. ....	92
4.4 Método de construcción para los electrodos y el sustrato. ....	92
4.4.1 Acople final de todas las piezas que conforman la celda. ....	93
4.5 Funcionamiento.....	94

### **CONCLUSIONES** .....

### **BIBLIOGRAFIA** .....

## INTRODUCCION

La fuente de energía que esta en uso en todo el mundo y la cual presenta muchos problemas económicos y ambientales, es la procedente de los combustibles fósiles, el petróleo, los expertos estudiosos en la materia afirman que en un lapso de 20 a 100 años estas fuentes de energía no renovables llegaran a su escasez, estarán siendo utilizados totalmente y la otra preocupación es que al utilizar esta energía, el desecho que obtenemos son gases de efecto invernadero que contaminan al planeta y dañan a los seres que en ella vivimos, es por eso que una alternativa al uso de combustibles derivados del petróleo, es el uso de energías alternativas y la clave esta en el uso del hidrogeno como fuente alterna de energía.

El hidrogeno es el combustible ideal: es abundante, renovable y de combustión limpia, en la búsqueda de preservar un mejor ambiente y ahorrar al máximo los recursos naturales, la comunidad científica y las empresas en las que su consumo energético es elevado, han impulsado la investigación sobre este gas al considerarlo uno de los mas viables para sustituir a los combustibles convencionales.

Entre los retos de los nuevos combustibles está reducir al máximo el daño a la atmósfera, el hidrogeno se diferencia de los combustibles fósiles en la medida en que su utilización es compatible con los ciclos de generación natural. Si la obtención del hidrogeno proviene de otras energías alternativas, como solar, eolica, hidráulica y de biomasa, puede disponerse de él casi sin haberse causado emisiones nocivas

### DESCRIPCION DEL TRABAJO

El siguiente trabajo muestra un enfoque preciso en el uso del hidrogeno como energía alterna y la utilización de nuevas tecnologías para su procesamiento como es el caso de las celdas de combustible que mediante un proceso de combustión fría convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica útil, además de calor y agua pura, todo ello sin proceso de combustión como paso intermedio. Físicamente, son muy parecidas a las baterías, estando formadas por dos electrodos separados por un electrolito. Generan electricidad mientras se les provea de combustible y oxígeno. Las pilas de combustible pueden utilizar hidrógeno puro de forma directa, o cualquier combustible (gasolina, metanol, metano, hidrógeno, etanol, gas natural, gas licuado, etc.) que permita obtener gas rico en hidrógeno mediante un proceso interno de reformado. El producto primario de la combustión del hidrógeno es el vapor de agua y evita por completo la emisión de dióxido de carbono. Por todo esto, el hidrógeno es un combustible extremadamente limpio y puede ser una solución frente a la crisis energética, la contaminación y el cambio de clima que hoy afronta el mundo.

Otro punto que trata son las formas de producir y almacenar hidrógeno en las plantas de producción eléctrica y en vehículos para su transporte y distribución precisan que se descubran formas para hacerlo de forma eficiente y segura. Y uno de los candidatos para el almacenaje del hidrógeno son los nanotubos. Para ello es necesario investigar las interacciones químicas del hidrógeno con las paredes de los nanotubos de carbono, de forma que el almacenaje pueda realizarse y de forma reversible.

En condiciones normales, es decir a presión y temperatura ambiente, el hidrógeno existe en forma de gas. Ello quiere decir que el problema se concreta en

disponer de un material que lo absorba y lo libere de una forma fácil y fiable. La aportación de los nanotubos de carbono proviene de que tanto por absorción física (fisisorción) como por absorción química (quimisorción) pueden incorporarlo. Los estudios efectuados revelan que a temperatura ambiente no hay evidencia de que la fisisorción directa pueda ser una vía de alta capacidad de almacenamiento, mientras que la quimisorción sí podría serlo puesto que los enlaces de los carbonos que forman el nanotubo ofrecen capacidad hasta su saturación completa, para incorporar los hidrógenos.

## INTRODUCCIÓN

La fuente de energía que está en uso en todo el mundo y la cual presenta muchos problemas económicos y ambientales, es la procedente de los combustibles fósiles, el petróleo, los expertos estudiosos en la materia afirman que en un lapso de 20 a 100 años estas fuentes de energía no renovables llegarán a su escasez, estarán siendo utilizados totalmente y la otra preocupación es que al utilizar esta energía, el desecho que obtenemos son gases de efecto invernadero que contaminan al planeta y dañan a los seres que en ella vivimos, es por eso que una alternativa al uso de combustibles derivados del petróleo, es el uso de energías alternativas y la clave esta en el uso del hidrógeno como fuente alterna de energía.

El hidrógeno es el combustible ideal: es abundante, renovable y de combustión limpia, en la búsqueda de preservar un mejor ambiente y ahorrar al máximo los recursos naturales, la comunidad científica y las empresas en las que su consumo energético es elevado, han impulsado la investigación sobre este gas al considerarlo uno de los más viables para sustituir a los combustibles convencionales.

Entre los retos de los nuevos combustibles está reducir al máximo el daño a la atmósfera, el hidrógeno se diferencia de los combustibles fósiles en la medida en que su utilización es compatible con los ciclos de generación natural. Si la obtención del hidrógeno proviene de otras energías alternativas, como solar, eólica, hidráulica y de biomasa, puede disponerse de él casi sin haberse causado emisiones nocivas.

### DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

El siguiente trabajo muestra un enfoque preciso en el uso del hidrógeno como energía alterna y la utilización de nuevas tecnologías para su procesamiento como es el caso de las celdas de combustible que mediante un proceso de combustión fría convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica útil, además de calor y agua pura, todo ello sin proceso de combustión como paso intermedio. Físicamente, son muy parecidas a las baterías, estando formadas por dos electrodos separados por un electrolito. Generan electricidad mientras se les provea de combustible y oxígeno. Las pilas de combustible pueden utilizar hidrógeno puro de forma directa, o cualquier combustible (gasolina, metanol, metano, etanol, gas natural, gas licuado, etc.) que permita obtener gas rico en hidrógeno mediante un proceso interno de reformado. El producto primario de la combustión del hidrógeno es el vapor de agua y evita por completo la emisión de dióxido de carbono. Por todo esto, éste gas es un combustible extremadamente limpio y puede ser una solución frente a la crisis energética, la contaminación y el cambio de clima que hoy afronta el mundo.

Otro punto que trata son las formas de producir y almacenar hidrógeno en las plantas de producción eléctrica y en vehículos para su transporte y distribución, precisan que se descubran formas para hacerlo de manera eficiente y segura. Y uno de los candidatos para el almacenaje del hidrógeno son los nanotubos. Para ello es necesario investigar las interacciones químicas del hidrógeno con las paredes de los nanotubos de carbono, de forma que el almacenaje pueda realizarse y de forma reversible.

En condiciones normales, es decir a presión y temperatura ambiente, el hidrógeno existe en forma de gas. Ello quiere decir que el problema se concreta en

disponer de un material que lo absorba y lo libere de una forma fácil y fiable. La aportación de los nanotubos de carbono proviene de que tanto por absorción física (fisisorción) como por absorción química (quimisorción) pueden incorporarlo. Los estudios efectuados revelan que a temperatura ambiente no hay evidencia de que la fisisorción directa pueda ser una vía de alta capacidad de almacenamiento, mientras que la quimisorción sí podría serlo puesto que los enlaces de los carbonos que forman el nanotubo ofrecen capacidad hasta su saturación completa, para incorporar los hidrógenos.

# CAPÍTULO I:-CELDA DE COMBUSTIBLE.

## 1.1 INTRODUCCIÓN.

El término de la era del petróleo es un hecho. Desarrollar la tecnología que lo reemplace es vital. Por modularidad, capacidad de adaptación a usos estacionarios o móviles, posibilidad de usar gran variedad de combustibles, por eficiencia y por ser no contaminantes, las celdas de combustible parecen ser el candidato ideal para esta tecnología.

Más allá de que las reservas duren aún varias décadas, el aumento exponencial de la demanda de energía, la amenaza medioambiental y la prudencia de guardar lo más que se pueda para usos petroquímicos, hacen que el horizonte para el fin del uso del petróleo como combustible se acerque más y más <sup>[3]</sup>. ¿Con qué reemplazarlo?

La hidroelectricidad, el renacimiento de la generación nuclear o encontrarle la punta a la fusión son soluciones parciales o aún promesas. Pero todas ellas van orientadas a un segmento de la oferta de energía: los usos estacionarios y masivos.

Existe, sin embargo, una solución que puede cubrir prácticamente todo el espectro de la demanda. El hidrógeno, puro o presente en los más diversos combustibles, puede alimentar celdas de combustible y microturbinas, llevando la energía ahí donde se necesita, sea una casa, una ciudad o un auto; sin líneas de transmisión, sin riesgos medioambientales.

Esta tecnología está hoy a mitad de camino entre el laboratorio y la producción masiva. Los problemas a resolver son muchos. En la actualidad se está investigando si lo que vamos a cargar en nuestros autos será hidrógeno, gas natural o metanol. Pero lo que resulta cada vez más claro es que la dirección será, sola o en cogeneración, la celda de combustible.

## 1.2 CELDA DE COMBUSTIBLE.

Aunque el principio de funcionamiento de las celdas de hidrógeno o de combustible (C. de C.) fue desarrollado por el juez galés, caballero y científico Sir Williams Grove, en 1839<sup>[23]</sup>, la gente no lo tomó en serio, sino más bien se rieron de su idea. Si lo hubiesen tomado en serio, a estas horas la historia de la humanidad habría sido totalmente distinta, posiblemente la tecnología habría avanzado a paso más acelerado e incluso es posible que los temas políticos económicos y sociales asociados al petróleo, habrían sido bastante diferentes. No fue hasta principios de los años de 1960 en que fue aplicada en las misiones espaciales de la NASA, Apolo y Géminis <sup>[56]</sup>, para suministrar energía eléctrica y agua potable y la industria las reconoció como una opción técnica, pero en ese momento enfrentaban aún barreras tecnológicas y altos costos de producción.

En años más recientes, alrededor de 60 empresas en todo el mundo, de las cuales siete de estas se encuentran dentro de las 10 más grandes del mundo en cuanto a ganancias se refiere, trabajan en su investigación, desarrollo y determinación de sus posibles aplicaciones, con el objeto de hacerlas más confiables, durables y reducir su costo. Se considera que esta tecnología revolucionará el mundo como en su momento lo

hizo el motor de combustión interna, teniendo impactos positivos tanto económicos como en el medio ambiente.

Pero ¿qué es una celda de combustible?, son equipos que a través de las reacciones electroquímicas, la reducción del oxígeno y la oxidación de un combustible (regularmente hidrógeno), transforman la energía química de estos elementos, en energía. En la figura 1.1 se muestra el funcionamiento de una celda de combustible como una máquina generadora que utiliza procesos químicos (con el objeto de transformar la composición, estructura y propiedades de las sustancias materiales, de sus interacciones y de los efectos producidos sobre ellas al añadir o extraer energía en cualquiera de sus formas) para producir energía de hidrógeno y oxígeno. La celda de combustible produce corriente directa como una batería, pero al contrario de una batería, nunca se descarga; la celda sigue produciendo energía mientras se tenga combustible.

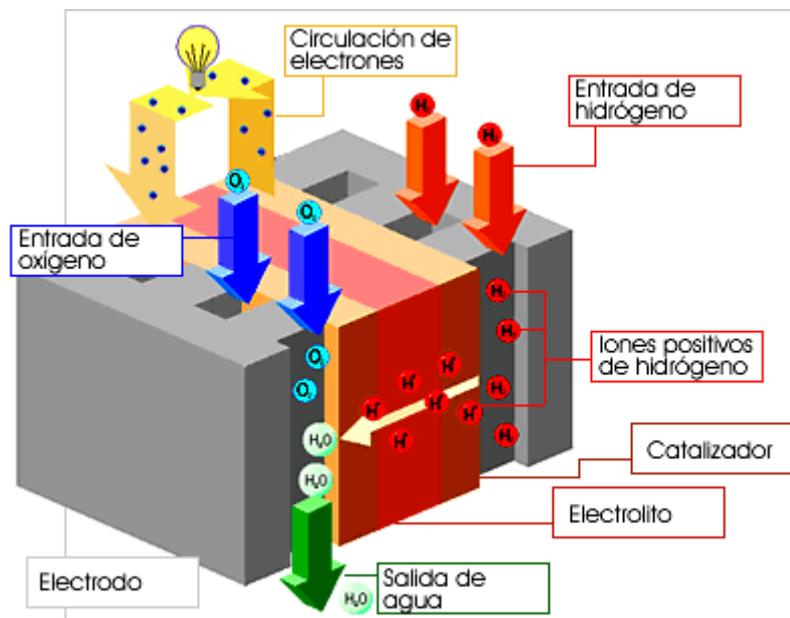


Figura 1.1:-Funcionamiento de una Celda de Combustible  
(Fuente: [www.worldwide.fuelcells.org](http://www.worldwide.fuelcells.org))

Las celdas de combustible son una familia de tecnologías que usan diferentes electrólitos y que operan a diferentes temperaturas. Cada miembro de esa familia tiende a ser más apropiado para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, las celdas de combustible de membrana eléctrica polimérica han demostrado ser apropiadas para su aplicación en autos, mientras que las celdas de combustible de carbonatos fundidos parecen ser más apropiadas para uso con turbinas a gas.

Las celdas de combustible convierten la energía química directamente a electricidad con mayor eficiencia que ningún otro sistema de energía. Aunque las celdas de combustible todavía no han comprobado la extensión de su vida útil, probablemente tendrán una vida significativamente mas larga que las máquinas que reemplacen.

El combustible al fluir en la celda a través del electrodo negativo, y mediante un catalizador de platino que propicia la separación del hidrógeno en iones, siendo éstos transportados a través de un electrolito, los que alcanzan el electrodo positivo, al combinarse con el oxígeno generan agua. Los electrones que no cruzan a través del

electrolito fluyen por un circuito eléctrico externo con lo que se genera un voltaje, que al conectar una carga produce una corriente eléctrica.

Los motores de combustión interna, las baterías, y las celdas de combustible tienen en común que son dispositivos transformadores de energía. Los primeros de estos, que proveen de energía a prácticamente todos los automóviles que circulan en las carreteras del mundo, generan ruido, ocasionado por las explosiones a alta temperatura del proceso de combustión, transformando la energía química del combustible en térmica y esta a la vez en mecánica, y en ocasiones en eléctrica cuando se acopla un generador.

Las baterías y las celdas de combustible tienen funcionamientos similares, y por su naturaleza son más eficientes pues convierten directamente la energía química del combustible en eléctrica, pues los motores de combustión interna al involucrar la conversión de energía térmica se limitan a la eficiencia del Ciclo de Carnot.

Ambos dispositivos pueden alimentar a los automóviles eléctricos actuales, con requerimientos mínimos de mantenimiento, al no tener partes móviles. Sin embargo, cuando se terminan los reactivos en las baterías, éstas se tienen que reemplazar o recargar. En una celda de combustión, esto no sucede, pues los reactivos son alimentados en forma continua, por lo cual tendremos disponibilidad de energía como la tengamos de reactivos, y presentan ventajas tales como menor peso y tamaño, rápido abastecimiento y mayor rango de autonomía.

Además se pueden utilizar una gran variedad de combustibles, como hidrógeno, gas natural, etanol, metanol, gasolinas reformadas. Asimismo, en los procesos de obtención de hidrógeno por electrólisis del agua, se pueden emplear fuentes renovables de energía, como la fotovoltaica, la eólica y la hidráulica.

El uso de cada uno de estos combustibles representa diferentes oportunidades en cuanto a su disponibilidad, producción, almacenamiento, costo, seguridad, infraestructura de distribución y atributos medioambientales.

Las celdas de combustibles se pueden elaborar en cualquier tamaño: tan pequeñas como para impulsar una carretilla de golf o tan grandes como para generar energía para una comunidad entera. Esta modularidad permite aumentar la energía de los sistemas según los crecimientos de la demanda energética, reduciendo drásticamente los costos iniciales. En términos sencillos, las celdas de combustibles combinan químicamente los gases de hidrógeno y oxígeno, para así producir agua y energía.

Una celda de combustible es silenciosa, eficiente y limpia. Las celdas de combustible usualmente funcionan con gas de hidrógeno puro, el cual se puede producir sin contaminación utilizando la energía solar, así como otras fuentes renovables de energía. Las celdas de combustible que utilizan hidrógeno no producen ninguna forma de contaminación, y el único producto secundario es agua pura.

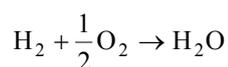
Las celdas de combustible son eficientes en un 50 % aproximadamente, en comparación con los motores de combustión interna, que logran apenas 12% a 15% de eficiencia. Además en vista de que las celdas de combustible no tienen componentes móviles, pueden ser muy confiables y casi completamente silenciosas<sup>[8]</sup>.

Las celdas de combustible son muy confiables. No tienen componentes móviles que puedan desgastarse. Las celdas de combustible usadas en programas espaciales han funcionado en aplicaciones prácticas sin fallar durante varios años.

Actualmente las celdas de combustible son una tecnología experimental, por lo tanto, cada sistema es construido a mano utilizando materias producidas en pequeñas cantidades. En el futuro, con el mejoramiento de la tecnología y producción a gran escala de las celdas de combustibles, cualquier persona podrá tener acceso a una en casa.

Las celdas de combustible han irrumpido en los últimos años como una tecnología avanzada para la generación de energía eléctrica tanto móvil como estacionaria. La utilización de celdas que consumen hidrógeno generado por reformado de un combustible fósil conduce a la reducción sustancial en la emisión de gases causantes del efecto invernadero con respecto a la combustión directa de los mismos.

La celda de combustible genera energía eléctrica en forma continua a partir de energía química. Consta de un par de electrodos, el ánodo que es alimentado con hidrógeno o un combustible fósil, y el cátodo al que llega oxígeno o aire. Entre éstos se coloca un material llamado electrolito cuya función es la de transportar iones. La reacción que ocurre en presencia de un catalizador adecuado se puede representar así:



Dado que las celdas de combustible son una nueva tecnología, es difícil comprarlas, aunque algunas compañías sí venden celdas de combustible comerciales. Esto es cuestión de interés público e inversión comercial, pero hay mayor desarrollo cada año, y poco a poco se están convirtiendo en una tecnología más común.

### 1.3 VENTAJAS EN EL USO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLES.

#### 1.3.1 BENEFICIOS AMBIENTALES.

Las celdas de combustibles se consideran una excelente fuente alterna de energía desde el punto de vista del medio ambiente. Una de las mayores ventajas del uso de las celdas de combustibles es el bajo nivel de emisiones, son un candidato ideal para utilizarlas como generadores donde no es posible utilizar generadores que perjudican el medio ambiente, siendo esto uno de los principales motivos por lo que se ha impulsado tanto su investigación y desarrollo. Al utilizar hidrógeno, el único producto de la reacción es vapor de agua, y uno de los objetivos perseguidos con esto es obtener “Vehículo Cero Emisiones”.

Las celdas de combustible podrían reducir de manera significativa la contaminación del aire urbano, y aunado a esto reducir la importación de combustibles sólidos<sup>[3]</sup>. Como ejemplo de lo dicho, el DOE (Department Of Energy) de los Estados Unidos (EE.UU.) realizó un estudio en el cual llegó a conclusiones en donde los contaminantes de aire (bajo regulación) se verían reducidos en un millón de toneladas si solo el 10% del total de los automóviles estuvieran movidos por celdas de combustible, con esto, reduciría completamente 60 millones de toneladas el dióxido de carbono (uno

de los gases causantes del efecto invernadero) emitidas al medio ambiente, tomando en cuenta estas consideraciones, reduciría alrededor de un 13% la dependencia por el petróleo.

Otras tecnologías de celdas de combustible, usando metanol o gasolinas reformadas, que estrictamente no se consideran como de cero emisiones han demostrado que sus emisiones de CO<sub>2</sub> son significativamente menores que las de un motor de combustión interna y sólo existen rastros de otros contaminantes.

Asimismo, en lo que respecta a la producción de los posibles combustibles empleados, es factible el uso de energías renovables, como la solar, la biomasa, y no necesariamente como mediante el proceso de electrólisis.

Estos aspectos aunados a la mayor eficiencia en el uso de los combustibles, colocan a las celdas de combustible como una de las más viables, para ser el sistema de propulsión de los vehículos del futuro y la generación de energía, disminuyendo los impactos negativos de estas actividades humanas.

### 1.3.2 EFICIENCIA.

La celda de combustible no es una máquina térmica, por este motivo, no está limitada por ningún ciclo, lo cual ofrece la posibilidad de lograr eficiencias de conversión mayores de las que se obtendrían de los generadores térmicos.

Dependiendo del tipo y del diseño de la celda, muestran diferentes variaciones de eficiencia que van del 40% al 60%, hablando de eficacia de la celda de combustibles, es aproximadamente constante en el intervalo del 25 al 100% de su potencia energética. Un tipo de celdas, como es el caso de la alcalina (AFC), pueden llegar al 70% y las de óxido sólido (SOFC) pueden alcanzar un 80% cuando el calor sobrante se utiliza para calentar agua y se combina con sistemas de cogeneración<sup>[21]</sup>.

### 1.3.3 DISPONIBILIDAD DE COMBUSTIBLE.

En una celda de combustible, la fuente primaria de energía es el hidrógeno, el cual se puede obtener de diferentes fuentes como son: el carbón, el metanol, el etanol, el gas natural, el gas licuado (LPG) y otros carburantes que contengan hidrocarburos. Las celdas de combustibles permiten promover una diversidad de energía y una transición hacia fuentes de energías renovables. La energía también podría ser provista a partir de biomasa, sistemas eólicos o bien de energía solar.

### 1.3.4 BAJO NIVEL DE EMISIONES.

Mediante un proceso electroquímico (electrólisis) es como la celda de combustible produce energía y no mediante combustión, con lo que las únicas emisiones distintas del aire y agua serían las procedentes del tratamiento del combustible (hidrógeno).

Las centrales energéticas de celdas de combustible que operan con combustibles procedentes del petróleo o carbón producirán emisiones de dióxido de azufre y óxido nítrico de menos de 0.045 y 90 gramos respectivamente por un millón de BTU<sup>[21]</sup>.

Las emisiones de azufre son bajas porque las centrales energéticas de celdas de combustible no toleran bien los compuestos de azufre; y así estos compuestos se separan mediante un subsistema especial en la planta de tratamiento de combustible (hidrógeno).

Las otras emisiones son bajas debido a la limpieza inherente de los procesos electroquímicos. Una central de celdas de combustible opera silenciosamente y no requiere aportación de agua a una temperatura inferior a 35 °C para su refrigeración.

Debido a estas características se puede instalar una central de celda de combustible en la misma zona urbana a la que alimenta. Distribuyendo estas centrales, la compañía de suministro puede evitar inversiones en nuevas líneas para la transmisión y distribución de la energía, pudiendo así reducirse las pérdidas producidas por la resistencia de los conductores de distribución.

Otro aspecto que interesa, es que su configuración es modular, esto se refiere a que podemos tener la posibilidad de tener la potencia que sea necesaria para la aplicación que necesitemos usar.

### 1.3.5 SEGURIDAD ENERGÉTICA.

La seguridad energética se ve reflejada en la disminución de importación del petróleo de países altamente consumidores y un ejemplo de ellos es EE.UU. donde la dependencia energética es más alta ahora que en la década de los 70's y ésta dependencia va en aumento año con año. Si un 20% de automóviles utilizaran celdas de combustibles, el país reduciría sus importaciones de crudo en 1.5 millones de barriles al día <sup>[3]</sup>.

### 1.3.6 BENEFICIOS PARA EL TRANSPORTE.

Después de un siglo de constantes mejoras, el motor de combustión interna aún convierte solamente en promedio el 16% de la energía de la gasolina para hacer mover las ruedas del auto. Todos los motores de calor tienen eficiencias limitadas por el ciclo de Carnot. La teoría termodinámica para derivar el ciclo de Carnot muestra que en condiciones ideales, una máquina de calor, utilizada para un vehículo o como generador, no puede convertir toda la energía suministrada en energía mecánica. Algo de energía calorífica es desperdiciada <sup>[40]</sup>. En un motor de combustión interna, el motor acepta calor desde una fuente a alta temperatura ( $T_1$ ), parte de esa energía la convierte en trabajo mecánico y disipa el resto hacia un sumidero de calor a una temperatura más baja ( $T_2$ ). Entre mayor sea la diferencia de temperatura entre la fuente de calor y el sumidero de calor, mayor será la eficiencia:

$$\text{Eficiencia Máxima} = (T_1 - T_2) / T_1$$

Donde las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  están dadas en grados Kelvin

Los vehículos con celdas de combustible, no están limitados por ningún ciclo, se espera alcancen eficiencias energéticas de 40 a 45% y muy posiblemente mayores. Dada esta importante mejora en eficiencia energética, los vehículos con celdas de combustible

ofrecen reducciones substanciales de emisiones de gases con efecto invernadero, así como mayores alcances.

Los vehículos con celdas de combustible ya han demostrado ser mucho más eficiente que vehículos similares de combustión interna. Toyota ha publicado resultados de eficiencia mostrando que su vehículo convencional a gasolina tiene una eficiencia de tanque a rueda de solo 16%, mientras que su FCVH-4 con celdas de combustible a hidrógeno alcanzó un 48% de eficiencia tanque a rueda, una sorprendente eficiencia tres veces mayor. GM también ha anunciado que sus prototipos con celda de combustible con hidrógeno tienen el doble de eficiencia que sus vehículos convencionales a gasolina.

En cuanto a los vehículos a celdas de combustible comiencen a operar con combustibles como gas natural o gasolina, emisiones de gas con efecto invernadero serán reducidas en un 50%. En el futuro, la combinación de celdas de combustible con alta eficiencia y combustibles de fuentes renovables de energía eliminarán casi por completo las emisiones de gases con efecto invernadero.

Ya que los vehículos con celdas de combustible operan con motores eléctricos los cuales tienen muy pocas partes móviles (solo bombas y ventiladores necesarias para proveer combustible y refrigerante), las vibraciones en el vehículo y el ruido serán grandemente reducidos y el mantenimiento rutinario (cambio de aceite, reemplazo de bujías) desaparecerá por completo.

Las celdas de combustible también tienen una gran ventaja sobre los vehículos con baterías ya que eliminan los tiempos de recarga, permite un amplio rango de velocidades y operan en tanto se les suministre combustible.

#### 1.4 VENTAJAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE CONTRA EL MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA.

En la tabla #1 se muestran las ventajas del uso de vehículos operados con celdas de combustible en contra del uso de vehículos convencionales operados con motor de combustión interna.

	Vehículo convencional con motor a CI	Vehículo con Celdas de Combustible	
Ambientalmente limpio	NO	SI	La única emisión de hidrógeno en celdas de combustible es agua tibia.
Alto Desempeño	SI	SI y sobrepasan a los vehículos convencionales	Los actuales prototipos de vehículos de celda de combustible, tienen características de desempeño comparable o mejor que vehículos de CI. Típicamente los Vehículos con celda de combustible son más rápidos fuera de línea y comienzan a demostrar mayor potencia. Ejemplo: el Focus de la Ford de CI ofrece 110hp, mientras que el más nuevo auto con celdas de combustible Focus también Ford, tiene una celda de combustible Mark 902 de Ballard con

			117HP. Eventualmente los autos con celdas de combustibles muestran un desempeño altamente superior.
Bajo Mantenimiento	NO	SI	Al no tener prácticamente partes móviles, estos autos no requieren aceite para lubricación ni para mantenimiento general.
Confiabilidad	NO	SI	Las celdas de combustible han demostrado ser una fuente de poder 99.9% confiable.
Confort	SI para los estándares actuales, NO para los futuros	SI	Existen muchas razones por las cuales los vehículos con celda de combustible serán más cómodos: 1) no transmisión para un paseo suave 2) bajo ruido 3) escape limpio 4) más espacio interior 5) más potencia a bordo 6) mayor libertad de diseño.
Bajo Ruido	NO	SI	Prácticamente todo el ruido de los vehículos con celdas de combustible viene del compresor o de los ventiladores.
Alta Eficiencia	NO	SI	Los autos con celdas de combustible no están limitados por el ciclo de Carnot ni conexiones mecánicas que resulten en fricción como los autos de combustión interna.
Libertad de Diseño	NO	SI	Todos los componentes de un vehículo con celdas de combustible son eléctricos y están conectados por cables. Los vehículos convencionales consisten de componentes mecánicos interconectados. Este hecho permite que los diseñadores pongan cualquier componente en cualquier sitio dentro del vehículo, a diferencia de los vehículos que hoy utilizamos
Potencia a Bordo	NO (supeditado a la Energía Almacenada por la batería)	SI	Los vehículos con celda de combustible son esencialmente fuentes de poder portátiles. Pueden ser utilizados para alimentar muchos mas equipos electrónicos a bordo, que los vehículos convencionales y proveer energía eléctrica a aplicaciones externas al auto (al acampar, obtener créditos de la red eléctrica, etc.)

*Tabla #1:-Ventajas de los vehículos con celdas de combustible contra vehículos convencionales con motor de combustión interna.*

*(Fuente: "las celdas de combustibles" Juan José Domínguez Sánchez)*

Los vehículos de motor de hoy en los EE.UU. contribuyen con: el 65% del consumo del petróleo en los EE.UU., 78% de todas las emisiones de monóxido de carbono, 45% de las emisiones de óxido de nitrógeno y el 37% de compuestos orgánicos volátiles <sup>[53]</sup>. Además, por cada galón de gasolina fabricado, distribuido y después consumido en un vehículo, se emiten aproximadamente 25 libras (11.339 kg) de dióxido de carbono.

Si se llevara hidrógeno a bordo y fuera utilizado como combustible en un vehículo con celdas de combustible, éstos tendrán cero emisiones. Los vehículos con celdas de combustible operados con metanol u otro combustible alternativo podrían alcanzar niveles de emisiones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y gases orgánicos distintos al metano, mucho menores que aquellos niveles establecidos por los estándares de California para Vehículos de Ultra Baja Emisión y se aproximarían a casi cero emisiones.

Los vehículos con celdas de combustible también le ahorrarán dinero al consumidor de varias maneras. Primero que nada, los costos de mantenimiento serán mínimos ya que un vehículo con celdas de combustible prácticamente no contiene partes móviles. Posiblemente el consumidor también podrá utilizar su vehículo como generador de energía eléctrica, conectándolo a su casa y disminuyendo su uso de electricidad pagada de la red y así suministrar energía complementaria a la red durante horas pico, esta opción, si se llevara a cabo sería un ahorro para la industria eléctrica en el mantenimiento y operación del equipo utilizado para generar electricidad ya que su uso y desgaste disminuiría.

### 1.5 BENEFICIOS PARA EE.UU.

¿Porque señalar el beneficio que causaría el uso de las celdas de combustibles, especialmente y haciendo énfasis en un país como EE.UU.? EE.UU. es el país con un mayor número de emisiones <sup>[53]</sup>, o rectificando lo dicho, es el país número uno que lanza emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente como ningún otro país en la tierra, el uso de las celdas de combustibles por parte de EE.UU., provocaría la reducción de estos gases tóxicos, no solo para EE.UU. sino para todos los países que forman el planeta tierra, así como también aumento económico y reducción en los costos de transformación de energía.

Las celdas de combustible incrementarán la seguridad energética nacional al reducir y eventualmente eliminar la dependencia de combustibles fósiles de origen extranjero. La inestabilidad del precio en los combustibles y las tensiones internacionales debidas a la competencia por combustibles fósiles limitados serán reducidas.

Un programa exitoso de transporte con celdas de combustible en los EE.UU., acentuará notablemente la competitividad de la industria norteamericana en el sector del transporte a nivel mundial.

En 1999 el sector del transporte contabilizó \$975 mil millones dentro del PIB y más de 13 millones de empleos en los EE.UU., de acuerdo a un estudio realizado por el DOE (Department Of Energy). La industria del transporte es esencial para el bienestar económico de los EE.UU. El establecer liderazgo de los EE.UU. en el desarrollo de celdas de combustible para el transporte conducirá hacia mayores oportunidades de exportación y a la creación de nuevos empleos.

### 1.6 BENEFICIOS PARA EL PLANETA.

Cerca del 25% de todos los gases con efecto invernadero generados por el hombre vienen del transporte, más de la mitad de eso viene de vehículos ligeros <sup>[21]</sup>.

Debido a que las celdas de combustible reducen significativamente los gases con efecto invernadero y otras emisiones contaminantes, es una importante tecnología-estrategia en la lucha contra el calentamiento global, el *smog* y cualquier otro problema de contaminación.

A diferencia de los contaminantes del aire (monóxido de carbono, óxidos nitrosos, hidrocarburos y partículas, hollín, humo, etc.), las emisiones de gases con efecto invernadero (bióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos, vapor de agua, etc.) de vehículos no pueden ser reducidas fácilmente ni a bajo costo empleando dispositivos de control adicionales como convertidores catalíticos.

Las celdas de combustible reducirán el ruido y la contaminación del aire a nivel local, así como la contaminación del suelo y a su vez podrán mejorar la salud pública, además de aumentar la seguridad por exposición a combustible y otros peligros por emisiones.

Las celdas de combustible también serán responsables de la reducción de derrames de aceite de motores y disposición hacia aguas del subsuelo y arroyos; de la reducción de fugas de tanques de gasolina y la resultante contaminación de aguas del subsuelo (excepto vehículos que utilicen gasolinas grado bombas); de la creación de un camino a largo plazo hacia un futuro energético para el transporte ambientalmente sustentable basado en recursos naturales renovables.

#### 1.7 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.

Las celdas de combustibles son en realidad una familia de tecnologías que usan diferentes electrólitos y que operan a diferentes temperaturas. Por ello se puede hablar de celdas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a 200 °C y las de baja temperatura, cuya operación puede llegar solo hasta los 200 °C.

Una diferencia derivada de la temperatura de operación es el empleo de diferentes materiales, principalmente electrólitos ya que a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrólitos no acuosos.

La clasificación de alta y baja temperatura es quizás la adecuada, debido a las aplicaciones que cada una de ellas tiene: A continuación se da a conocer los tipos de celdas de combustible que podemos encontrar con respecto al material del electrólito que utiliza y también las características de operación a las que están diseñadas

- Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).
- Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico o Polímero Sólido (PEM).
- Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC).
- Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC).
- Celda de Combustible Alcalina (AFC).
- Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC).

- Celda de Combustible Regenerativas (RFC).
- Celda de Combustible de Zinc-Aire (ZAFC).
- Celdas de Combustible de Cerámico Protónico (PCFC).

En la tabla #2 se dan a conocer las características principales de los diferentes tipos de celdas de combustible mencionadas anteriormente.

	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Densidad de Potencia (kW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Rango de Temperatura (°)</b>	<b>Tiempo de puesta en marcha</b>
<b>SOFC</b>	50-65 (stk) 45-50 (sys) < 74 (cmb)	1.6 - 2.6	800 - 1000	Horas
<b>MCFC</b>	50-60 (sys) 55-70 (cmb)	0.1 - 1.5	650 - 800	Horas
<b>PAFC</b>	40 -50 (stk) 41 (sys)	0.8 - 1.9	160 - 210	Horas
<b>PEMFC</b>	40-55 (stk)	3.8 - 6.5	50 - 100	Seg - min
<b>AFC</b>	45-60 (stk)	0.7 - 8.1	60 - 100	Min
<b>DMFC</b>	40 (stk)	--	50 - 200	--

Stk: pilas  
 Sys: sistemas  
 Cmb: ciclo combinado.

*Tabla #2:-Características Principales de las Celdas de Combustible  
 (Fuente: "las celdas de combustibles" Juan José Domínguez Sánchez)*

### 1.7.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).

Este tipo de Celda de Combustible está disponible comercialmente hoy. Más de 200 sistemas de Celda de Combustible han sido instalados alrededor del mundo, en hospitales, albergues, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de generación de potencia, una terminal de aeropuerto, rellenos sanitarios y plantas de tratamiento de agua.

Las celdas de combustible de ácido fosfórico generan electricidad a más de 40% de eficiencia y cerca del 85% del vapor que estas generan es usado para cogeneración, esto se compara con cerca del 35% de la red de potencia en los EE.UU. <sup>[22]</sup>

La temperatura de operación se encuentra en el rango de 300 a 400 °F (150-200 °C). A menores temperaturas, el ácido fosfórico es un conductor iónico pobre, y puede ocurrir envenenamiento severo en el ánodo del catalizador platino (Pt) por monóxido de carbono (CO). El electrólito es ácido fosfórico líquido embebido en una matriz porosa.

## VENTAJAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO.

1:-Una de las principales ventajas de este tipo de celda de combustible además de su cerca del 85% de eficiencia en cogeneración, es que puede utilizar hidrógeno poco puro como combustible.

2:-Las celdas de combustible de ácido fosfórico pueden tolerar concentraciones de CO de hasta 1.5%, lo cual amplía la elección de combustibles que pueden ser usados. Si se utiliza gasolina, el azufre debe ser removido.

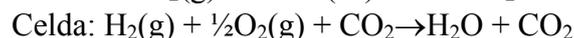
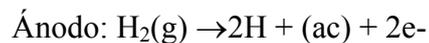
## DESVENTAJAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO.

1:-Utiliza platino costoso como catalizador.

2:-Genera baja corriente y potencia comparada con otras celdas de combustible, y generalmente tiene un tamaño y peso grandes.

Las celdas de combustibles de ácido fosfórico, sin embargo, son la tecnología de celda de combustible más madura. A través de vínculos entre organizaciones con el Instituto de Investigaciones del Gas (Gas Research Institute - GRI), plantas generadoras, compañías de servicio de energía y grupos de usuarios, el DOE (Department Of Energy) ayudó a hacer realidad la comercialización de las celdas PAFC, producidas por ONSI (ahora UTC Fuel Cells). Las PAFCs existentes tienen salidas de hasta 200 kW y unidades de 1 MW han sido ya probadas.

La figura 1.2 muestra la operación de una celda de combustible de ácido fosfórico, por un lado se le suministra el hidrógeno y por el lado contrario el oxígeno, el flujo de electrones genera una corriente eléctrica aprovechable para algún otro proceso mientras que la unión entre el hidrógeno y oxígeno genera agua y calor como desecho.



CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

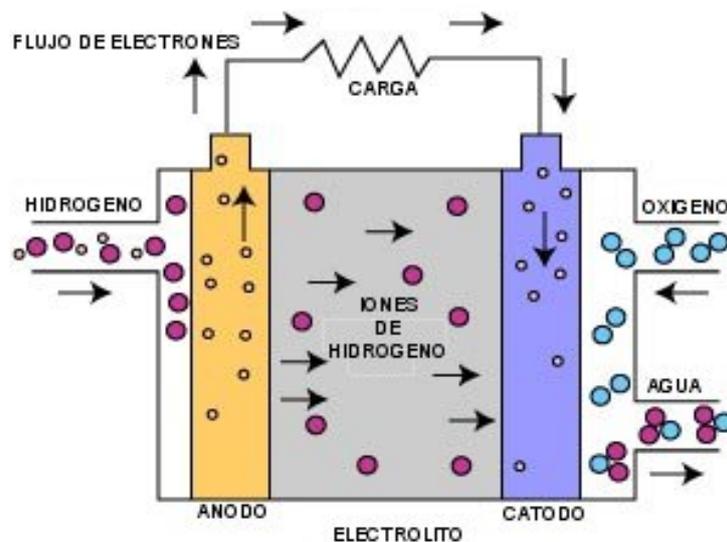


Figura 1.2:- Operación de una Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).  
(Fuente: [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org))

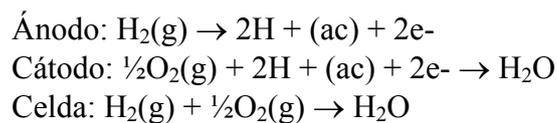
### 1.7.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEM).

Estas celdas operan a temperaturas relativamente bajas (cerca de 175 °F ú 80 °C), tienen alta densidad de potencia, pueden variar rápidamente su salida de potencia para atender cambios en la demanda de potencia y son muy adecuadas para aplicaciones, como los automóviles, donde un arranque rápido es requerido. De acuerdo con el DOE (Department Of Energy), es el candidato número uno para vehículos de trabajo ligero, para edificios y potencialmente para muchas aplicaciones pequeñas tal como reemplazo de baterías.

La membrana de intercambio protónico es una hoja de plástico delgado que permite que iones de hidrógeno pasen a través de ella. La membrana está cubierta en ambos lados con partículas de aleación altamente dispersa (principalmente platino) que funcionan como catalizadoras. El electrolito utilizado es un polímero ácido orgánico poli-perflourosulfónico. El electrolito sólido tiene la ventaja de reducir la corrosión y otros problemas de funcionamiento. El hidrógeno es alimentado en el lado del ánodo de la celda de combustible donde el catalizador promueve que los átomos de hidrógeno liberen electrones y se conviertan en iones hidrógeno (protones).

En la figura 1.3 se muestra el funcionamiento de una celda de combustible de intercambio protónico en la cual los electrones viajan en forma de corriente eléctrica que puede ser utilizada antes de regresar por el lado del cátodo de la celda de combustible donde se ha alimentado oxígeno.

Al mismo tiempo, los protones se difunden a través de la membrana (electrolito) hacia el cátodo, donde el átomo de hidrógeno es recombinado al reaccionar con el oxígeno para producir agua, completando así el proceso. Este tipo de celda de combustible es, sin embargo, sensible a impurezas presentes en el combustible. La salida de la celda generalmente está en el rango de 50 a 250 kW.



CELDA DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEM)

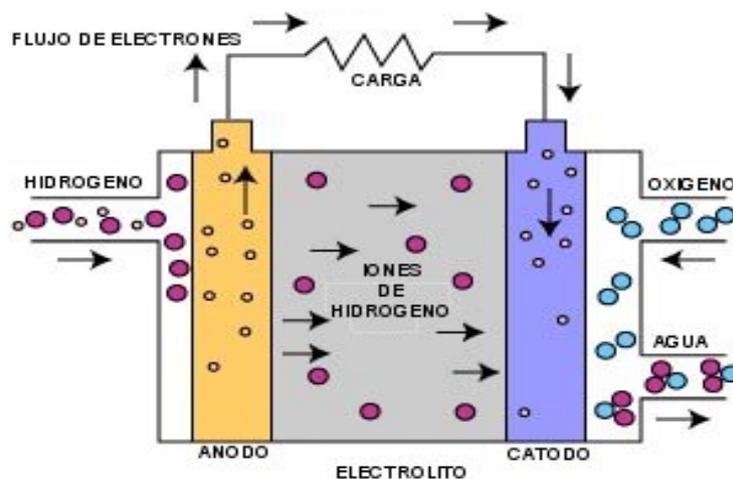


Figura 1.3:-Funcionamiento de una Celda de Combustible de Intercambio Protónico (PEM).  
(Fuente: [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org))

### 1.7.3 CELDA DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS (MCFC).

Estas celdas de combustible usan una solución líquida de carbonatos de litio, sodio y/o de potasio, embebidos en una matriz para formar un electrolito. Estas celdas prometen altas eficiencias de conversión de combustible a electricidad, cerca del 60% normalmente ú 85% con cogeneración, y operan a unos 1 200 °F o 650 °C.

La alta temperatura de operación es necesaria para alcanzar una suficiente conductividad del electrolito. Debido a esta alta temperatura, los catalizadores de metales nobles no son requeridos para los procesos electroquímicos de reducción y oxidación en la celda de combustible.

A la fecha, las celdas de carbonatos fundidos han sido operadas con hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, propano, gas de relleno sanitario, diesel marino y productos simulados de la gasificación de carbón. Se han probado MCFCs de 10 kW hasta 2 MW usando una variedad de combustibles y están dirigidas principalmente a aplicaciones de generación de potencia estacionaria. Las celdas de combustible de carbonatos estacionarias han sido exitosamente usadas en Japón e Italia.

Las altas temperaturas de operación, tienen una gran ventaja ya que ello implica mayores eficiencias y flexibilidad para usar más tipos de combustibles y catalizadores menos costosos, ya que las reacciones para romper los enlaces entre el carbono de hidrocarburos de cadenas más largas, ocurren más rápido a medida que la temperatura se incrementa. Una desventaja a ello es sin embargo, que las altas temperaturas aumentan la corrosión y la falla de componentes de la celda de combustible.

La figura 1.4 muestra la operación de una Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos.

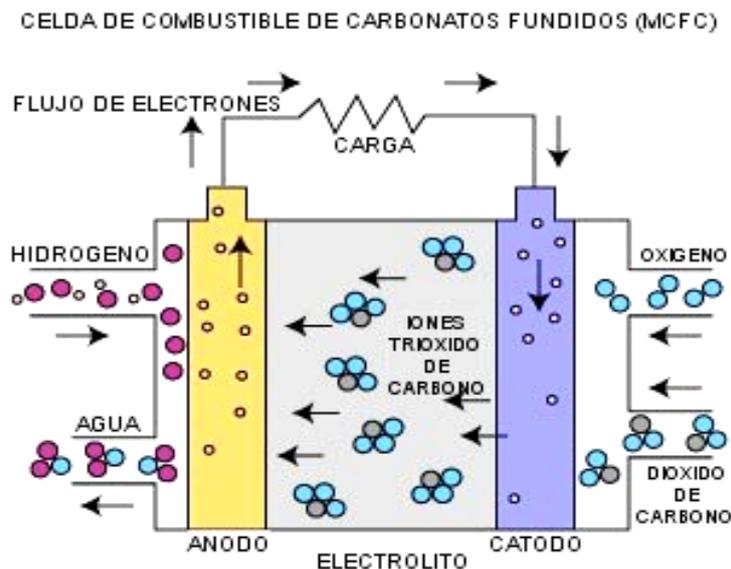
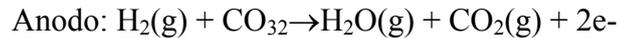


Figura 1.4.-Operación de una Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos  
(Fuente: [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org))

#### 1.7.4 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).

Es otra celda de combustible altamente promisoría, la cual podría ser utilizada en grandes aplicaciones de alta potencia, industrial y estaciones centrales de generación de electricidad a gran escala.

Algunos fabricantes ven el uso de las celdas de combustible de óxidos sólidos SOFC mostrada en la figura 1.5, factible también en vehículos automotores y están desarrollando unidades de potencia auxiliares con este tipo de celda de combustible (APUs).

Un sistema de oxido sólido generalmente utiliza un material cerámico de óxido de zirconio sólido y una pequeña cantidad de itria, en lugar de un electrólito líquido, permitiendo que las temperaturas de operación alcancen los 1800 °F o 1000 °C.

Las eficiencias de operación podrían alcanzar el 60% y 85% con cogeneración y la salida de la celda hasta 100 kW. Un tipo de SOFC usa un arreglo de tubos, de varios metros de largo, y otras variaciones incluyen un disco comprimido que parece la tapa de una lata de sopa.

Los diseños tubulares de celdas SOFC están más próximos a su comercialización y están siendo producidos por varias compañías alrededor del mundo. Los proyectos demostrativos de la tecnología tubular de SOFC han producido tanto como 220 kW. Japón tiene dos unidades de 25 kW en línea y una planta de 100 kW está siendo probada en Europa.

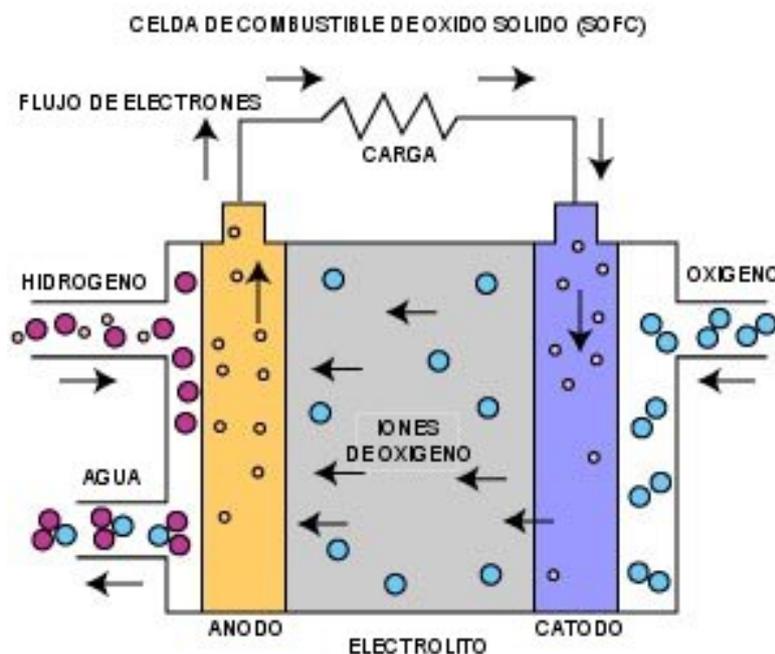
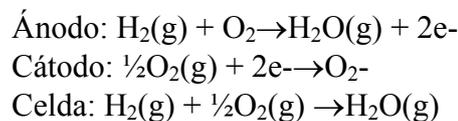


Figura 1.5:-Operación de una Celda de Combustible de Óxido Sólidos  
(Fuente: [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org))

### 1.7.5 CELDA DE COMBUSTIBLE ALCALINA (AFC).

Históricamente la primera utilizada. Estas celdas, usadas durante mucho tiempo ya por las misiones espaciales de la NASA, pueden alcanzar eficiencias de generación de potencia de hasta 70%. Fueron usadas en la década de los sesentas en las naves Apolo para proveer electricidad y agua potable para beber a los astronautas. Su temperatura de operación es de 150 a 200 °C (unos 300 a 400 °F). Utilizan una solución acuosa alcalina de hidróxido de potasio embebida en una matriz como electrolito. Esto es ventajoso pues la reacción del cátodo es más rápida en un electrolito alcalino, lo que significa mayor desempeño. Hasta recientemente fueron muy costosas para aplicaciones comerciales, pero muchas compañías están examinando medios para reducir costos y mejorar la flexibilidad en su operación. Típicamente tienen una salida de celda de 300 W a 5 kW. La figura 1.6 muestra la operación de una Celda de Combustible Alcalina, con electrolito líquido alcalino y alimentada con hidrógeno y oxígeno puros es sólo apta para ambientes aislados, dado que el dióxido de carbono del aire la contamina.

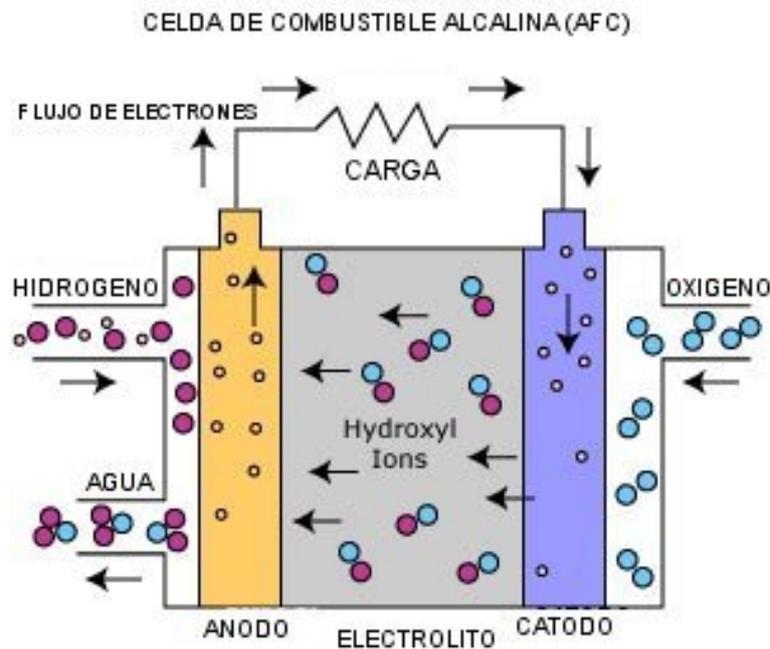
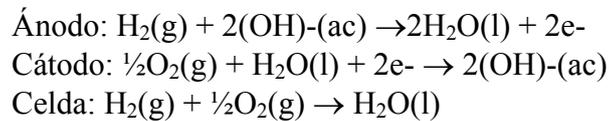


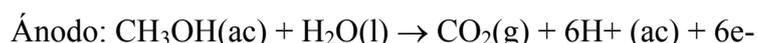
Figura 1.6: -Operación de una Celda de Combustible Alcalina (AFC).  
(Fuente: [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org))

### 1.7.6 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC).

Estas celdas son similares a las celdas PEM ya que ambas usan una membrana de polímero como electrolito. Sin embargo, en las celdas DMFC el catalizador del ánodo mismo obtiene el hidrógeno del metanol líquido, eliminando la necesidad de un reformador de combustible. Las eficiencias se espera sean de alrededor del 40% con este tipo de celdas de combustible, las cuales típicamente operan a una temperatura de entre 120-190 °F (50-100 °C).

Este es un rango de temperaturas relativamente bajo, haciendo a este tipo de celda atractiva para aplicaciones desde muy pequeñas hasta tamaños medios, por ejemplo energizar teléfonos celulares y laptops. Mayores eficiencias pueden obtenerse a mayores temperaturas. Sin embargo, un problema serio, es el permeado del combustible desde el ánodo hacia el cátodo sin generar electricidad.

No obstante, muchas compañías han dicho haber resuelto este problema. Estas se encuentran trabajando con prototipos de DMFC utilizados para energizar equipo militar electrónico en campo.



### 1.7.7 CELDA DE COMBUSTIBLE REGENERATIVA (RFC).

Aún un miembro muy joven de la familia de celdas de combustible, las celdas regenerativas serían muy atractivas como un tipo de generación de potencia de ciclo cerrado. El agua es separada en hidrógeno y oxígeno mediante un electrolizador solar. El hidrógeno y el oxígeno alimentados en la celda de combustible generan electricidad, calor y agua. El agua es entonces recirculada de regreso hacia el electrolizador alimentado con energía solar y el proceso comienza de nuevo. Estos tipos de celda de combustible están siendo investigados por la NASA y otras organizaciones a nivel mundial.

### 1.7.8 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ZINC-AIRE (ZAFC).

En una celda de combustible zinc-aire típica, hay un electrodo de difusión de gas (GDE), un ánodo de zinc separado por un electrolito y separadores de un tipo de forma mecánica. El electrodo GDE es una membrana permeable que permite el paso del oxígeno atmosférico. Después de que el oxígeno ha sido convertido a iones hidroxilo y agua, los iones hidroxilo viajarán a través de la membrana y alcanzarán el ánodo de zinc. Aquí, el ión reacciona con el cinc formando óxido de cinc. Este proceso genera un potencial eléctrico; cuando un grupo de celdas ZAFC son conectadas, el potencial eléctrico combinado de las mismas puede ser usado como fuente de poder eléctrica. Este proceso electroquímico es muy similar al de una celda tipo PEM, pero el reabastecimiento de combustible y comparte ciertas características con las baterías. Metallic Power esta trabajando con celdas ZAFCs que contienen un "tanque de combustible" con zinc y un refrigerador de zinc automática y silenciosamente regenera el combustible. En este sistema de ciclo cerrado, se genera electricidad, zinc y oxígeno son mezclados en presencia de un electrolito (como una PEMFC), generando óxido de zinc. Una vez que el combustible se ha gastado, el sistema es conectado a la red y el proceso es revertido, dejando una vez más pellets de combustible de zinc puro. La clave está en que el proceso de reversión solamente toma unos 5 minutos para completarse, así el tiempo de recarga de baterías no es un problema en este sistema. La ventaja mayor que la tecnología de zinc-aire tiene sobre otras baterías es su alta energía específica, la cual es un factor clave que determina el tiempo de duración de una batería con respecto a su peso. Cuando las celdas ZAFCs son usadas para energizar vehículos eléctricos

(EVs), han probado grandes distancias de manejo entre cada reabastecimiento de combustible, mayores que baterías para EV de similar peso. Más aún, debido a la abundancia de zinc sobre la tierra, los costos del material para las celdas ZAFCS y las baterías zinc-aire son bajos. De allí, que la tecnología zinc-aire tenga un potencial amplio de aplicaciones, desde EVs, equipo electrónico hasta militar. La empresa PowerZinc Electric Inc. en el sur de California actualmente comercializa su tecnología zinc-aire para un número de diferentes aplicaciones.

### 1.7.9 CELDA DE COMBUSTIBLE DE CERÁMICO PROTÓNICO (PCFC).

Este nuevo tipo de celda de combustible está basado en un material de electrolito de cerámico protónico que presenta una alta conductividad protónica a elevadas temperaturas. Las celdas PCFCs comparten las ventajas térmicas y cinéticas de la operación a alta temperatura de 700 °C con las celdas de carbonatos fundidos y de óxido sólido, al mismo tiempo que muestra los beneficios intrínsecos de la conducción protónica en electrolitos de celdas poliméricas y de ácido fosfórico (PAFCs). La alta temperatura de operación es necesaria para alcanzar la alta eficiencia eléctrica del combustible con combustibles a base de hidrocarburos. Las celdas PCFCs pueden operar a altas temperaturas y oxidan electroquímicamente combustibles fósiles directamente en el ánodo. Esto elimina el paso intermedio de producción de hidrógeno mediante costos reformadores.

Las moléculas gaseosas del combustible de hidrocarburo son absorbidas sobre la superficie del ánodo en presencia de vapor de agua, y átomos de hidrógeno y los átomos de hidrógeno son eficientemente arrancados para ser absorbidos hacia el electrolito, produciendo como producto principal de reacción dióxido de carbono. Adicionalmente, las celdas PCFCs tienen un electrolito sólido que no se “seca” como en las celdas PEM, ni puede fugarse líquido como con las celdas PAFCs.

### 1.8 APLICACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.

Se consideran como una alternativa muy atractiva los automóviles movidos mediante celdas de combustible pero por el momento estos se encuentran en una etapa de desarrollo temprana en comparación con los automóviles eléctricos. Los primeros ofrecen la ventaja de ser provistos de baterías, pero pueden ser reabastecidos de combustible muy rápidamente y su autonomía es mayor que los provistos por baterías eléctricas (automóviles eléctricos). Además los automóviles provistos con celdas de combustibles producirán menos emisiones de gases que ayudan a la producción del efecto invernadero y contaminan la atmósfera. Informes de Daimler-Benz y General Motors concluyen que pueden ser resueltos los problemas técnicos fundamentales asociados al uso de esta tecnología y que este tipo de motores podría construirse con una mínima diferencia en su costo, comparado al de los motores de combustión interna.

Las ventajas que presenta el uso de las celdas de combustible en vehículos, se pueden citar a continuación:

- Un sistema de transporte más limpio.

-Motores con mayor eficiencia comparados con los convencionales de combustión interna.

-Posibilidad de recorrer mayores distancia sin necesidad de parar para cargar combustible.

Así como cualquier tecnología tiene sus ventajas, el uso de ésta también presenta algunas desventajas, como son:

-Necesidad de algunos minutos de calentamiento para obtener suficiente potencia, mientras que con los motores de combustión interna no es necesario.

-Algunos aditamentos especiales, como compresores, pueden hacer que los coches sean más ruidosos.

-Por ser tecnología de nuevo uso, se necesitará crear una enorme infraestructura debido a que ahora mismo no existe un lugar donde repostar.

-El hidrógeno tiene un punto de ebullición muy bajo por lo que lo hace muy volátil y explosivo.

-El platino usado en la fabricación de celdas de combustible es comercialmente muy costoso.

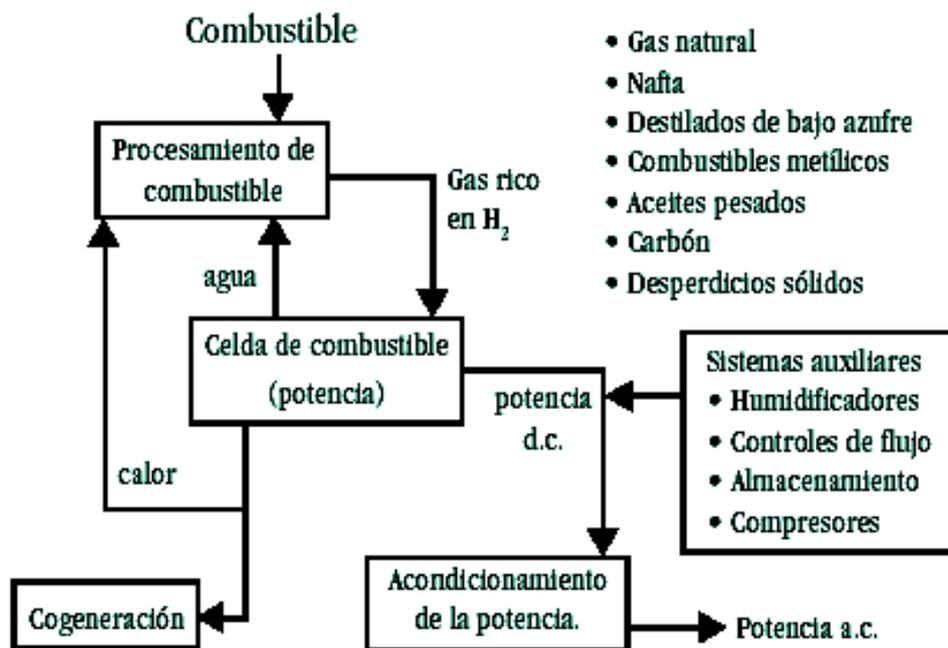


Figura 1.7:-Diagrama simplificado de un sistema de potencia con Celda de Combustible.  
(Fuente: "Las Celdas de Combustible: verdades sobre la generación limpia y eficiente vía electroquímica" Ulises Cano Castillo<sup>[20]</sup>)

Las Celdas de Combustible podrían reemplazar a los motores de combustión interna en automóviles, autobuses, camiones, embarcaciones y locomotoras. Así como sistemas de potencia estacionaria con celda de combustible. La figura 1.7 muestra el diagrama simplificado de un sistema de potencia con Celda de Combustible, en él se muestran los procesos que se llevan a cabo para la generación de potencia.

Un problema fundamental presente en el uso de celdas de combustible en automóviles es el tipo de combustible a utilizar y su almacenamiento de este. Se está considerando principalmente tres combustibles: hidrógeno, metanol y gasolina. Actualmente no se considera un combustible único como en el caso de los motores de combustión interna sino que dependerá de la región geográfica. Las emisiones van a depender del tipo de combustible y del sistema de reformado.

Si se utiliza hidrógeno directamente como combustible el sistema que menor contaminación produce pero en cambio requiere el almacenamiento de este producto a bordo de los vehículos. Es la opción más factible por los expertos en este momento y donde se han de hacer los mayores esfuerzos en investigación y desarrollo.

Uno de los problemas de almacenamiento del hidrógeno es que ocupa un espacio significativo. Para solventar este problema podemos almacenar el gas a alta presión. Por otro lado si se considera el uso de hidrógeno de forma directa este ha de almacenarse en las estaciones de servicio o poseer estas fábricas de electrólisis para producir el hidrógeno.

Descomponiendo sustancias para obtener el hidrógeno no es necesario llevar éste en los vehículos, de forma que este sistema de propulsión se hace más seguro. El uso de otros combustibles requiere pequeñas plantas de reformado en el vehículo que conlleva espacio y peso.

Las compañías que fabrican celdas de combustibles junto con las compañías petroleras están tratando de desarrollar formas de descomponer sustancias como metanol para obtener el gas necesario para hacer funcionar los automóviles. Los vehículos que utilizan metanol en vez de hidrógeno puro no se pueden considerar de emisión cero debido a que liberan pequeñas cantidades de CO y CO<sub>2</sub>. Existe una gran oposición a la utilización de este gas por cuestiones de seguridad. De todas formas podría cubrir el intervalo hasta que se construyera una red de distribución de hidrógeno.

Si se obtiene el hidrógeno en el propio vehículo a partir de gasolina la transición sería mucho más suave ya que únicamente sería necesario hacer algunos cambios en la infraestructura actual y no habría que montar una estructura de metano que quedaría obsoleta en algunos años. La gasolina no podría ser la misma que se utiliza actualmente ya que ésta tiene algunos aditivos que habría que eliminar.

Una de las complicaciones principales del reformado de la gasolina es que es un proceso complicado ya que ha de hacerse a temperaturas entre 850-1 000 °C.

Otra alternativa es la utilización de materiales que absorban hidrógeno en su estructura cristalina (Metal Hydrides) o incorporarlo químicamente (Chemical Hydrides) para tener el combustible cuando se necesite. Para estos casos se estudia el uso de nanoestructuras de carbonos (fullerenos y tubos de carbono).

Uno de los problemas a resolver en los sistemas de celdas de combustible en los vehículos es la necesidad de tener un radiador más grande que para un motor de combustión interna. Esto se debe a que más de un 80% del calor generado debe ser evacuado a través del radiador (un 33% en el caso de un motor de combustión interna).

Las Celdas de Combustible podrían dar la potencia del superauto del mañana, más limpios, silenciosos y más eficientes que los autos a gasolina y con un mayor rango y menores tiempos de recarga de combustible que los autos eléctricos movidos por baterías.

Los beneficios serían extraordinarios en términos de seguridad de energía, aire limpio y la creación de cientos de miles de empleos.

Cientos de compañías en todo el mundo están trabajando en celdas de combustible. Las bases son fuertes. El país que desarrolle tecnología para Celdas de Combustible tendrá la llave para la siguiente generación de producción de energía.

### 1.8.1 APLICACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLES

#### 1.8.1.1 EMPRESAS EN ESTADOS UNIDOS Y CANADÁ.

Los "tres grandes" fabricantes de autos junto con otras pequeñas compañías independientes están trabajando en Celdas de Combustible.

#### -CHRYSLER-

A principios de 1997, Chrysler reveló un modelo a escala real de un vehículo movido a base de un sistema de celdas de combustible que podría emplear gasolina<sup>[49]</sup>. El sistema de las celdas de combustible emplea un reformador del combustible, desarrollado por Arthur D. Little Inc., el cual convierte gasolina y otros combustibles líquidos en hidrógeno "a bordo". Chrysler está también trabajando con la industria del petróleo. Chrysler expresó la intención de realizar la comercialización de celdas de combustible en automóviles de tamaño mediano.

DaimlerChrysler ha revelado su minivan Town & Country impulsada por celda de combustible, el "Natrium", el cual usa el sistema tipo 'Hidrógeno por Demanda' de Millennium Cell. Esta característica única del Natrium es que el hidrógeno para la celda de combustible es generado a partir de borohidruro de sodio, el cual es producido a partir de bórax.

Chrysler ha revelado su segundo concepto de vehículo con celda de combustible basado en el Jeep Commander, el cual usa hidrógeno reformado a bordo a partir de metanol. El vehículo es realmente un concepto de vehículo híbrido con celda de combustible y baterías de níquel hidruro metálico para proveer energía suplementaria durante aceleración, así como para arranques en frío. La batería también toma energía de los frenos regenerativos. El sistema de tracción híbrido da al Commander emisiones en el escape de casi-cero, al mismo tiempo que alcanza el doble de la eficiencia del combustible de un vehículo SUV convencional.

#### -FORD MOTOR COMPANY-

Un grupo de ingenieros, científicos y especialistas en mercadeo de Ford Motor Company, establecieron un récord nacional de duración con el vehículo de Ford P2000 de celda de combustible. Ford rompió la marca en los Estados Unidos de duración de

celda de combustible durante una prueba de a 24 horas. El P2000 mantuvo una velocidad en pista promedio de 65 mph y una velocidad promedio global de 57.95 mph. Durante el recorrido de las 24 horas de prueba, el vehículo viajó 1390.75 millas, más de lo que cualquier otro vehículo de celda de combustible haya viajado en un día.

Ford sacó a la luz pública el TH!NK FC5, un sedan de tamaño familiar alimentado por un sistema de tracción eléctrico con celda de combustible de Ballard utilizando metanol como combustible. Basado en el Ford Focus 2000, el motor de celda de combustible del TH!NK FC5 está localizado debajo del piso del vehículo, así no compromete espacio para pasajeros ni para carga.

El P2000 Prodigy de Ford es un sedan alimentado con celda de combustible, la cual usa hidrógeno almacenado. Está diseñado para alcanzar el mismo desempeño que el Taurus también de la Ford, con un motor de celda de combustible que alcanza el equivalente de 90 caballos de fuerza.

Ford también introdujo un concepto del SUV P2000, un vehículo deportivo utilitario que llevará un motor de celda de combustible con un reformador de metanol.

Ford y Mobil se encuentran colaborando en un procesador de combustible para extraer hidrógeno de combustibles de hidrocarburos para usarlos en los vehículos de celda de combustible.

#### -GENERAL MOTORS -

General Motors reveló el AUTOnomy con celda de combustible, una plataforma que se ve como una patineta gigante en la cual los sistemas de tracción y eléctrico enteros están contruidos dentro de un chasis de 6 pulgadas de espesor. El chasis, largo y plano, podría ser construido en varias longitudes y anchos para recibir un amplio arreglo de tipos de cuerpo, desde una sedan familiar hasta un SUV o desde una station wagon hasta miniautos deportivos hot little sports.

General Motors y Suzuki Motors Corp. están expandiendo su alianza para cubrir el desarrollo de vehículos con celda de combustible. La colaboración se enfocará en el desarrollo de aplicaciones de autos pequeños para tecnología de celdas de combustible. GM y Chevron Texaco Corp. han formado un pacto para acelerar el paso de la introducción de celdas de combustible a gasolina en autos, una tecnología que baja las emisiones de gas dióxido de carbono con efecto invernadero a la mitad.

General Motors reveló su prototipo, la celda de combustible HydroGen1, su celda de combustible más pequeña y más potente. La HydroGen1 es dos tercios menor que los modelos previos de GM, pero aún provee 80 kW de potencia, y tiene una eficiencia térmica de 53 a 67%. Adicionalmente, la HydroGen1 puede arrancar autos a temperatures tan bajas como -40 °C.

General Motors presentó su concepto de auto Precept, tanto en versión híbrido como alimentado por una celda de combustible. El Precept tiene un sistema tracción de 4 ruedas, doble eje. La electricidad de la celda de combustible es utilizada para manejar al motor eléctrico en el eje delantero del Precept. Datos presentes indican que el Precept con celda de combustible alcanzará 108 millas por galón de gas equivalente.

GM mostró su Opel Zafira minivan con celda de combustible, energizado por su sistema de celda de combustible 7<sup>ma</sup> generación.

La subsidiaria Delphi de GM está trabajando con ARCO y Exxon para de manera conjunta desarrollar tecnología de procesamiento de combustible a bordo del vehículo, así como hardware para convertir gasolina en hidrógeno para uso en motores de celda de combustible tipo PEM.

#### -BALLARD POWER SYSTEMS-

Ballard es el proveedor líder de celdas de combustible de membrana intercambio protónico (PEM) para aplicaciones de transporte. Esta compañía ha recibido pedidos de fabricantes de autos de todo el mundo y se encuentra desarrollando motores a celdas de combustible comerciales junto con Ford y Daimler-Benz.

En el campo del automóvil suministra celdas de combustible a seis de las 10 mayores compañías del mundo, entre ellas Daimler-Chrysler y Ford Motor. También suministra equipo para autobuses y vehículos pesados

El primer vehículo de demostración "real" que empleó tecnología moderna de celdas de combustible fue un autobús de 32 pies lanzado en 1993 por Ballard. Un autobús de segunda generación Ballard se encuentra bajo pruebas ya en las calles en Canadá y los Estados Unidos.

La ciudad de Chicago en Illinois se encuentra operando tres de estos vehículos en campo.

#### -ENERGY PARTNERS-

Esta compañía esta trabajando en un modelo de celda impulsada por hidrógeno para el mercado de automoción y en celdas con electrones de grafito, ha anunciado el primer auto para pasajeros movido por celdas de combustible, un auto deportivo llamado "el auto verde".

Energy Partners se ha unido a John Deere Corporation en un proyecto para desarrollar vehículos a celda de combustible de usos múltiples basado en el vehículo de Deere llamado "Gator".

En octubre de 1997 los vehículos comenzaron a hacer demostraciones en el aeropuerto Regional de Palm Springs transportando primordialmente personal, equipo de mantenimiento y cargas pequeñas dentro de las instalaciones del aeropuerto.

#### -UNIVERSIDAD DE GEORGETOWN-

La Universidad de Georgetown está trabajando con Ballard, International Fuel Cells, con los fabricantes de autobuses NOVABUS, con el Departamento de Transporte de EE.UU para desarrollar autobuses tamaño "natural" energizados con celdas de combustible tipo PEM y PAFCs. Georgetown ha conseguido realizar la primera demostración en EE.UU. Entregó 3 autobuses al comienzo de 1991 impulsados por

celdas de combustible de ácido fosfórico bajo contrato con el Departamento de Energía de los EE.UU.

#### -H-POWER-

H-Power fue el integrador del sistema usado en el programa original de Georgetown y el Departamento de Energía y ahora hace celdas de combustible tipo PEM para una variedad de aplicaciones en automóviles especiales.

#### -INTERNATIONAL FUEL CELLS-

International Fuel Cells (IFC) ha hecho demostraciones de manera muy exitosa con un sistema a base de celdas de combustible tipo PEM de 50kW usando hidrógeno más aire del ambiente. El sistema es altamente compacto, unos 9 pies cúbicos de espacio, y será muy apropiado para automóviles.

IFC está también trabajando para desarrollar una celda de combustible PAFC de 100kW para un autobús.

#### -PLUG POWER, L.L.C.-

Plug Power, L.L.C. es una inversión conjunta entre un subsidiario de DTE Energy Co., y el Mechanical Technology Inc. de Latham, Nueva York. Junto con Arthur D. Little Inc., y Los Alamos National Laboratory, Plug Power ha demostrado exitosamente una celda de combustible en operación empleando un producto reformado de gasolina.

Este grupo se encuentra ahora concentrado en integrar este sistema a un vehículo. Dicho sistema se espera sea el doble de eficiente que un motor a gasolina de combustión interna con alrededor de 90% menos emisiones.

### 1.8.1.2 EMPRESAS EN EUROPA.

#### -DAIMLER-BENZ-

Daimler-Benz y Ballard anunciaron su asociación en abril 1997. Las dos compañías han comprometido más de \$450 millones de dólares canadienses en el trato. Una nueva compañía de motores, financiada por este acuerdo, pondrá al mercado celdas de combustible y motores a celda de combustible.

Daimler-Benz dio a conocer un autobús en mayo de 1997 movido por celdas de combustible que opera con hidrógeno almacenado y tiene un rango de 250 km. (unas 155 mi). Este autobús se encuentra probándose en campo en Stuttgart, Alemania.

DaimlerChrysler planea probar en campo ocho vehículos con celda de combustible (FCV) alimentados por hidrógeno en las calles de Japón el próximo año. Los FCVs prototipo F-Cell que se probarán están basados en el auto semicompacto Mercedes-Benz clase-A y tiene una velocidad promedio de aproximadamente 140 kilómetros por hora (unas 87 millas por hora). El FCV es capaz de viajar 150 kilómetros

(unas 93 millas) sin necesidad de reabastecer su tanque de almacenamiento de 1.8-kilogramos de hidrógeno comprimido.

Daimler-Benz comenzó pruebas en el camino de una van de celda de combustible, el NECAR (New Electric Car), en 1993. Daimler ha desarrollado y operado cuatro generaciones de vehículos de celda de combustible para pasajeros, utilizando una variedad de combustibles. En Noviembre del 2000, DaimlerChrysler presentó el NECAR 5, la última versión en Berlín. El NECAR 5 es alimentado con metanol, a diferencia de su predecesor, el NECAR 4, el cual era alimentado con hidrógeno.

Daimler es parcialmente dueño de Ballard y es socio junto con Ford en diferentes negocios relacionados con el desarrollo y venta de vehículos de celda de combustible. Daimler ha comprometido \$725 millones en su asociación con Ballard y Ford.

Daimler presentó una celda de combustible como una unidad auxiliar compacta (APU) en un modelo de combustión interna de Mercedes-Benz clase S.

-DE NORA S.P.A.-

El grupo italiano de investigación De Nora S.P.A. se encuentra trabajando con celdas de combustible PEM para autobuses y aplicaciones marinas. Esta compañía se encuentra en la etapa de completar un diseño avanzado de celda de combustible PEM para el programa de autobuses de la Comunidad Europea y está cooperando con Renault en un proyecto de un automóvil a celda de combustible.

-PEUGEOT/CITROËN-

Peugeot/Citroën está involucrado en un programa de investigación conjunto europeo de celdas de combustible tipo PEM para reducir tanto el peso de este sistema como sus costos.

-RENAULT-

Una co-inversión franco-sueco-italiana ha dado como resultado un concepto de vehículo a celda de combustible basado en un vagón tipo Renault. El vehículo FEVER (llamado así por sus siglas en inglés "Fuel Cell Electric Vehicle for Efficiency and Range") es alimentado por un sistema de celda de combustible tipo PEM que utiliza hidrógeno líquido almacenado, y una batería níquel-hidruro metálico como almacén de energía de respaldo. Desarrollado dentro del programa europeo para la racionalización de la energía, el fever ha sido construido sobre Laguna Break dispone de una autonomía de 500 Km (310 Mi).

-VOLKSWAGEN/VOLVO-

Volkswagen introdujo su auto propulsado por celda de combustible durante la apertura de las instalaciones del California Fuel Cell Partnership. El vehículo cero emisiones (ZEV) es llamado Bora HyMotion, y esta basado en el Jetta. El motor de

celda de combustible HyMotion opera con hidrógeno y tiene una potencia de salida de 75 kW.

Volkswagen esta involucrada con CAPRI, un proyecto que entregará un vehículo de celda de combustible FCV a metanol. Ballard proveerá la celda de combustible y Johnson Matthey un reformador "Hot Spot".

En un proyecto conjunto, Volvo y Volkswagen han anunciado planes para un auto híbrido tipo "Golf" con celda de combustible PEM y metanol como combustible.

### 1.8.1.3 EMPRESAS EN ASIA.

#### -HONDA-

En febrero de 1997, el subsidiario de Honda para investigación y desarrollo firmó un contrato por \$2 millones de dólares canadienses con Ballard para que éste le provea celdas de combustible y equipo de medición relacionado con éstas.

#### -MAZDA-

En diciembre de 1997, Mazda anunció que había desarrollado un auto a base de celdas de combustible basado en su auto compacto Demio. El auto desarrollado esta diseñado para alcanzar una velocidad máxima de 90 km./h (54 mph) y un rango de 170 km. (102 millas) con un tanque de hidrógeno lleno.

#### -NISSAN-

Nissan comenzó a probar autos con celdas de combustible a principio de los 90's. En 1991 la compañía compró a Ballard una celda de combustible para pruebas. En marzo del mismo año Nissan arregló un contrato por \$2.2 millones de dólares canadienses con Ballard para que lo abasteciera de celdas de combustible para investigación y prueba en automóviles.

#### -TOYOTA-

En octubre de 1996, Toyota reveló la conclusión de un vehículo a celda de combustible de pre-producción basado en su vehículo deportivo RAV4L. El auto corrió abastecido de hidrógeno almacenado a bordo en forma de hidrógeno sólido, en un "tanque" de una aleación capaz de absorber hidrógeno desarrollada por Toyota. Para la aceleración Toyota usa un sistema híbrido basado en baterías.

Un año más tarde, Toyota reveló una nueva versión de su FCEV alimentado con metano. Este auto es operado con una celda de combustible tipo PEM empleando un reformador de combustible y tiene un rango con tanque lleno de 500 km. (310 mi).

Un ejecutivo de Toyota dijo que el enfoque de la compañía sería sobre hidrógeno o metano como combustibles para sus vehículos, siendo metano la opción preferida ya que la infraestructura existente para gasolina podría ser fácilmente modificada para la distribución de metano.

## 1.8.2 APLICACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE EN USO DOMÉSTICO E INDUSTRIAL.

Las celdas de combustible para uso doméstico no solo se pueden utilizar para producir electricidad sino también para calefacción dado que únicamente entre un 40 y un 45% del combustible se convierte en electricidad y el resto se convierte en calor.

Hydogen Burner Technology de Long Beach es una compañía que está trabajando en celdas de combustible a partir de gas natural o gasolina para producir electricidad. Las unidades que actualmente produce están en el rango de 2 a 10 KV y generan el suficiente calor para calefacción y agua caliente. Estas unidades no contienen parte móviles y no requieren mantenimiento. Tienen una eficacia global del 90%.

La New York Power Authority (NYPA) está utilizando una celda de combustible para proveer de energía a la Comisaría de Policía de esa ciudad. Utiliza gas natural como combustible. El sistema se utiliza para generar electricidad y calor y también para cargar los coches patrulla eléctricos.

Actualmente también se está trabajando en el desarrollo de celdas de combustible suficientemente pequeñas para utilizarlas en teléfonos móviles u ordenadores portátiles. Estas nuevas celdas tienen una capacidad de almacenamiento de energía de 50 veces mayor que las actuales baterías de INCD. Esto significa que un teléfono móvil podría permanecer en espera hasta 40 días o en conversación más de 200 horas. Para la recarga de estas unidades bastaría con inyectar metanol dentro de la celda. La vida útil de estas baterías es de 4 años.

## 1.9 INVESTIGACIÓN ACTUAL DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLES.

Una planta generadora de 200kW de celda de combustible tipo MCFC será construida por Mitsubishi para demostración y prueba por parte de Kansai Electric Power Company, la cual es parte de un consorcio japonés encargado de desarrollar sistemas de potencia con celdas MCFC. Mitsubishi espera desarrollar eventualmente un sistema MCFC a gran escala. El proyecto está siendo apoyado por la organización NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization).

En el terreno militar es otro campo en donde se están llevando a cabo aplicaciones de las celdas de combustibles, alguna de las aplicaciones son para proveer calor y energía a algunas bases militares. Por otro lado son usadas en vehículos militares debido a sus características de flexibilidad, operan silenciosamente y a bajas temperaturas. Están siendo desarrolladas también para vehículos militares pesados como los submarinos y barcos, entre otros aspectos más.

La universidad de California, Irvine y Southern California Edison (SCE) han establecido un Centro para la Investigación en Celdas de Combustible diseñado para proveer un sitio para la evaluación y demostración de tecnologías de celdas de combustible que compiten actualmente. El centro fue originalmente establecido por SCE en su estación de generación de Highgrove en Riverside County, California pero fue reubicado en UCI debido parcialmente a la habilidad de exitosa colaboración de la Universidad con agencias regionales, estatales y federales.

Exitosa prueba de una Celda de Combustible alimentada directamente con Gas Natural. La compañía Global Thermoelectric Corporation de Alberta, Canadá anunció la prueba exitosa de un arreglo de celdas de combustible tipo óxido sólido. Este tipo de celda de combustible puede funcionar directamente con gas natural sin ninguna etapa de conversión del gas. La tecnología de la Celda de Combustible fue provista a Global por uno de los centros de investigación más grandes de Alemania, el Forschungszentrum Jlich. Global considera que este tipo de celdas de combustible puede ser usado en mercados potenciales grandes tales como sistemas de distribución de TV a cable, sitios de telefonía celular, aplicaciones domésticas varias y futuros vehículos eléctricos híbridos.

Automóvil con dos puertas provisto de un sistema de Celdas de Combustible anunciado por Humboldt. El Centro Schatz de Investigaciones de la Energía (SERC) de la Universidad de Humboldt ha dado a conocer una versión de celda de combustible del auto danés Kewit el cual es un auto compacto para dos personas. Este funciona con hidrógeno almacenado a bordo, puede ser reabastecido de combustible en 2 minutos y tiene un rango de alcance de 30 millas con una velocidad máxima de 35 mph. El Kewit provisto de una celda de combustible va a ser evaluado en Palm Desert, California junto con otros 3 vehículos pequeños de SERC usados en campos de golf cuyo combustible es hidrógeno. Estos últimos han estado en uso diario durante 18 meses <sup>[11]</sup>.

El NREL demostró electrólisis en un sólo paso. Tradicionalmente la electrólisis (proceso que genera hidrógeno a partir de agua) realizada con energía solar ha sido un proceso de dos pasos, donde la producción de corriente eléctrica a partir de paneles fotovoltaicos, era mantenido separada del paso de la electrólisis misma. Investigadores del NREL (National Renewable Energy Laboratory) han mostrado un dispositivo que reduce este proceso a un solo paso. Esto reduce el costo de la electrólisis y mejora su eficiencia hasta un 12% (el doble de la eficiencia del proceso en dos pasos).

La corporación Natex de la ciudad de Salt Lake en Utah recibió la patente por su sistema de generación con hidrógeno y aplicación de combustible paletizado. Natex está realizando una inversión junto con Powerball Technologies y Warsitz Enterprise para desarrollar un concepto de vehículo con celda de combustible que sería empleado a lo largo de los Estados Unidos. Natex asegura que el último tanque tipo powerball estaría dando casi 13 000 litros de hidrógeno entre paradas para recarga de combustible.

Un grupo de investigadores en la Universidad de Yamanashi en Japón dice haber desarrollado un nuevo catalizador que incrementaría la eficiencia de las celdas de combustible de polímero sólido (PEM). De acuerdo con un reporte del diario Nikkei Industrial Daily, el nuevo catalizador puede remover selectivamente monóxido de carbono mezclado con hidrógeno gas. Los investigadores de esta universidad han dicho que esto permitirá que la celda de combustible opere más eficientemente.

BASF desarrolla un catalizador para Daimler-Benz. BASF AG de Alemania ha desarrollado un catalizador a base de un metal no precioso para el vehículo energizado con una celda de combustible con metano como combustible de Daimler-Benz. Este catalizador convertiría una mezcla de agua y metano en hidrógeno y bióxido de carbono operando a unos 200-350 °C.

La compañía Phoenix Gas Systems, operadora de Hydrogen Burner Technology, firmó un acuerdo para desarrollar un mercado en Asia de equipo generador de hidrógeno justificado. Bajo este contrato, evaluado en US\$80 millones a lo largo de 5 años. La compañía COSMO Engineering Company Ltd comprará equipo de Phoenix Gas Systems para servicios de instalación y operación en Asia. El acuerdo también provee el desarrollo de un sistema industrial que opera con combustibles líquidos comunes tales como queroseno.

La compañía Brooklyn Union Gas recibió el premio de excelencia ambiental (Environmental Excellence Award) 1997 por la Asociación Americana de Gas (American Gas Association) como un reconocimiento al desarrollo, demostración y comercialización de generación de electricidad a partir de celdas de combustible durante más de 25 años.

La reestructuración de la industria eléctrica de Connecticut podría impulsar la generación a base de Celdas de Combustible. La legislatura de Connecticut aprobó un plan de reestructuración de la industria eléctrica que establece que el 5.5% de la energía del estado provenga de fuentes solares, eólicas, biomasa sostenibles, gas de rellenos sanitarios, de celdas de combustible y que un 7% adicional de fuentes hidráulicas, otras biomasa y basura-a-energía para el año 2009. El programa tendrá efecto si es también adoptada por otros dos grandes estados del noreste.

Una compañía americana y una rusa se unen para un proyecto sobre Celdas de Combustible, la compañía Power Technologies Corporation (PTC) de California y la Rocket Space Corporation Energia (RSC Energia) de Rusia lanzaron un esfuerzo conjunto para comercializar celdas de combustible para mercados de aplicaciones estacionarias y para transporte. Las dos compañías desarrollarán celdas de combustible de potencia portátiles para autobuses, camiones y trenes, y para "vehículos que operan en ambientes naturales hostiles" tales como sumergibles y equipo empleado en minas. También estarán desarrollando unidades que operarán con gas natural, propano, diesel, y para aplicaciones de energía distribuida, así como unidades para alimentar equipo de desalinización de agua de mar.

Dupont ha anunciado una nueva estructura para establecer los precios del polímero Nafion<sup>®</sup> usado en celdas de combustible PEM así como en electrolizadores. Esta nueva estructura esta basada en los volúmenes de material necesarios en la producción de 150 000 vehículos medianos a base de celdas de combustible producidos anualmente. El precio futuro de la membrana podría ser tan bajo como \$10 USD / kW dependiendo de los volúmenes de producción y del desempeño de la celda de combustible y podría ir a valores menores a medida que nuevos procesos y productos a base de celdas de combustible PEM son desarrollados. Los costos de la membrana son al momento una parte importante en los costos de los arreglos de las celdas PEM.

Científicos del Instituto de Tecnología de Japón y del Instituto de Ciencia de Materiales en Valencia, España han tenido éxito en la separación de hidrógeno y oxígeno del agua usando un catalizador a temperatura ambiente. Los investigadores japoneses utilizaron luz visible y un catalizador a base de óxido de cobre para extraer estos elementos mientras que los investigadores españoles emplearon un catalizador a base de molibdeno. Estos desarrollos pueden conducir a la posibilidad de tener fuentes

altamente disponibles y de bajo costo para la obtención de hidrógeno para su uso en celdas de combustible.

Celdas de Combustible Alcalinas serán construidas en Alabama. La compañía EAC (Electric Auto Corporation) de Fort Lauderdale en Florida, planea fabricar sus celdas de combustible alcalinas hidrógeno/aire en una fábrica textil adaptada ubicada en Alabama. EAC está interesada en usar un sistema de fabricación de celdas de combustible que está desarrollando ZEVCO en Bélgica. EAC considera que con el sistema de fabricación de celdas de combustible de ZEVCO, podrá situarse en una etapa de producción rápidamente y vender sus celdas de combustible a un costo de US \$50 por kW, aproximadamente el mismo costo de motores de combustión interna de los autos actuales.

## **CAPÍTULO II:- EL HIDRÓGENO COMO FUENTE ALTERNA DE ENERGÍA.**

### **2.1 INTRODUCCIÓN.**

Los combustibles alternos que pueden ser formados de fuentes de energía renovable, están siendo desarrollados para satisfacer la demanda creciente de energía, de tal manera que podamos continuar nuestro actual estándar de vida. Los recursos renovables, (como la energía solar, la energía del viento, biomasa, la energía geotérmica e hidráulica), pueden ser reabastecidos en un corto periodo de tiempo.

Una fuente de energía renovable que se puede generar de varias fuentes y promete mucho para el futuro, es el hidrógeno.

Muchos temen escuchar que los sistemas de energía con los cuales contamos en el presente, pueden cambiar en el futuro. Es el miedo a lo desconocido. Pero, en verdad, anteriormente hemos estado allí. Pasamos de usar madera como fuente de energía a usar varios combustibles fósiles, como el carbón y el petróleo.

Éste gas es el elemento más abundante en el universo, y por supuesto en el planeta tierra. Es el elemento más sencillo y más liviano. También tiene el contenido energético más alto de cualquier combustible conocido.

Es considerado uno de los elementos básicos de la vida. Las estrellas están formadas más que todo de éste gas. El sol está formado de gases de hidrógeno y helio. Inclusive el 10% de nuestro cuerpo está formado de hidrógeno. Pero debido a que éste elemento es tan liviano, no se puede conseguir aquí en la tierra en forma gaseosa.

Solamente lo podemos conseguir cuando se combina con otros elementos para formar nuevos compuestos como el agua, el azúcar de mesa, amoníaco y el peróxido de hidrógeno.

Por lo tanto, para ser usado como energía, el hidrógeno puro debe ser producido a partir de otras fuentes y otros compuestos. Esto requiere de energía. Esta energía podría ser provista por el viento, energía solar, energía hidroeléctrica, carbón o petróleo. Luego, usando la tecnología llamada de celda de combustible, el gas podría ser convertido en energía eléctrica.

Por muchas razones, el hidrógeno está siendo reconocido como la respuesta a nuestras necesidades energéticas en el futuro. Al usar éste elemento como fuente de energía, vamos a reducir nuestra dependencia en otros países para satisfacer nuestras demandas energéticas.

Es posible que esto también provea el crecimiento económico y genere nuevas fuentes de trabajo.

Corporaciones y gobiernos están trabajando de manera independiente y también en conjunto, para desarrollar la economía del hidrógeno, una economía en la cual éste gas se encuentre disponible para todos, donde dependamos menos de una sola fuente de energía, donde el hidrógeno sea producido limpia y económicamente a partir de

múltiples fuentes y donde las celdas de combustible a fuerza de hidrógeno y los motores, sean tan comunes como los motores de gasolina el día de hoy.

## 2.2 CONOCIENDO AL HIDRÓGENO.

Los elementos químicos son los materiales, o materia, que forman todas las cosas. Toda la materia está formada por átomos, las unidades más pequeñas de un elemento. Las partículas que forman un átomo son llamadas protones, neutrones y electrones.

Los protones tienen una carga eléctrica positiva, los neutrones carecen de carga, y los electrones tienen una carga eléctrica negativa.

Todos los átomos tienen un núcleo o centro donde se encuentran los protones y los neutrones, y capas que lo rodean que contienen electrones.

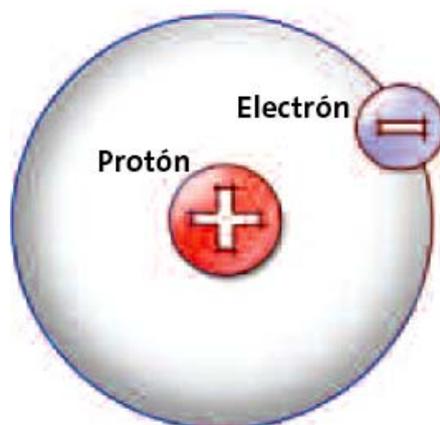
La tabla periódica de los elementos organiza todos los elementos conocidos de acuerdo con sus números atómicos, el cual es el número de protones que tiene un elemento. El primer elemento en la tabla periódica es el hidrógeno.

En condiciones normales es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas diatómicas,  $H_2$ .

En un principio no se le distinguía de otros gases hasta que el químico británico Henry Cavendish demostró en 1766 que se formaba en la reacción del ácido sulfúrico con los metales y, más tarde, descubrió que el hidrógeno era un elemento independiente que se combinaba con el oxígeno para formar agua.

El químico británico Joseph Priestley lo llamó 'aire inflamable' en 1781, y el químico francés Antoine Laurent de Lavoisier le dio finalmente el nombre de hidrógeno.

En la figura 2.1 se muestra el átomo de hidrógeno. Cada átomo de hidrógeno sólo tiene un protón, un electrón y carece de neutrones, haciendo que sea el elemento más sencillo de la tabla periódica de los elementos.



*Figura 2.1: -Átomo de Hidrógeno.*

*(Fuente: Hidrógeno la fuente de energía del futuro. gmability.com/education)*

El hidrógeno, cuyo símbolo químico es H, también es el elemento más liviano. Tiene el peso atómico más bajo de 1.00797 unidades de masa atómica (uma). El peso atómico es igual a la masa de un átomo en el elemento.

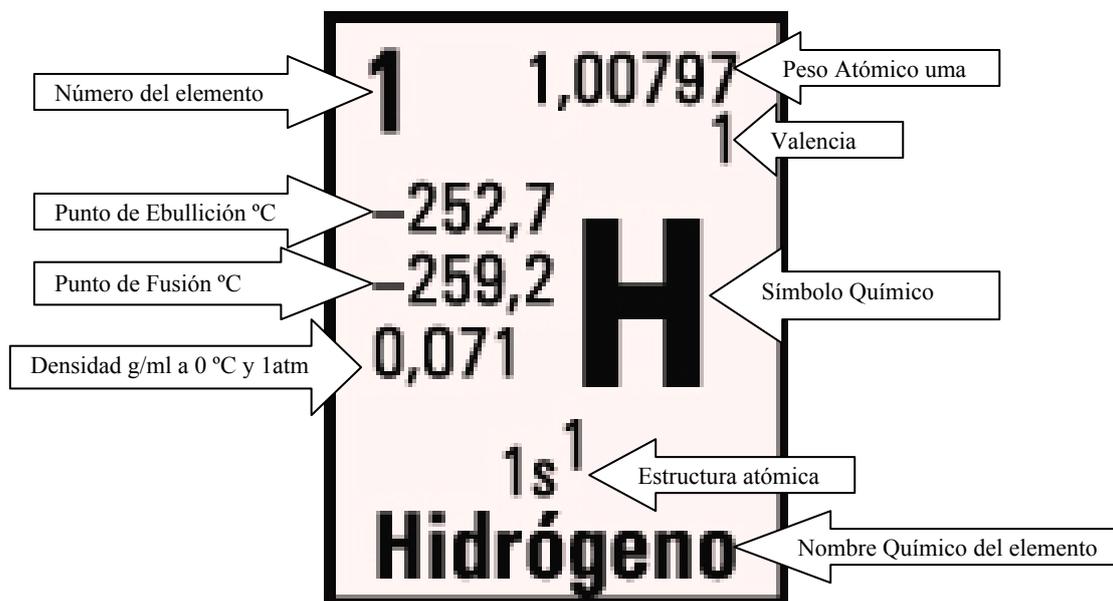


Figura 2.2:-Símbolo químico del Hidrógeno.

(Fuente: Hidrógeno la fuente de energía del futuro. gmability.com/education)

En la tabla #3 se muestran las propiedades físicas y propiedades electrónicas del hidrógeno, la figura 2.2 muestra el símbolo químico y los componentes que lo forman tal como aparecen en una tabla periódica de los elementos comercial.

Propiedades Electrónicas	
Valencia	1
Electronegatividad	2.1
Radio covalente	0.37
Radio iónico (estado de oxidación)	2.08 (-1)
Radio atómico	-
Estructura atómica	1s <sup>1</sup>
Potencial primero de ionización (eV)	13.65
Propiedades Físicas	
Densidad (g/ml)	0.071
Punto de Ebullición °C	-252.7
Punto de fusión °C	-259.2

Tabla #3:-Propiedades Físicas y Electrónicas del Hidrógeno.

(Fuente: Hidrógeno la fuente de energía del futuro. gmability.com/education)

Con sólo un electrón en su primera y única capa, el hidrógeno se puede enlazar fácilmente con otros elementos para formar compuestos. Debido a que la primera capa debe tener dos electrones, el hidrógeno se consigue comúnmente enlazado a otro átomo de hidrógeno como se ve figura 2.3, creando H<sub>2</sub>, o hidrógeno gaseoso.



Figura 2.3:-Formación de una molécula de hidrógeno gaseoso.  
(Fuente: Hidrógeno la fuente de energía del futuro. gmability.com/education)

Un átomo de oxígeno sólo cuenta con seis electrones en su segunda capa o capa más externa. Cuando dos átomos de hidrógeno se combinan con uno de oxígeno, los dos átomos de hidrógeno ceden sus electrones al átomo de oxígeno, llenando su capa para alcanzar el máximo de ocho electrones, en la figura 2.4 se muestra esta combinación. Este enlace crea una molécula de agua (H<sub>2</sub>O).



Figura 2.4:-Molécula de Agua.  
(Fuente: Hidrógeno la fuente de energía del futuro. gmability.com/education)

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, y es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Sin embargo, debido a que es tan liviano, no se puede conseguir por sí solo en su forma pura, como un gas (H<sub>2</sub>), en la tierra.

El hidrógeno es la fuente de toda la energía que recibimos del sol, el cual es una bola de gases de hidrógeno y de helio. En un proceso llamado fusión, en la figura 2.5 se observan cuatro átomos de hidrógeno que se combinan para formar un átomo de helio (He, 4.00260 unidades de masa atómica), produciendo la radiación como energía. Esta energía radiante nos provee luz y calor, y hace que las plantas crezcan. Las estrellas están formadas mayormente de hidrógeno.

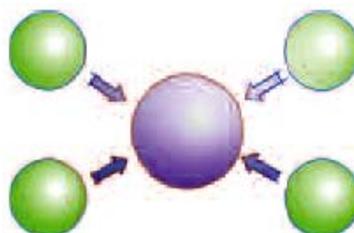


Figura 2.5:-Átomos de Hidrógeno formando un átomo de Helio.  
(Fuente: Hidrógeno la fuente de energía del futuro. gmability.com/education)

En la figura 2.6 se muestran 3 isótopos del hidrógeno: el protio, de masa 1, que se encuentra en más del 99.98% del elemento natural; el deuterio, de masa 2, que se encuentra en la naturaleza aproximadamente en un 0.02%, y el tritio, de masa 3, que

aparece en pequeñas cantidades en la naturaleza, pero que puede producirse artificialmente por medio de varias reacciones nucleares.

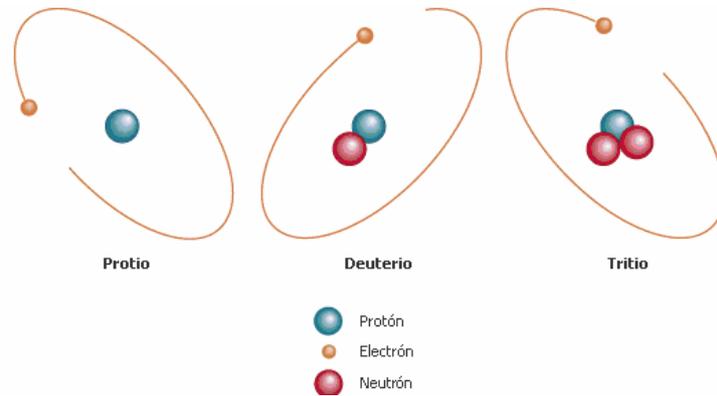


Figura 2.6:-Isótopos del hidrógeno  
(Fuente: [www.wikipedia.com.es](http://www.wikipedia.com.es))

El hidrógeno siempre tiene un protón en su núcleo, cuya carga está equilibrada por un electrón. Los isótopos del hidrógeno son el protio (sin neutrones), el deuterio (un neutrón) y el tritio (dos neutrones). Las imágenes que se muestran son representaciones esquemáticas del átomo: en realidad el núcleo es 100.000 veces menor que el átomo, y el electrón es un millón de veces menor que el núcleo. El tamaño del átomo está determinado por el movimiento del electrón en regiones del espacio llamadas orbitales.

## 2.2.1 USOS.

### 2.2.1.1 USOS NO ENERGÉTICOS

Desde el inicio de la era industrial, el hidrógeno ha sido un importante insumo: como materia prima en la producción de fertilizantes, tintes, drogas y plásticos; como material de ignición en soldadura, e incluso para obtener combustibles líquidos sintéticos del carbón. En forma líquida y a temperaturas cercanas al cero absoluto, se combina con oxígeno líquido como combustible de naves espaciales. Sin embargo, comparativamente, estos usos implican un consumo muy pequeño, en relación con el potencial uso energético.

El hidrógeno, en procesos químicos, es un buen agente reductor (la reducción es en esencia lo contrario de la oxidación). Una de las utilidades más comunes del hidrógeno en la industria es la producción de fertilizantes amoníacos por medio de la reacción de nitrógeno e hidrógeno bajo presión.

También se usa como extractor de oxígeno en metalurgia y en el tratamiento térmico de metales ferrosos para cambiarles características físicas.

La utilización del hidrógeno está aumentando con rapidez en las operaciones de refinación del petróleo, como el rompimiento por hidrógeno (*hydrocracking*), y en el tratamiento con hidrógeno para eliminar azufre.

Se consumen grandes cantidades de hidrógeno en la hidrogenación catalítica de aceites vegetales líquidos insaturados para obtener grasas sólidas.

La hidrogenación se utiliza en la manufactura de productos químicos orgánicos. Grandes cantidades de hidrógeno se emplean como combustible de cohetes, en combinación con oxígeno o flúor, como un propulsor de cohetes impulsados por energía nuclear.

#### 2.2.1.2 USOS ENERGÉTICOS.

La principal modalidad tecnológica viable con tecnología existente, para el desarrollo de una economía sustentada en el hidrógeno como energético, es la celda de combustible, un dispositivo que convierte directamente energía química en eléctrica mediante la combinación del hidrógeno con oxígeno del aire, dejando como subproductos agua y calor. Su más importante diferencia con las baterías convencionales, es que éstas agotan los reactivos electroquímicos al generar la corriente mientras que las pilas de combustible producen la electricidad utilizando la reacción entre el hidrógeno que se renueva continuamente y el oxígeno del aire, para producir agua liberando electrones.

Las aplicaciones energéticas de las celdas de combustible son de tres tipos: en plantas de generación fija o estacionaria, en plantas portátiles y en automóviles.

#### 2.2.2 PROPIEDADES.

El hidrógeno común tiene un peso molecular de 2.01594 g/mol. El gas tiene una densidad de 0.071 g/ml a 0 °C y 1 atm. Su densidad relativa, comparada con la del aire, es de 0.0695. El hidrógeno es la sustancia más inflamable de todas las que se conocen. Éste elemento es un poco más soluble en disolventes orgánicos que en el agua. Muchos metales lo absorben.

La adsorción del hidrógeno en el acero puede volverlo quebradizo, lo que lleva a fallas en el equipo para procesos químicos. A temperaturas ordinarias el hidrógeno es una sustancia poco reactiva a menos que haya sido activado de alguna manera; por ejemplo, por un catalizador adecuado. A temperaturas elevadas es muy reactivo.

Aunque por lo general es diatómico, el hidrógeno molecular se disocia a temperaturas elevadas en átomos libres.

El hidrógeno atómico es un agente reductor poderoso, aun a la temperatura ambiente. Reacciona con los óxidos y los cloruros de muchos metales, entre ellos la plata, el cobre, el plomo, el bismuto y el mercurio, para producir los metales libres.

Éste gas reduce a su estado metálico algunas sales, como los nitratos, nitritos y cianuros de sodio y potasio. Reacciona con cierto número de elementos, tanto metales como no metales, para producir hidruros, como el NaH, KH, H<sub>2</sub>S y PH<sub>3</sub>. El hidrógeno atómico produce peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con oxígeno.

Con compuestos orgánicos, el hidrógeno atómico reacciona para generar una mezcla compleja de productos; con etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, por ejemplo, los productos son etano, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, y butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. El calor que se libera cuando los átomos de hidrógeno se recombinan para formar las moléculas de hidrógeno se aprovecha para obtener temperaturas muy elevadas en soldadura de hidrógeno atómico.

Éste gas reacciona con oxígeno para formar agua y esta reacción es extraordinariamente lenta a temperatura ambiente; pero si la acelera un catalizador, como el platino, o una chispa eléctrica, se realiza con violencia explosiva. Con nitrógeno, el hidrógeno experimenta una importante reacción para dar amoniaco.

Así mismo este elemento reacciona a temperaturas elevadas con cierto número de metales y produce hidruros.

Los óxidos de muchos metales son reducidos por el hidrógeno a temperaturas elevadas para obtener el metal libre o un óxido más bajo.

El hidrógeno reacciona a temperatura ambiente con las sales de los metales menos electropositivos y los reduce a su estado metálico.

En presencia de un catalizador adecuado, éste gas reacciona con compuestos orgánicos no saturados adicionándose al enlace doble.

### 2.2.3 COMPUESTOS PRINCIPALES.

El hidrógeno es constituyente de un número muy grande de compuestos que contienen uno o más de otros elementos. Esos compuestos incluyen el agua, los ácidos, las bases, la mayor parte de los compuestos orgánicos y muchos minerales. Los compuestos en los cuales el hidrógeno se combina sólo con otro elemento se denominan generalmente hidruros.

### 2.2.4 PREPARACIÓN.

Se pueden aplicar muy diversos métodos para preparar hidrógeno gaseoso. La elección del método depende de factores como la cantidad de hidrógeno deseada, la pureza requerida y la disponibilidad y costo de la materia prima.

Entre los procesos que más se emplean están las reacciones de metales con agua o con ácidos, la electrólisis del agua, la reacción de vapor con hidrocarburos u otros materiales orgánicos, y la descomposición térmica de hidrocarburos.

La principal materia prima para la producción de hidrógeno son los hidrocarburos, como el gas natural, gas de aceite refinado, gasolina, aceite combustible y petróleo crudo.

## 2.3 EFECTOS DEL HIDRÓGENO SOBRE LA SALUD

### 2.3.1 EFECTOS DE LA EXPOSICIÓN AL HIDRÓGENO.

Fuego: Extremadamente inflamable. Muchas reacciones pueden causar fuego o explosión.

Explosión: La mezcla del gas con el aire es explosiva.

Vías de exposición: La sustancia puede ser absorbida por el cuerpo por inhalación.

Inhalación: Altas concentraciones de este gas pueden causar un ambiente deficiente de oxígeno. Los individuos que respiran esta atmósfera pueden experimentar síntomas que incluyen dolores de cabeza, sonidos en los oídos, mareos, somnolencia, inconsciencia, náuseas, vómitos y depresión de todos los sentidos, como son:

a):-La piel de una víctima puede presentar una coloración azul.

b):-Bajo algunas circunstancias se puede producir la muerte. No se supone que el hidrógeno cause mutagénesis, embriotoxicidad, teratogenicidad o toxicidad reproductiva.

c):-Las enfermedades respiratorias pre-existentes pueden ser agravadas por la sobre exposición al hidrógeno.

Riesgo de inhalación: Si se producen pérdidas en su contenedor, se alcanza rápidamente una concentración peligrosa.

### 2.3.2 PELIGROS FÍSICOS.

El gas se mezcla bien con el aire, se forman fácilmente mezclas explosivas. El gas es más ligero que el aire.

### 2.3.3 PELIGROS QUÍMICOS.

El calentamiento puede provocar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con el aire, oxígeno, halógenos y oxidantes fuertes provocando riesgo de incendio y explosión. Los catalizadores metálicos, tales como platino y níquel, aumentan enormemente estas reacciones.

Elevadas concentraciones en el aire provocan una deficiencia de oxígeno con el riesgo de inconsciencia o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la habitación.

No hay advertencia de olor si hay concentraciones tóxicas presentes. Medir concentraciones de hidrógeno con un detector de gas adecuado (un detector normal de gas inflamable no es adecuado para este propósito).

## 2.4 EFECTOS DEL HIDRÓGENO SOBRE EL AMBIENTE.

### 2.4.1 ESTABILIDAD AMBIENTAL.

El hidrógeno existe naturalmente en la atmósfera. El gas se disipará rápidamente en áreas bien ventiladas.

### 2.4.2 EFECTO SOBRE PLANTAS O ANIMALES.

Cualquier efecto en animales será debido a los ambientes deficientes de oxígeno. No se anticipa que tenga efectos adversos sobre las plantas, aparte de la helada producida en presencia de los gases de expansión rápida.

### 2.4.3 EFECTO SOBRE LA VIDA ACUÁTICA.

Actualmente no se dispone de evidencia sobre el efecto del hidrógeno en la vida acuática.

## 2.5 LA QUÍMICA DEL HIDRÓGENO.

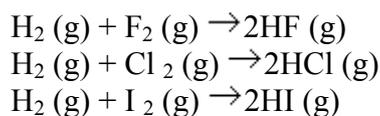
### 2.5.1 REACCIONES DE IMPORTANCIA PARA LA INDUSTRIA.

La tabla #4 muestra algunos aspectos del mecanismo de reacción con algunos halógenos (violenta) y su oxidación al agua (combustión) que en grandes cantidades de hidrógeno resulta ser explosiva y con compuestos orgánicos insaturados. Asimismo el método común de obtención industrial y sus usos comerciales más habituales atendiendo a su propia química.

Iniciación	$\text{Br-Br} \rightarrow \text{Br}\cdot + \cdot\text{Br}$	Disociación activada por luz o calor de las moléculas de dihalógeno para originar radicales que son los que propagan la reacción
Propagación	$\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}\cdot$	Una vez iniciada, la formación y destrucción de radicales se estabiliza y la producción de HBr es muy rápida
Terminación	$\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ $\text{Br}\cdot + \cdot\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$	Las reacciones de terminación se hacen más importantes cuanto menores son las concentraciones de $\text{H}_2$ y $\text{Br}_2$
Reacción global	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}$	

Tabla #4:-Reacciones de Importancia para la industria.  
(Fuente: [www.wikipedia.com.es](http://www.wikipedia.com.es))

Con otros halógenos la reactividad desciende a lo largo del grupo, así pues con F es explosiva incluso a bajas temperaturas, con el Cl lenta en la oscuridad y catalizada por la luz y con el I esta termodinámicamente poco favorecida:



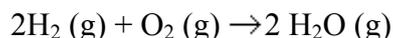
El hidrogeno reacciona con oxigeno molecular en un proceso molecular en el que se oxida a agua.

Esta combustión hace del hidrógeno un combustible muy interesante pues no hay productos relacionados con el efecto invernadero.

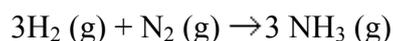


Esta reacción esta entrópicamente desfavorecida pero entálpicamente favorecida. La gran energía del enlace O-H (464kJ/mol) compensa sobradamente el alto coste que supone la ruptura del enlace H-H y hace que esta reacción sea termodinámicamente posible. Si en la reacción interviene gran cantidad de hidrogeno la reacción es

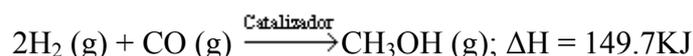
explosiva. Los sopletes O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> consiguen gracias a esta reacción temperaturas de hasta 3000 °C.



El uso del hidrógeno de forma comercial más importante está vinculado con la fijación del Nitrógeno, un conjunto de procesos por el cual, el N<sub>2</sub> se capta de la atmósfera y se transforma en amoníaco, que a su vez es reactivo de partida para la síntesis de otros compuestos de interés comercial.

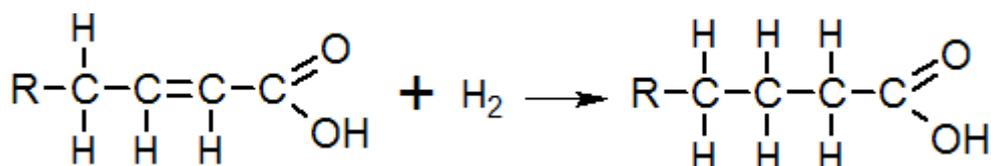


En la producción de metanol, uno de los compuestos que se obtienen en mayor cantidad a escala planetaria pues es importante en diversos usos como aditivo en las gasolinas sin plomo, como precursor de otros compuestos orgánicos (metanol, ácido acético) y la síntesis de plásticos y fibras, la reacción entre el hidrógeno y el CO tiene lugar a altas presiones (25300 kPa) y temperaturas (600 °C) con la presencia de catalizadores como el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Modificando el catalizador se pueden conseguir reacciones más suaves (300 °C, con un catalizador Cu/Zn).



Otro uso del hidrógeno es la hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados. El hidrógeno se utiliza como un agente reductor de los enlaces dobles del carbono C=C formando aceites saturados y grasas.

Los ácidos grasos insaturados son hidrogenados con H<sub>2</sub> utilizando metales finamente divididos como Ni, Pd o Pt como catalizadores. La adición de H<sub>2</sub> a los dobles enlaces posibilita que aceites, que son líquidos a temperatura ambiente, se conviertan en grasas sólidas lo que aumenta su valor comercial.



El mecanismo de adición al doble enlace pasa por la disociación homolítica del hidrogeno sobre la superficie del catalizador.

En la reducción de menas metálicas se usa hidrógeno como reductor de óxidos metálicos con el objetivo de obtener metales. Esta actividad es limitada ya que muchos metales económicamente importantes tienen unos potenciales estándar de reducción negativos lo cual hace termodinámicamente desfavorable su reducción por este método. A pesar de ello, la reducción puede llevarse a cabo si las condiciones son ajustadas adecuadamente (elevadas presiones de H<sub>2</sub>, pHs elevados o si es endotérmica a temperatura). No detallare dicho proceso por carecer de la suficiente importancia.

En cualquier caso, el hidrógeno solo es competitivo como reductor en hidrometalurgia (reducción en medio acuosa) en fábricas donde la generación de H<sub>2</sub> por

ejemplo para la síntesis de amoníaco se realiza a muy bajo costo, en general para la reducción de menas metálicas se sigue utilizando métodos pirometalúrgicos con el carbono como principal reductor.

También se debe hacer una ligera mención a la producción de hidrógeno como gas licuado pues es importante en criogenia y en el estudio de la superconductividad dado que su punto de fusión esta cercano al cero absoluto (-259.2 °C)

## 2.6 EL HIDRÓGENO Y LA ENERGÍA.

El hidrógeno es un gas desconocido para muchos, es la sustancia que tiene la densidad más baja y no existe en forma libre en la Tierra, porque cualquier cantidad que se llegue a producir y a liberar escapa inevitablemente hacia el espacio exterior.

El campo gravitacional de la tierra no basta para mantener al hidrogeno en la en la atmósfera como lo hacen con el oxígeno, el nitrógeno, el dióxido de carbono y muchos otros gases. Y sin embargo, el hidrógeno es fundamental para preservar la vida.

El hidrógeno es el elemento que se asocia por excelencia con la energía, si se produce hidrógeno con un surtidor de laboratorio basado en la reacción del ácido sulfúrico con el zinc, el gas producido arde con toda facilidad en el aire cuando se le aplica una chispa o una flama, lo cual denota la energía potencial del hidrógeno en el sentido químico.

Este proceso corresponde a la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno atmosférico, resultando agua. Se trata de una reacción exotérmica que libera energía en forma de calor. Por cada mol de hidrógeno que reacciona (equivalente a 2g), se liberan 283 kJ, es decir, 68 kCal. Para tener una idea de lo que esto representa, si se aplicara dicha cantidad de energía a 1 litro de agua a 15 °C, aumentaría su temperatura a 83 °C.

El principal problema para utilizar éste gas como fuente de energía, es que éste solamente se encuentra en la tierra combinado con otros elementos y es necesario obtenerlo libre a partir de algún compuesto que lo contenga. La principal fuente de hidrógeno potencialmente asequible es el agua, compuesto que se encuentra en cantidades inagotables en los océanos, si la formación de agua a partir de éste gas y oxígeno es un proceso que libera energía, el proceso inverso, es decir, la ruptura de moléculas de agua para liberar hidrógeno y oxígeno (hidrólisis) tiene un costo energético de igual magnitud. Por cada mol (2g) de hidrógeno que se produzca a partir de agua se tiene que aportar 283 kJ de energía en forma apropiada, por ejemplo, como corriente eléctrica.

El mayor inconveniente de esto es que actualmente la electrólisis del agua es un proceso caro en grado tal que lo hace incosteable para la producción masiva de hidrógeno, cuando pueda producirse éste gas a partir del agua con un costo aceptable, se convertirá en el mejor combustible.

La combustión es el proceso de combinación con el oxígeno, acompañado por la liberación de grandes cantidades de calor y luz si se lleva a cabo en la atmósfera, como cuando se quema madera, petróleo o cualquier otro material combustible, incluyendo el hidrógeno. La reacción de los combustibles fósiles con el oxígeno produce dióxido de

carbono (CO<sub>2</sub>) y agua (H<sub>2</sub>O). La fuerza de los enlaces entre el carbono y el oxígeno (C-O) así como entre el hidrógeno y el oxígeno (H-O) es notablemente menor a la que existe entre los átomos de carbono (C-C) y entre el carbono y el hidrógeno (C-H), que abundan en los combustibles fósiles. A esas diferencias de fuerzas entre los enlaces mencionados se debe que la combustión libere importantes cantidades de energía.

Otra posibilidad de obtener energía mediante el hidrógeno se ha venido estudiando desde hace décadas y es a partir de la fusión del hidrógeno, tratando de reproducir de manera controlada el proceso nuclear de las estrellas. El rendimiento energético sería mucho mayor que en el caso de la fisión nuclear.

Obtener energía a partir de la fusión de éste elemento permitiría un rendimiento energético mayor al de la fisión nuclear, y de manera muy importante, no habría desechos radiactivos pues el producto de la fusión es solamente helio, sin embargo, la dificultad para generar temperaturas lo bastante grandes para hacer posible la fusión y la ausencia de contenedores capaces de soportarlas han ido postergando una y otra vez la materialización del proyecto. Si algún día se hace realidad la liberación controlada de energía por fusión de hidrógeno será mediante la utilización de contenedores no materiales, sino formados por campos magnéticos. La cuestión relativa a la temperatura necesaria para lograr la fusión se resolvió hace décadas para procesos no controlados, es decir para lo que se ha dado en llamar la bomba de hidrógeno. El evento se logró detonando una bomba atómica (fisión) en el centro del dispositivo donde debía ocurrir la fusión.

El hidrógeno se puede obtener a partir de una gran variedad de energías primarias. Esta enorme diversidad trae implícito un aumento en la seguridad energética. Hidrógeno y electricidad son tecnologías energéticas complementarias. Éste gas es adecuado para una gran variedad de aplicaciones masivas, incluyendo el transporte y la energía eléctrica (residencial e industrial).

## 2.7 PERSPECTIVA DEL HIDRÓGENO.

El manejo por parte del hombre de formas de energía de mayor densidad que la leña, como el carbón, luego el petróleo y ahora el gas natural han brindado junto a la tecnología de conversión del calor en trabajo mecánico y electricidad, la facilidad de comunicarse, de moverse e incluso de tener un mejor confort en el hogar y el perfeccionamiento del comercio.

El conjunto de tecnologías especialmente desarrolladas en el siglo XX, ha elevado el nivel de consumo de energía por persona en la mayoría de los países, esto es sinónimo de bienestar. 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, hechos que han posibilitado el incremento de la población global.

Todo esto que parece ser orientado hacia un destino continuo y mejor, colapsa y resulta para todos los individuos inconveniente por las siguientes razones.

a): *Impacto ambiental local y global negativo*: Emisiones de gases de efecto invernadero.

b):-Condicionamiento y sometimiento social: Los combustibles fósiles constituyen sistemas concentrados de energía y permite el abuso de unos pocos sobre la mayoría.

c):-Seguridad en el abastecimiento: Al ser pocas y concentradas las fuentes fósiles energéticas por causas naturales o del hombre, la provisión en todo lugar y momento esta condicionada.

d):-Costos: Este es un problema mayor, ya que conforme la demanda de combustibles fósiles crezca, mayores serán los costos de estos lo cual hace que solo unos pocos puedan obtenerlos.

e):-Agotabilidad: Todas las fuentes fósiles o al menos las que ofrecen ser explotadas a bajo costo en pocas décadas se habrán terminado.

Afortunadamente, el ingenio humano, impulsado muchas veces por la necesidad de encontrar alternativas, logrará 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 permita mantener el consumo por persona de energía, e incluir al tercio de la población mundial que no cuentan con fuentes de energía o carecen de servicios energéticos.

Las características propias de las fuentes renovables, que se encuentran distribuidas por todo el planeta con mayor o menor abundancia, según las regiones, deben superar la condición de oferta no continua (el sol sale de día, el viento esta disponible solo cuando sopla), mediante un elemento que permita su acumulación, esta condición no puede ser cumplida por la electricidad en cantidades mayores de energía.

Así, aparece el hidrógeno, elemento en estado gaseoso en condiciones ambientales normales, pero que es factible de almacenamiento, transporte y distribución, lo que permite su aplicación a cualquier segmento de la demanda, posee otras dos grandes fortalezas:

1:-Sinergia con la electricidad, disponiendo de hidrógeno se puede generar electricidad en forma directa, vía celdas de combustible.

2:-Complementación entre el manejo estacionario y móvil, el hidrogeno almacenado en el tanque respectivo de una automóvil, cuando este se encuentra en un estacionamiento, puede ser transformado en energía eléctrica de modo de mejorar la oferta en los momentos de mayor demanda eléctrica o cuando hubiera un corte en el suministro por la red normal. Uso mas eficiente y seguro de una red integrada de electricidad-hidrogeno, donde cada consumidor de electricidad es también un potencial productor de esta.

## 2.8 ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO.

El término economía del hidrógeno responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el amplio mundo de las necesidades energéticas de la sociedad.

Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su costo es aún mayor. Por otro lado, para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina.

El almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos.

El precio actual de las pilas de combustible y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología.

El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, con un elevado precio de mercado, y los problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación.

Otro de los aspectos a superar es el de la seguridad ya que el hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural.

## 2.9 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

### 2.9.1 MÉTODOS CLÁSICOS.

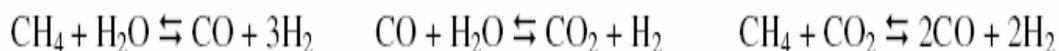
En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles.

Todos estos métodos pasan por la obtención de gas de síntesis mediante alguno de los siguientes procesos, cuyas reacciones principales se describen a continuación:

#### 2.9.1.1 REFORMADO CON VAPOR DE GAS NATURAL O NAFTAS LIGERAS:

El hidrógeno puede ser producido del metano encontrado en el gas natural usando vapor a altas temperaturas. Este proceso llamado reformado de gas metano ofrece cerca del 95 % del hidrogeno usado en estos por los EE.UU.

Otro método, llamado oxidación parcial, produce hidrogeno por la quema de metanol en aire. Ambos métodos, producen gas de síntesis, el cual reacciona con agua para producir más hidrógeno.



### 2.9.1.2 OXIDACIÓN DE FRACCIONES PETROLÍFERAS PESADAS Y (GASIFICACIÓN) CARBÓN.

El gas de síntesis consiste en mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir el hidrógeno de suficiente pureza para las posteriores aplicaciones, que pueden ser tan exigentes como algunas células de combustible que requieren valores muy altos. En la figura 2.7 se muestra un diagrama de bloques donde se resumen las etapas habituales del proceso global de purificación.

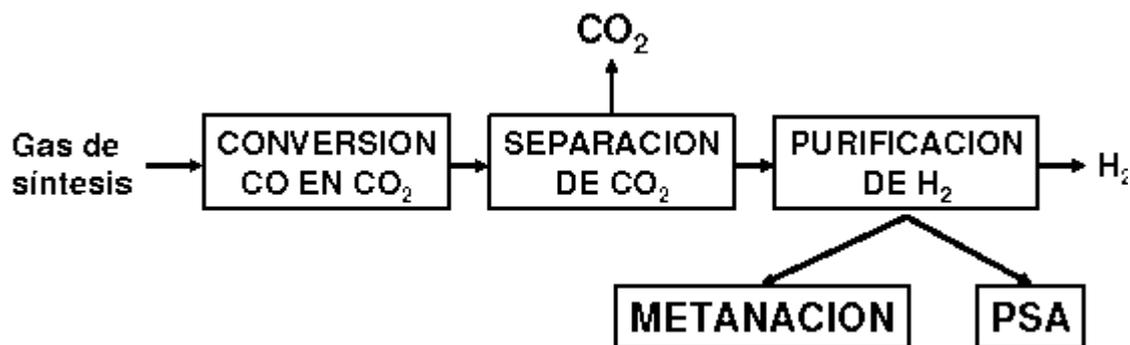
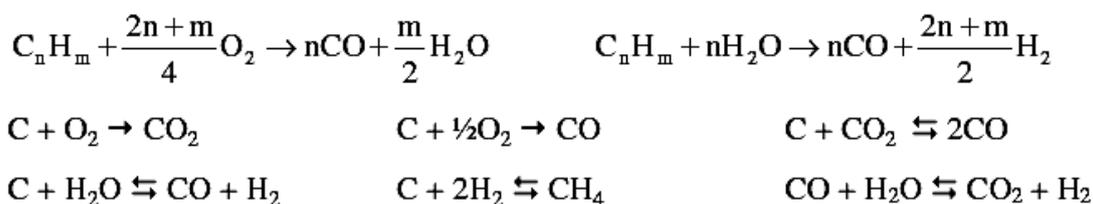
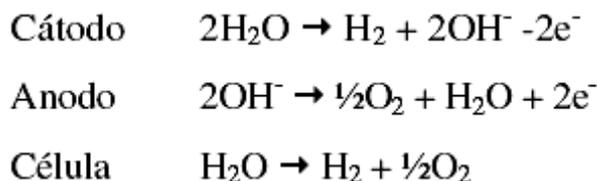


Figura 2.7: -Etapas habituales del proceso de obtención y purificación del hidrógeno.  
(Fuente: [www.wikipedia.com.es](http://www.wikipedia.com.es))

En la última de ellas se recogen las dos operaciones habituales, metanación y PSA (*pressure swing adsorption*), aunque recientemente se ha desarrollado la oxidación selectiva de CO.

### 2.9.1.3 MEDIANTE ELECTRÓLISIS.

Un proceso alternativo que actualmente supone el 4% de la producción mundial de hidrógeno es mediante electrólisis del agua. Este proceso usa una corriente eléctrica dentro del agua para separarla en hidrógeno y oxígeno. La electricidad requiere que se pueda generar a partir de tecnología de energías renovables, como viento, energía solar, geotérmicas, y plantas hidroeléctricas. Se prevé un aumento importante de esta vía, ya que actualmente se pretende que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles como fuente de energía. Por tanto, es lógico intentar desligar completamente el hidrógeno de dicho tipo de materias primas. Un factor a considerar son los recientes desarrollos de aplicar energías baratas a la electrólisis del agua, como la fotovoltaica. Los equipos utilizados más habituales son los electrolizadores alcalinos, que emplean como electrolito una disolución alcalina, típicamente disoluciones de hidróxido potásico. Las reacciones que tienen lugar en estos sistemas son las siguientes:



Las investigaciones sobre la electrólisis clásica se dirigen al desarrollo de electrolizadores de halogenados y de membrana de intercambio protónico. También existen líneas de investigación sobre métodos electrolíticos no convencionales como la electrólisis de vapor a alta temperatura (900-1 000 °C). Este método tiene la ventaja de que proporciona la energía de reacción necesaria en forma de calor y electricidad. Otras investigaciones se dirigen a la electrólisis reversible del ácido bromhídrico. La energía eléctrica necesaria para disociar esta molécula es la mitad que en el caso de la molécula de agua. Una línea que está despertando especial interés en EE.UU. es la producción fotoelectroquímica. Este sistema es capaz de dividir la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, usando sólo la luz solar. A diferencia de los sistemas fotovoltaicos, éstos no necesitan cableado o convertidores externos. El sistema de recolección de radiación solar es capaz de generar suficiente voltaje para descomponer el agua.

#### 2.9.1.4 MEDIANTE ELECTRÓLISIS NUCLEAR A ALTAS TEMPERATURAS.

El calor de un reactor nuclear puede ser usado para aumentar la eficiencia de la electrólisis del agua para producir hidrógeno. Incrementando la temperatura del agua, se usa menos electricidad que es requerida para hacer la separación del hidrógeno y el oxígeno, el cual reduce los costos del total de la energía requerida para este proceso.

La figura 2.8 muestra los procesos que se llevan a cabo para separar el agua en una planta de producción de hidrógeno por electrólisis nuclear a altas temperaturas.

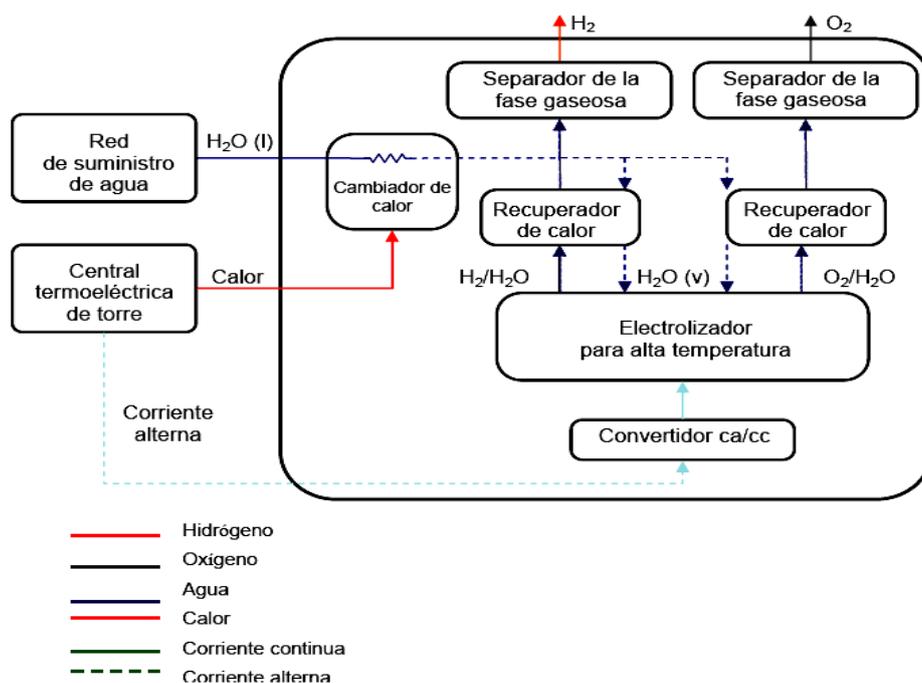
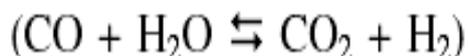


Figura 2.8:-Planta de producción de hidrógeno por electrólisis a alta temperatura.  
 (Fuente: [www.usfcc.com](http://www.usfcc.com))

### 2.9.1.5 GASIFICACIÓN DE BIOMASA PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

En la misma línea de independizar la obtención del hidrógeno de las materias primas fósiles, la biomasa, al ser renovable, es una de las fuentes más prometedoras. Los estudios más avanzados se basan en su gasificación combinada con conversión basada en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono.



Actualmente se están desarrollando diferentes investigaciones en este sentido, desarrollo de un reactor catalítico de membrana para el enriquecimiento y separación en continuo de hidrógeno con alta pureza a partir de gases de gasificación de biomasa, sobre reformado de bioetanol, es decir, del etanol obtenido a partir de biomasa, y sobre la separación y purificación de hidrógeno mediante ciclos de adsorción/desorción por cambio de presión (PSA).

Como la biomasa tiene un mayor contenido en volátiles (70-86% en base seca) que el carbón (hasta un 30%), la primera etapa de pirólisis de la gasificación juega un papel más importante con la biomasa. Se produce el craqueo térmico de la fase gaseosa formada, reduciendo los niveles de alquitrán, que se gasifica en la segunda etapa del proceso mediante reacciones con oxígeno, vapor e hidrógeno. Parte del alquitrán sin convertir puede quemarse para liberar el calor necesario para las reacciones de pirólisis endotérmicas.

El producir hidrogeno mediante este método es mas eficiente que quemar el gas producido para generar electricidad y después usarla para la producción de hidrogeno. Con la captura y obtención del carbón el hidrogeno puede ser producido directamente del desecho con cero emisiones de gases nocivos que se generan por este proceso.

La biomasa puede ser gasificada usando altas temperaturas y vapor para producir hidrogeno, porque los recursos de la biomasa consumen CO<sub>2</sub> de la atmósfera como parte de su proceso natural, produciendo hidrogeno desde la gasificación de la biomasa, de igual forma, eliminando los gases tóxicos.

### 2.9.2 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ENERGÍA SOLAR.

De cara a un futuro basado en un desarrollo sostenible, la dirección energética hidrógeno, producido a partir de energías renovables, está adquiriendo cada vez más protagonismo. Y dentro de este campo, el hidrógeno producido con energía solar se presenta como una manera adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del sol. Con ello se consigue subsanar uno de los principales obstáculos para el aprovechamiento de la energía solar, su carácter intermitente, ya que, aunque existen métodos de almacenamiento de dicha energía, todos ellos presentan muy bajo rendimiento.

En la figura 2.9 se muestran los diferentes métodos a seguir para la producción de hidrógeno mediante la energía solar.

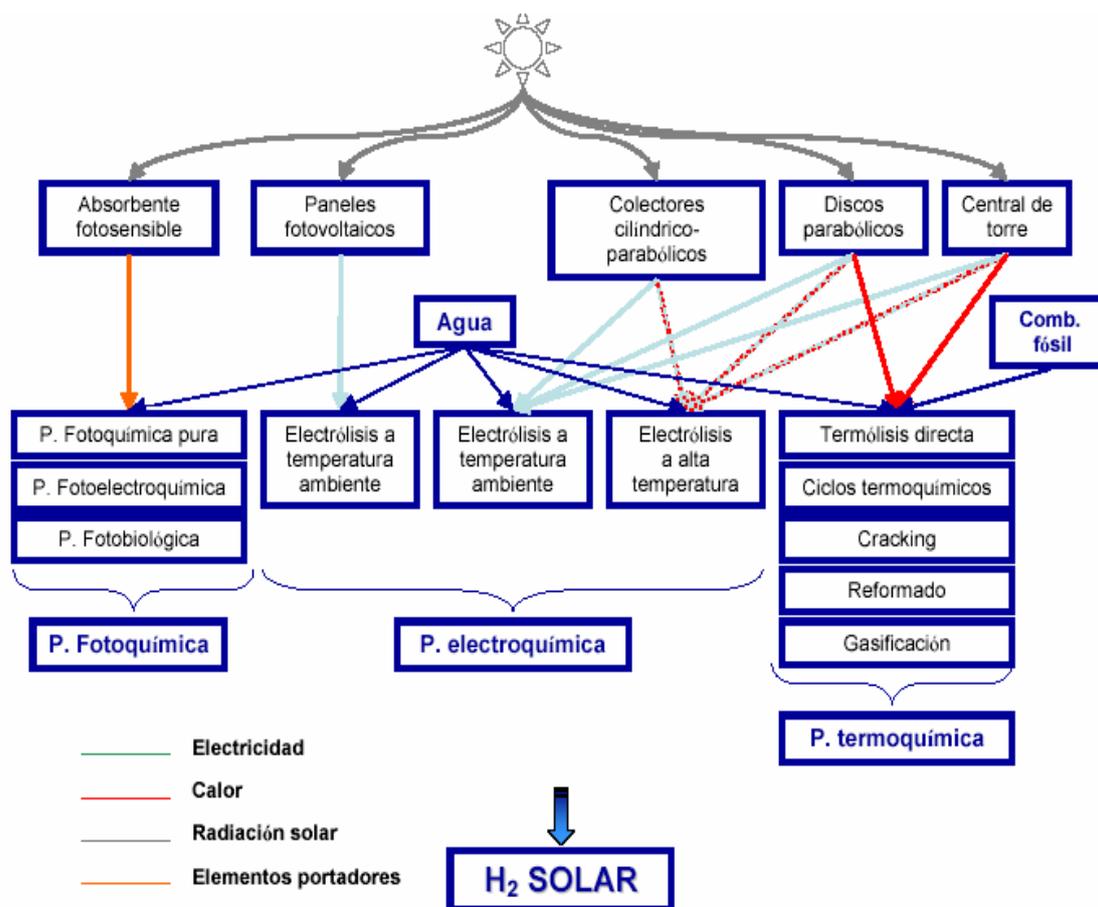


Figura 2.9:-Métodos de producción del hidrógeno solar.  
(Fuente: [www.usfcc.com](http://www.usfcc.com))

Los métodos para producir hidrógeno con energía solar se agrupan en tres grandes conjuntos: procesos fotoquímicos, electroquímicos y termoquímicos, aunque también existen combinaciones de los anteriores (fotoelectrólisis, electrólisis a alta temperatura del vapor, etc.).

Por las posibilidades de desarrollo, el estudio se centra en los métodos que hacen uso de energía solar concentrada, que son:

- La electrólisis a alta temperatura del vapor de agua, suministrando el calor y la electricidad a partir de colectores cilíndrico-parabólicos, discos parabólicos e instalaciones de torre central. Este método, frente a la electrólisis a temperatura ambiente, presenta la ventaja de requerir una entrada de energía eléctrica menor.

- Los métodos termoquímicos, entre los que se incluyen: termólisis directa del agua, ciclos termoquímicos, generalmente de dos pasos, basados en la reducción de óxidos metálicos, así como el *cracking*, el reformado y la gasificación de hidrocarburos.

Los procesos por los que es sometida la energía solar para la producción de hidrógeno se muestran en la figura 2.10.

Estos procesos utilizan la radiación solar concentrada como fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica. Para conseguir razones de concentración elevadas se hace uso de dos de las tres configuraciones ópticas más

comunes: discos parabólicos y sistemas de torre, ya que con colectores cilíndrico-parabólicos no se alcanza el nivel necesario de temperatura.

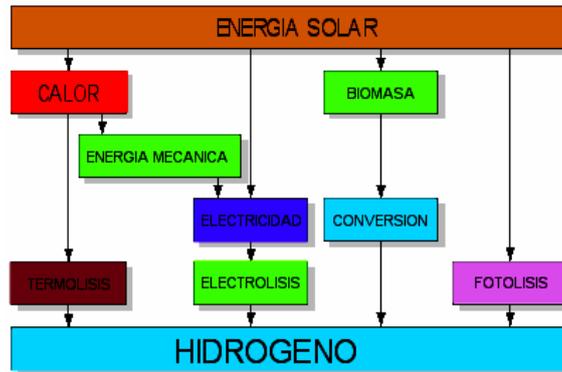


Figura 2.10:-Procesos para la producción de hidrógeno.  
(Fuente: www.usfcc.com)

El rendimiento global, o rendimiento de conversión de energía solar a energía química, es un parámetro adecuado para evaluar el potencial industrial de un proceso y, en el caso de energía solar de alta temperatura, adquiere especial importancia. Cuanto mayor sea dicho rendimiento, menor será el área de colectores necesaria para producir una cantidad dada de hidrógeno y, consecuentemente, menores serán los costes en los que se incurra para el sistema de concentración solar, que normalmente corresponden a la mitad de la inversión total del conjunto de la planta solar-química.

### 2.9.2.1 CONCENTRACIÓN DE LA LUZ SOLAR.

Para dar sentido al estudio que se va a realizar, resulta imprescindible analizar el motor de los dos procesos que van a ser objeto de análisis: la energía solar concentrada.

La concentración de la luz solar se consigue mediante dispositivos ópticos que reciben el nombre genérico de colectores de concentración. Estos colectores constan de un receptor y del concentrador propiamente dicho.

La luz incide sobre el concentrador y es reflejada hacia el receptor, que es el elemento del sistema donde la radiación se absorbe y se convierte en otro tipo de energía, en general energía térmica o química.

El balance de energía para un receptor perfectamente aislado, que no se refrigerase por ningún otro medio que no fuese la emisión de radiación correspondiente a su propia temperatura, sin pérdidas por conducción o convección, sería:

$$\epsilon_{ef} \cdot \sigma \cdot T_{m\acute{a}x}^4 = \alpha_{ef} \cdot c \cdot G \rightarrow T_{m\acute{a}x} = \left( \frac{\alpha_{ef} \cdot c \cdot G}{\epsilon_{ef} \cdot \sigma} \right)^{0,25}$$

Donde:

$\alpha_{ef}$  y  $\epsilon_{ef}$  son la absorptancia y la emisividad del receptor, respectivamente.

$\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzman ( $\sigma=5.6705 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ).

$G$  es la irradiación solar total que incide sobre el concentrador, multiplicada por la razón de concentración  $c$ , que físicamente representa la ventaja que supone incorporar un sistema óptico de concentración de la radiación solar.

$T_{m\acute{a}x}$  es la máxima temperatura que puede alcanzar un receptor hipotético, también llamada temperatura estacionaria o temperatura adiabática media.

El máximo valor de la razón de concentración puede determinarse fácilmente mediante un criterio termodinámico.

Así, cuando un colector hipotético alcance el equilibrio termodinámico, su temperatura máxima será igual a la temperatura del sol, es decir, 5780K, bajo la hipótesis de cuerpo negro.

Cuando se alcance dicho equilibrio, sea cual sea el material del colector, el valor de  $\alpha_{ef}$  y  $\epsilon_{ef}$  coinciden, ya que el espectro con que emite el cuerpo es exactamente igual al espectro solar. Si se supone que sobre el colector incide una irradiación de  $1350 \text{ W/m}^2$ , se tiene, de la ecuación:

$$c = \frac{\sigma \cdot T_{m\acute{a}x}^4}{G} \approx 46500$$

La expresión admite una representación gráfica, de forma que se puede obtener la temperatura máxima de un colector en equilibrio ( $\alpha_{ef}$  y  $\epsilon_{ef}$ ) para un valor de irradiación fijo e igual a  $1350 \text{ W/m}^2$ .

La figura 2.11 es una gráfica que muestra la variación de la temperatura máxima de un colector de concentración en función de la razón de concentración.

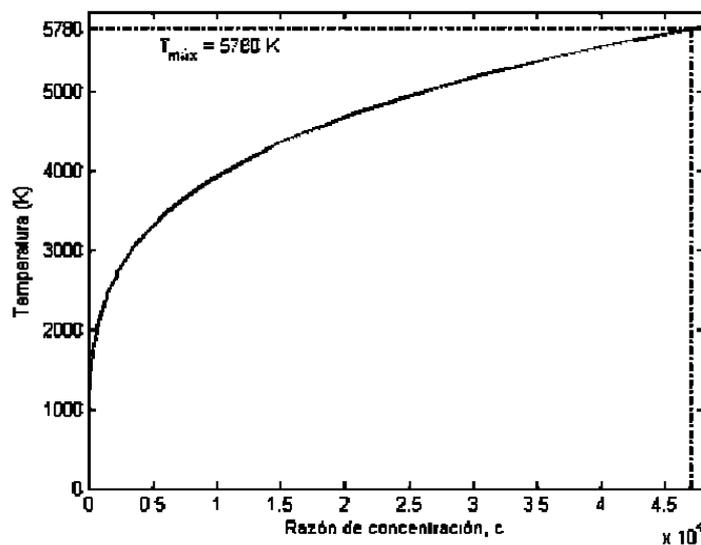


Figura 2.11:-Variación de la temperatura máxima de un colector de concentración en función de la razón de concentración.  
(Fuente: Handbook Fuel Cell 4ª Ed.)

### 2.9.3 PRODUCCIÓN TERMOQUÍMICA DE HIDRÓGENO.

La producción termoquímica de hidrógeno hace uso de una fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica, es interesante que la investigación inicial en este campo estuviera muy ligada al desarrollo de la energía nuclear.

Los ciclos termoquímicos no son exclusivamente nucleares, ni exclusivamente solares ya que, en general, se pueden acoplar a ambas fuentes de energía.

Puede afirmarse, no obstante, que los que se utilizan con reactores nucleares presentan la característica de emplear temperaturas “moderadas” (no superiores a 1000K), que garantizan un funcionamiento seguro del reactor.

En el caso solar, la limitación de temperatura no es tan restrictiva, aunque siempre existen problemas constructivos y de materiales.

Para conseguir elevadas temperaturas se utilizan preferentemente centrales de torre y discos parabólicos, dispositivos que se incluyen dentro de la categoría de colectores concentradores de enfoque.

Estos colectores de concentración se diferencian de los fijos o semi-fijos en que poseen un mecanismo de seguimiento del sol; de esta forma, el concentrador siempre está orientado hacia el disco solar y la radiación directa incide perpendicularmente sobre el mismo.

Los reactores termoquímicos para producir hidrógeno utilizan normalmente receptores tipo cavidad, en los que la radiación solar concentrada entra por una pequeña apertura y sufre reflexiones múltiples antes de ser absorbida.

Cuanto mayor es la razón de concentración, mayor es la temperatura que se alcanza en el receptor, pero también es mayor el coste de la instalación solar.

La búsqueda de un óptimo pasa por un estudio de las temperaturas necesarias para cada aplicación, en este caso, los cinco procesos termoquímicos para obtener hidrógeno a partir de energía solar:

- TERMÓLISIS DIRECTA.
- CICLOS TERMOQUÍMICOS.
- CRACKING.
- REFORMADO.
- GASIFICACIÓN.

Interesa destacar que todos ellos presentan una reacción endotérmica con un umbral de temperatura, tal como se aprecia en la tabla #5:

Clase I		T ≤ 1000K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas "moderadas"	Ciclos de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $H_2SO_4(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	T ≈ 1000
	Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro $CaBr_2(s) + H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + 2HBr(g)$ $3FeBr_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HBr(g) + H_2(g)$	T ≈ 900
Clase II		1000K ≤ T ≤ 2500K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclos termoquímicos de temperaturas elevadas	Reducción óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_xO_y \rightarrow xM + \frac{y}{2} \cdot O_2$	T ≈ 2500
	Descarbonización de combustibles fósiles	Cracking	Descomposición térmica de hidrocarburos $C_xH_y \rightarrow xC(gr) + \frac{y}{2} \cdot H_2$
Reformado		Descarbonización de hidrocarburos ligeros $C_xH_y + xH_2O \rightarrow \left(\frac{y}{2} + x\right) \cdot H_2 + xCO$	T ≈ 1100
Gasificación		Descarbonización de hidrocarburos pesados $C_xH_y + xH_2O \rightarrow \left(\frac{y}{2} + x\right) \cdot H_2 + xCO$	T ≈ 1100
Clase III		T > 2500K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Termólisis directa del agua		Disociación del agua $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	T > 2500

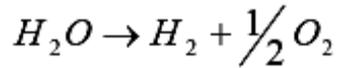
Tabla #5: -Procesos termoquímicos para la obtención de Hidrógeno.  
(Fuente: www.usfcc.com)

Se citan a continuación las principales características de los procesos termoquímicos considerados de forma independiente, es decir, sin tener en cuenta el subsistema solar.

La materia prima a partir de la que se obtiene el hidrógeno es agua en el caso de la termólisis y los ciclos termoquímicos, combustibles fósiles para el *cracking*, y una combinación de combustible fósil y vapor de agua para el caso de gasificación y reformado.

### 2.9.3.1 TERMÓLISIS DIRECTA.

La termólisis del agua es una reacción de disociación que ocurre en un único paso:



Aunque esta reacción es aparentemente muy sencilla, presenta dos graves inconvenientes que dificultan su desarrollo.

Por un lado, las elevadas temperaturas que se precisan para conseguir un grado de disociación razonable (superiores a 2 500 K), dan lugar a problemas de materiales y a un aumento de las pérdidas por re-radiación, disminuyendo la eficiencia de absorción.

Por otro, la necesidad de una técnica efectiva de separación del hidrógeno y el oxígeno, para evitar una mezcla explosiva.

Estos dos inconvenientes son la causa de que no exista de momento ninguna planta piloto en la que se realice la descomposición directa del agua.

### 2.9.3.2 CICLOS TERMOQUÍMICOS.

Los altos flujos de radiación que se consiguen con los sistemas ópticos para concentración solar dan lugar a temperaturas estacionarias por encima de los 3 000 K, que permiten que la conversión de la energía solar a energía térmica se realice a temperaturas del orden de los 2 000 K y superiores, que son las que se emplean en los ciclos termoquímicos de dos pasos que se basan en la reducción de un óxido metálico.

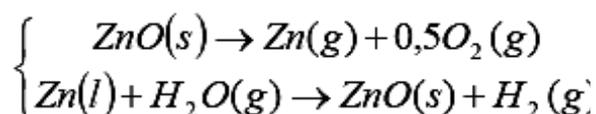
El primer paso, endotérmico, es la reducción, mediante energía solar, del óxido metálico ( $M_xO_y$ ). Como se observa, esta reducción puede ser al metal o a un óxido metálico de menor valencia. También se puede realizar una carbo-reducción del óxido metálico, utilizando como agente reductor carbón o gas natural.

El segundo paso, que no requiere de energía solar, es la hidrólisis exotérmica del agua, acompañada de la oxidación del metal, para formar el hidrógeno y el correspondiente óxido metálico.

Ya se ha comprobado experimentalmente que la reacción de separación de la molécula de agua ocurre de forma exotérmica y con una tasa de realización razonable cuando se burbujea vapor a través del metal fundido, a temperaturas del orden de 700 K mostrada en la figura 2.12.

La reacción neta es  $H_2O \rightarrow H_2 + 0.5O_2$  pero, puesto que el hidrógeno y el oxígeno se forman en pasos diferentes, no es necesaria una separación de los mismos a altas temperaturas.

El par *redox* que se perfila actualmente como más apropiado para el ciclo termoquímico de dos pasos es el del óxido de zinc y zinc:



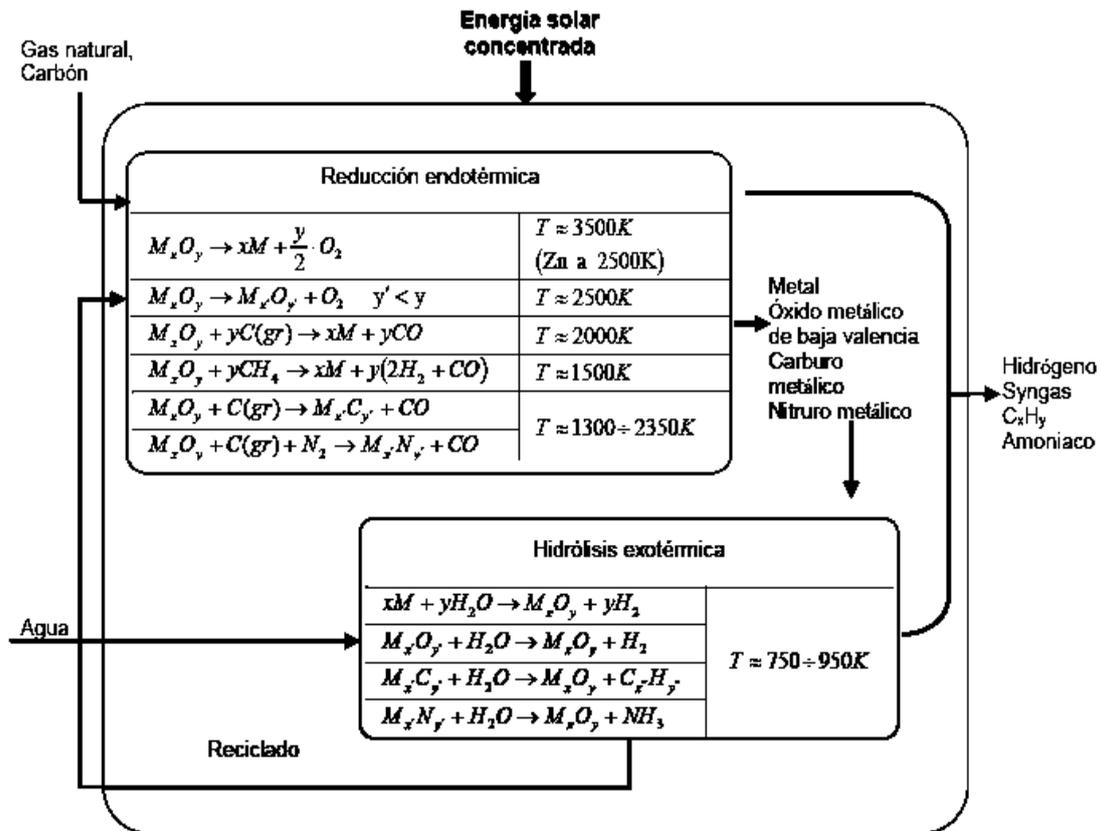


Figura 2.12:-Ciclos termoquímicos solares de dos pasos para producir hidrógeno.  
(Fuente: www.usfcc.com)

### 2.9.3.3 HIDRÓGENO A PARTIR DE LA DESCARBONIZACIÓN DE COMBUSTIBLES FÓSILES.

Se pueden considerar básicamente tres métodos para la obtención de hidrógeno a partir de combustible fósil: *cracking*, reformado y gasificación.

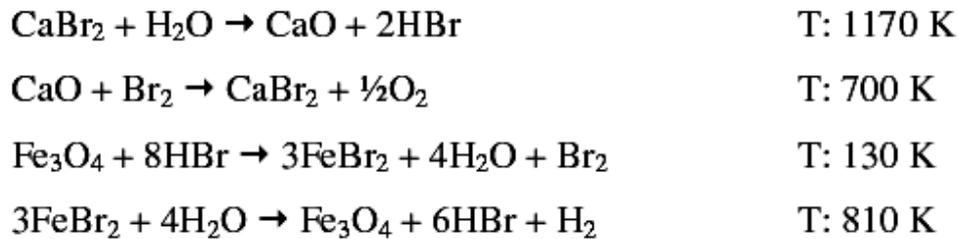
El primero hace referencia a la descomposición térmica de gas natural, petróleo y otros hidrocarburos, siendo su reacción global la que se observa en la figura.

En la misma figura aparece también la reacción química representativa de la gasificación y el reformado, ambos en este caso con vapor.

El reformado se practica sobre gas natural, petróleo y otros hidrocarburos ligeros, mientras que la gasificación es típica del carbón e hidrocarburos pesados.

Muchos de estos procesos se realizan a escala industrial, suministrando el calor de proceso quemando una parte significativa del combustible fósil de partida. Si la combustión es interna, existe una contaminación de los productos gaseosos, mientras que, si es externa, se produce una pérdida de rendimiento debido a las irreversibilidades asociadas a la transferencia indirecta de calor. La utilización de la energía solar como fuente de calor del proceso ofrece ciertas ventajas, entre otras, evitar la descarga de sustancias contaminantes a la atmósfera como se muestra en la figura 2.13.

Entre las posibles combinaciones de reacciones, las más prometedoras son el proceso UT-3



Y las basadas en la descomposición del ácido yodhídrico:

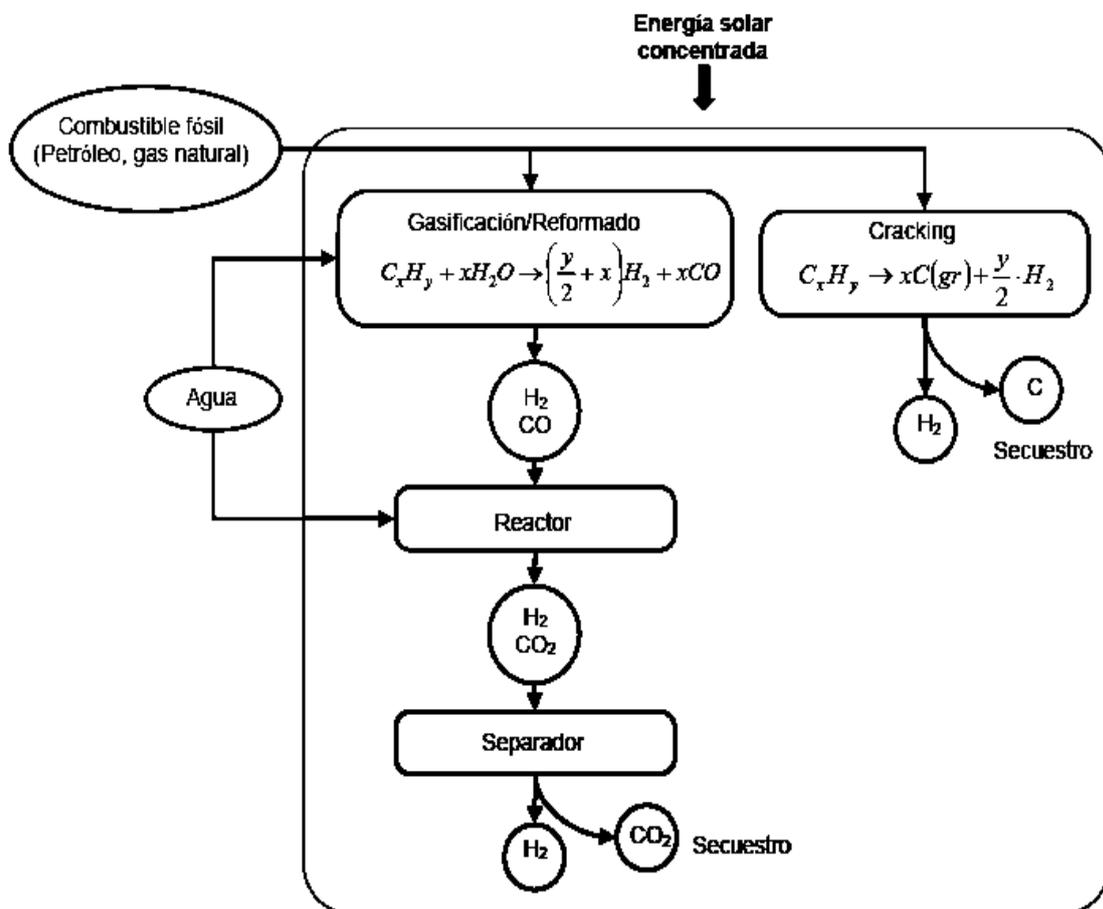
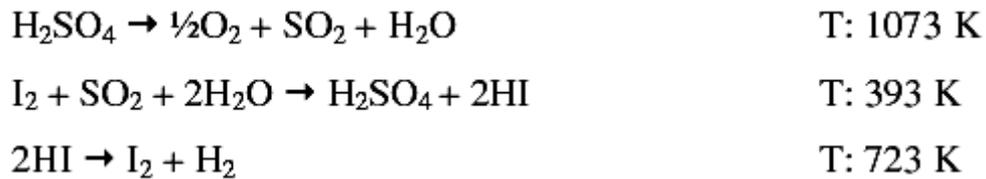


Figura 2.13:-Producción termoquímica de Hidrógeno a partir de combustibles fósiles y agua.  
(Fuente: www.usfcc.com)

#### 2.9.4 OTROS MÉTODOS EN DESARROLLO.

Ciertas algas y bacterias fotosintéticas pueden producir hidrógeno bajo determinadas condiciones. Los pigmentos en las algas absorben la energía del sol y las enzimas de la célula actúan como catalizadores para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno.

La figura 2.14 muestra los métodos clásicos y los métodos en desarrollo para la producción de hidrógeno.

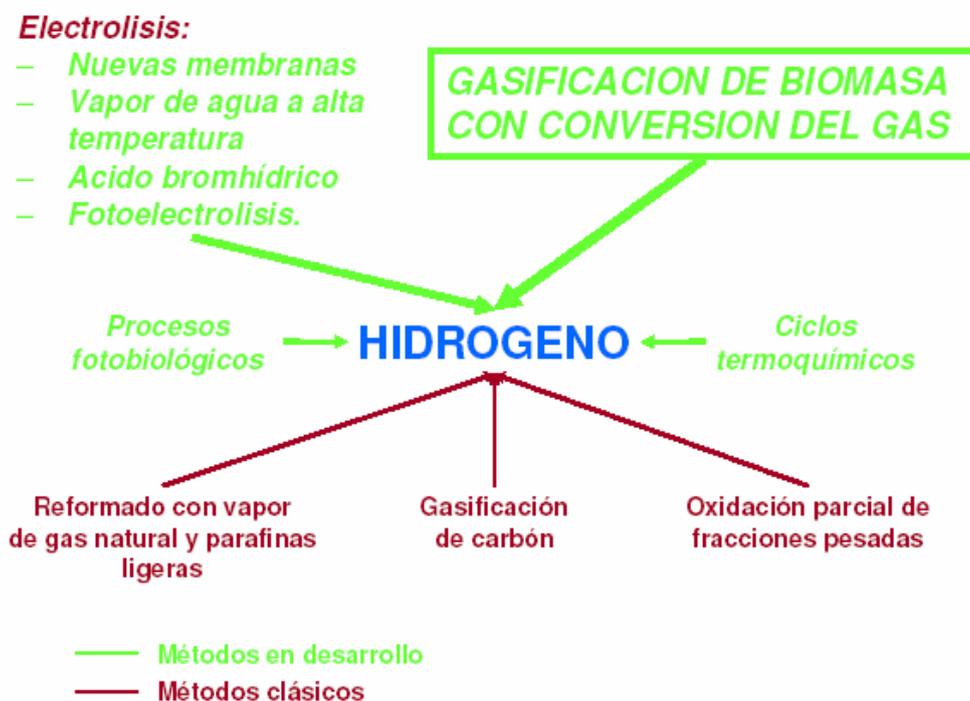


Figura 2.14:-Esquema de las distintas vías de producción del hidrogeno (Fuente: www.usfcc.com)

## 2.10 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales, debido a la baja densidad energética de este gas. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos), dependiendo su elección de diferentes factores como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y la duración del almacenamiento, la existencia de otras posibles formas de energía disponibles, los costes y necesidades de mantenimiento de la instalación, y los costes de operación.

En el caso del empleo de hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es la falta de los medios adecuados para su almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costes, y las características de suministro requeridas, se establece como objetivo a conseguir en el almacenamiento de hidrógeno al menos una eficiencia en peso (relación entre el hidrógeno almacenado y el peso del sistema de retención) del 6%, o expresado en densidad,  $60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ya que un vehículo con una pila de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de unos 500 km.

Continuación se muestran las diferentes formas que actualmente se utilizan para el almacenamiento de hidrogeno.

### 2.10.1 HIDRÓGENO LÍQUIDO.

El hidrógeno existe en un estado líquido, pero solamente a temperaturas extremadamente frías. Se precisan recipientes criogénicos y de licuefacción del gas. El hidrógeno líquido ha de ser almacenado a 20 K o -253 °C.

Tiene la ventaja de que puede acumular energía con alta densidad y que el peso del contenedor es más bajo para igual cantidad de energía almacenada. Pero las bajas temperaturas requeridas traen aparejados problemas de seguridad y, por otra parte, el costo de una unidad de licuefacción es comparativamente elevado ya que se consume una alta fracción de energía almacenada como hidrógeno líquido. En las aplicaciones donde el peso es el factor más importante (por ejemplo, en aeronaves espaciales), la forma más conveniente de almacenamiento del hidrógeno es como hidrógeno líquido.

Para automóviles, este tipo de almacenamiento no resulta práctico ya que precisa mantenimiento a muy bajas temperaturas.

### 2.10.2 ALMACENAMIENTO QUÍMICO.

El almacenamiento químico se basa en el almacenamiento del hidrógeno en forma de compuestos químicos. El hidrógeno se combina en una reacción química para originar un compuesto estable que contiene hidrógeno.

Después, ese hidrógeno debe ser liberado y utilizado por una célula de combustible. La reacción exacta del proceso varía dependiendo del compuesto utilizado como liberador y del compuesto utilizado para almacenamiento. Algunas técnicas incluyen el craqueo del amoníaco, oxidación parcial, craqueo del metanol.

Estos métodos eliminan la necesidad de una unidad de almacenamiento para el hidrógeno producido.

### 2.10.3 EN FORMA DE HIDRUROS METÁLICOS. PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN.

El almacenamiento en forma de hidruros metálicos tiene el inconveniente de que por separado los de baja temperatura muestran baja densidad gravimétrica y los hidruros metálicos de alta temperatura muestran baja densidad volumétrica. El  $\text{LiBH}_4$  exhibe una muy alta densidad gravimétrica, de 18% en peso y el  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  presenta una densidad volumétrica de  $150 \text{ Kg/m}^3$ , que es superior al doble de la del hidrógeno líquido.

Los hidruros metálicos son combinaciones específicas de aleaciones metálicas que actúan de una forma similar a una esponja que empapa agua. Los hidruros metálicos tienen la capacidad de absorber el hidrógeno y de liberarlo más tarde, a temperatura ambiente o calentando el tanque. La cantidad total de hidrógeno absorbido es generalmente del 1% al 2% del peso total del tanque. Algunos hidruros metálicos son capaces de almacenar entre el 5% y el 7% de su propio peso, pero únicamente cuando son calentados a temperaturas de 250 °C o superiores. El porcentaje del gas absorbido respecto al volumen del metal sigue siendo relativamente bajo, pero los hidruros metálicos ofrecen una solución valiosa al almacenamiento del hidrógeno: poseen la ventaja de seguridad en la liberación del hidrógeno a presión constante.

La vida de un tanque de almacenamiento de hidruro metálico está relacionada directamente con la pureza del hidrógeno que se almacena. Las aleaciones de hidruros que se comportan como esponjas, no solo absorben hidrógeno sino también cualquier impureza introducida en el tanque por el hidrógeno. La presencia de tales impurezas no influye en la calidad del hidrógeno que se libera del tanque pero sí en la vida media del tanque, que se reduce, así como en su capacidad de almacenar hidrógeno (las impurezas ocupan los espacios previamente ocupados por el hidrógeno).

#### 2.10.4 EN FORMA DE HIDRÓGENO COMPRIMIDO.

El hidrógeno comprimido presenta una baja densidad volumétrica, lo cual es una desventaja. El proceso de almacenamiento requiere grandes volúmenes y altas presiones y, en menos cuantía, baja densidad gravimétrica. Aunque la relación energía/peso es máxima para el hidrógeno (39.4 Kw/h por Kg), 1 gramo de H<sub>2</sub> ocupa 11 litros a presión atmosférica, el hidrógeno puede ser comprimido para usos químicos a varios cientos de atmósferas y ser almacenado en depósitos de alta presión. El proceso de compresión del hidrógeno en tanques de alta presión requiere energía y el espacio que el gas comprimido ocupa es generalmente muy grande. Esta situación da como resultado una densidad de energía baja, al menos cuando se compara con un tanque de gasolina convencional.

Un depósito de gas hidrógeno que contiene una energía equivalente a un tanque de gasolina precisa un tamaño 3 000 veces mayor que el tanque de gasolina. La compresión o la licuefacción del gas son muy costosas.

El hidrógeno se puede comprimir en tanques de alta presión donde cada pie cúbico adicional comprimido en el mismo espacio, requiere otra atmósfera de presión de 14.7 psi. Los tanques de alta presión alcanzan 6 000 psi, y por lo tanto debe ser examinados periódicamente para controlar su seguridad. El hidrógeno comprimido es el mejor método disponible a corto plazo para el almacenamiento del hidrógeno, a la espera de que se desarrollen los otros métodos que aquí se especifican.

#### 2.10.5 EN MICROESFERAS DE VIDRIO.

El hidrógeno puede ser almacenado con seguridad en esferas de vidrio huecas. Estas esferas de vidrio son primero calentadas, para incrementar la permeabilidad de sus paredes, y luego llenadas de hidrógeno por inmersión en gas hidrógeno de alta presión.

Las esferas se mantienen a muy baja temperatura para evitar pérdidas de hidrógeno. Un aumento subsiguiente de la temperatura liberará el hidrógeno atrapado en las esferas. Las microesferas tienen el potencial de ser muy seguras, protegen de la contaminación y contienen el hidrógeno a una presión baja que confiere seguridad.

#### 2.10.6 EN PORTADORES LÍQUIDOS.

Éste es el término técnico para el hidrógeno que es almacenado en los combustibles fósiles que son comunes a la sociedad actual. Siempre que se precisa gasolina, metanol, gas natural, etc. como fuente de hidrógeno, el combustible fósil requiere ser reformado. El proceso de reformado libera el hidrógeno del combustible fósil original. Sin embargo, el hidrógeno reformado ha de ser limpiado del exceso de

monóxido de carbono producido, ya que puede envenenar ciertas clases de células de combustible.

#### 2.10.7 EN FORMA DE MATERIALES CARBONOSOS. CARBONES ACTIVOS Y NANOTUBOS DE CARBONO.

Los carbones activos y especialmente los nanotubos tienen capacidad para almacenar altas concentraciones de hidrógeno. Los nanotubos de carbón son tubos microscópicos de carbono, de dos nanómetros (billonésimas de metro) y el hidrógeno que pasa por ellos se almacena dentro de los poros microscópicos de los tubos y de la propia estructura del tubo. Tienen un mecanismo de actuación similar a los hidruros metálicos para almacenar y liberar el hidrógeno, siendo la ventaja de los nanotubos de carbono la mayor cantidad de hidrógeno que pueden almacenar. Los nanotubos de carbono son capaces de almacenar desde 4.2% hasta 6.5% su propio peso en hidrógeno. Los materiales de carbono precisan disponer de una capacidad de absorción de hidrógeno de un 6.5% de su propio peso en hidrógeno para hacer las células de combustible prácticas en vehículos de automoción. Los vehículos provistos de células de combustible podían entonces ser operativos durante 300 millas, precisando en las paradas suministrar el combustible y almacenarse en los nanotubos. Los estudios sobre la capacidad de almacenamiento del hidrógeno en nanotubos de carbono todavía se encuentran en etapa de investigación y desarrollo. La investigación sobre esta tecnología prometedora se está centrando en mejorar las diversas técnicas de los procesos de fabricación, al objeto de reducir costos, tal como se vera más adelante, el capítulo III.

Si se evalúa la capacidad de almacenamiento del hidrógeno en nanotubos con métodos teóricos o simulaciones numéricas por el método de Monte-Carlo, los resultados indican que los nanotubos de carbono de monocapa pueden almacenar 0.22% a 0.79% en peso (3.95 a 7.94 kg/m<sup>3</sup>) de hidrógeno a la temperatura ambiente y bajo presión de 10MPa.

Las nanoestructuras de carbono están por debajo del área DOE (Department of Energy) y por ello serían inadecuadas para el almacenamiento de hidrógeno para usos de transporte. No obstante, estos mismos autores obtienen resultados interesantes cuando incluyen el efecto de las impurezas dispersas en los nanotubos. Es por ello que se precisa conocer muy bien los resultados teóricos para poder seguir experimentando.

#### 2.11 SEGURIDAD EN EL USO DEL HIDRÓGENO.

Como la gasolina y el gas natural, el hidrógeno es un combustible que debe ser manejado cuidadosa y apropiadamente. Las características que presenta éste gas son diferentes (justamente como la gasolina difiere del gas natural) y un número de sus propiedades son ventajosas y se consideran seguras. El hidrógeno puede ser usado con seguridad como otros combustibles que están en uso en estos días, cuando todas las pautas de seguridad sean observadas y se comprenda su comportamiento por todos los usuarios.

El elemento más pequeño y más ligero del universo esta confinado al hidrógeno, es mucho mas liviano que el aire y se expande a una velocidad de 20 m/s, dos veces más

rápido que el Helio y seis veces mas rápido que el gas natural, lo que significa que cuando es liberado, éste se dispersa muy rápidamente.

La combustión no puede ocurrir en un tanque o en alguna estación contenedora que mantenga al hidrógeno, para que la combustión tenga efecto, un oxidante, como oxígeno, debe estar presente.

El hidrógeno por carecer de color, olor y sabor, es indetectable por los sentidos del ser humano, por estas y otras razones, la industria diseña sistemas con ventilación y detección de fugas. El gas natural también carece de olor, color y sabor, pero tratado industrialmente se le adiciona un olor sulfuroso para que así pueda ser detectado por el olfato. Este mismo método de olor no puede ser usado con el hidrógeno, porque hasta ahora no es conocido algún olor que pueda viajar y mezclarse con éste elemento, y a la misma vez tenga la misma proporción de dispersión (velocidad de dispersión). El aplicar algún tipo de olor al hidrogeno hace que contamine la célula de combustible que es una de las metas de producción del hidrogeno (abastecimiento).

La quema del hidrógeno es a muy alta velocidad, bajo una óptima combustión, la energía requerida para iniciar la combustión es significativamente baja, que la que se requiere para otros tipos de combustible, como el gas natural o la gasolina. En una baja concentración de combustible de hidrógeno en el aire, la energía requerida para iniciar la combustión es similar a la de otros combustibles.

Las flamas del hidrógeno tienen una proporción baja de radiación de calor. El fuego producido por éste gas es significativamente bajo en radiación de calor cuando es comparado con el fuego de hidrocarburos (gasolina, gas natural). La flama en si misma es solamente calor por lo cual el riesgo de fuegos secundarios es bajo.

Con la excepción del oxígeno, cualquier gas puede causar asfixia en altos niveles de concentración. En muchos casos, como el hidrógeno se expande y se dispersa muy rápidamente es improbable que pueda ocurrir la asfixia, ya que la velocidad de expansión de este gas es muy alta y es improbable que esto suceda, pero puede pasar, se deben de tomar la medidas necesarias para el manejo del hidrógeno en lugares cerrados o de baja ventilación.

Éste elemento no es tóxico ni venenoso, por lo cual no puede contaminar los yacimientos de agua (es un gas que se da bajo condiciones atmosféricas normales) y una descarga de hidrógeno, no es aun conocida que contribuya en la concentración de este gas en la atmósfera o en el agua.

Actualmente, en el mundo se manejan millones de toneladas métricas de éste gas, con estándares de seguridad elevados, el cual demuestra que el manejo de este gas, siguiendo las normas de seguridad mencionadas anteriormente, hacen factible la manipulación para posteriores aplicaciones.

## **CAPÍTULO III:-ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO: FULLERENOS Y NANOTUBOS.**

### 3.1 NANOESTRUCTURAS

En la actualidad se dejan ver conceptos que anteriormente no eran tan comunes, pues recientemente, se han desarrollado estudios que van más allá de lo que nosotros conocíamos, conforme ha ido avanzando la tecnología, sobre todo en lo que respecta a la disminución de tamaños; y esto lo podemos ver en los desarrollos tecnológicos que se han venido dando a lo largo de los años, hoy en día es fácil encontrar dispositivos de dimensiones relativamente pequeñas en comparación con los que se desarrollaron hace unos veinte o treinta años atrás, la tecnología actual ha permitido reducir el tamaño de los dispositivos de manera tal que ahora podemos encontrar, dispositivos que solo en la imaginación podíamos concebir.

Todo esto hace de vital importancia el introducir conceptos nuevos que nos permitan adecuarnos a los nuevos desarrollos que la tecnología y la sociedad, conceptos tales como, nanociencia, nanotecnología, nanoescala y nanoestructura.

#### 3.1.1 ¿QUE SIGNIFICA NANO?

El término nano deriva del griego “nanos” que significa “enano” o “diminuto”. Hoy es usado como prefijo de medidas, representando una escala de 1: 1, 000, 000, 000 (que también se escribe como  $1:1 \times 10^{-9}$ , o simplemente  $1:10^{-9}$ ). Este prefijo antecede a cualquier unidad de medida significando “la milmillonésima parte de”. Tomemos la unidad de medida de longitud, por ejemplo. Un nanometro (nm), es la milmillonésima parte de un metro, por ello la palabra nanoestructura se usa para designar la materia cuyo tamaño varía en el rango de 1 a 100 nm aproximadamente.

Ajustando un poco nuestras ideas acerca de los nanómetros, digamos que los átomos tienen un tamaño de  $\frac{1}{2}$  nm; el ADN de doble espiral tiene un diámetro de alrededor de 2 nm; una proteína puede medir 5 nm de largo; un ribosoma tiene un diámetro de 25 nm; un virus puede medir entre 22 y 120 nm; una bacteria entre 500 y 1500 nm; una célula humana mide aproximadamente 10,000 nm (10 micrómetros) y el cabello humano está en el intervalo de 50,000 a 100,000 nm. (0.1 milímetro).

En los últimos 20 años, se han venido desarrollando un conjunto de herramientas que permiten ocuparse de la manipulación de materiales de este tipo de escalas atómicas. Actualmente, los diversos campos de estudio comienzan a dividirse en nuevas ciencias debido a la gran diferencia que se presenta entre los sistemas nanométricos y sistemas en escala micrométrica. Tenemos por ejemplo: Nanobiología, nanoelectrónica, nanomedicina, etc. y son sólo algunos ejemplos cuyo propósito es constituirse como impulsores de los avances científicos y tecnológicos del futuro.

Una de las áreas de investigación que evoluciona con mayor rapidez en la actualidad es la relacionada con materiales nanoestructurados, dentro de los cuales los nanotubos de carbón (una de las variedades de los fullerenos) han sido de los que más han generado interés por sus características especiales. Se habla ya de la evolución

nanotecnológica que impactará drásticamente en el tamaño, consumo de energía y costo de instrumentos y aparatos de uso cotidiano [26].

Para una representación gráfica de lo que es una partícula a medida manométrica la figura 3.1 muestra la representación grafica de la escala manométrica.

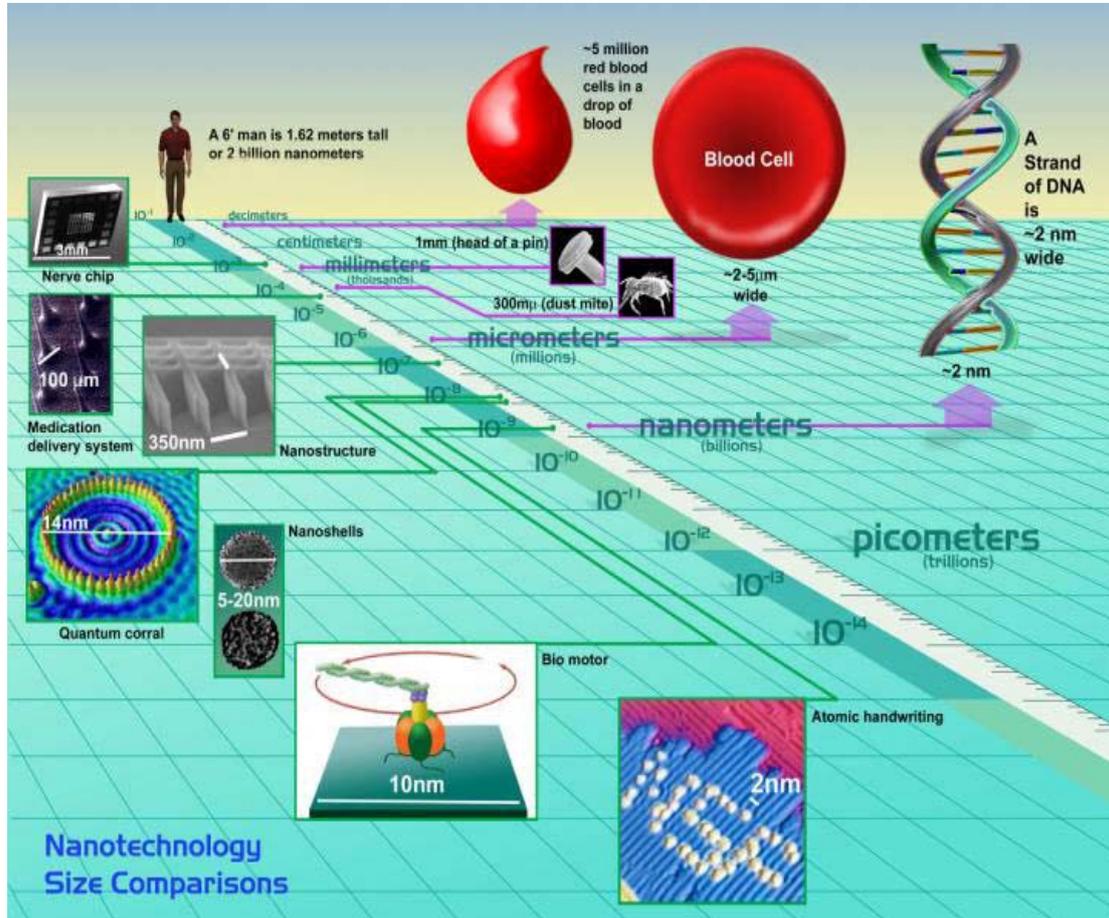


Figura 3.1:-Representación grafica de la escala nanométrica  
(Fuente: <http://www.nsf.gov/news/speeches/bordogna/rochester>)

Varias investigaciones que se han hecho reportan avances en este sentido, se han empleado una sofisticada técnica de análisis de la materia a nivel atómico, llamada espectroscopia de tonelaje de barrido, para confirmar experimentalmente estructuras electrónicas de fullerenos y nanotubos.

### 3.2 FULLERENOS

Desde su descubrimiento en 1985, los fullerenos son la tercera forma conocida del carbono puro, junto al diamante y al grafito, que generaran nuevos materiales con asombrosas propiedades que podremos aprovechar a través de novedosos productos que influirán en nuestra vida cotidiana.

Se han reportado investigaciones experimentales de la gran potencialidad de aplicaciones tecnológicas que tienen los fullerenos; como materiales semiconductores para la construcción de los llamados diodos Schottky que pueden tener una respuesta fotovoltaica al ser expuesto a la iluminación, por lo que también pueden ser empleados como celdas solares; como materiales fotoconductores usados para la xerografía

(formación de imágenes por medios electrostáticos); como sensores ópticos sensibles a la luz de alta intensidad para ser usados en filtros especiales que protejan la vista del operador de equipos con luz láser o de una estación de soldadura eléctrica, por ejemplo.

El hallazgo de estas nuevas moléculas de carbono de estructura tridimensional cerrada, que puede ser muy bien ilustrada por su semejanza con un balón de fútbol o con los domos geodésicos como se muestra en la figura 3.2, es por sí mismo, un paradigma de la lógica de la investigación científica, es decir, un modelo de cómo se llegan a explicar los fenómenos naturales desde el enfoque del conocimiento científico. Lo más interesante del caso, como en muchos otros en la historia de la ciencia, es que el descubrimiento de los fullerenos no se produjo como resultado de un proyecto de investigación que buscara solucionar problemas del sector productivo o social. De hecho nació del interés teórico de los astrofísicos de explicar la composición química del polvo interestelar en las proximidades de las estrellas gigantes rojas, y sin embargo, hoy son unos de los principales objetivos de desarrollo, inversión y comercialización de la industria de alta tecnología de los países desarrollados.

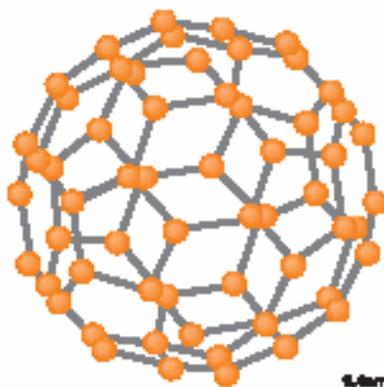


Figura 3.2:-Molécula  $C_{60}$  constituida por 60 átomos de carbono ubicados en los vértices de 20 hexágonos y 12 pentágonos.

(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

### 3.2.1 EL DESCUBRIMIENTO DE LOS FULLERENOS

Las investigaciones que desembocaron en el descubrimiento e identificación de los fullerenos datan de finales de los años cincuenta y principios de los sesenta. En esa época, los pocos investigadores que trabajan en cuestiones de combustión habían observado y reportado la formación de cúmulos de algunos cuantos átomos de carbón.

En 1970, Osawa mostró una gran imaginación al proponer teóricamente la estructura de icosaedro truncado del futboleno (fullereno) como una posible configuración estable para aglomerados de átomos de carbón. Sin embargo, no fue sino hasta 1985 cuando H. W. Kroto, Heath O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley reportaron experimentalmente la existencia de aglomerados particularmente estables de sesenta átomos de carbón que aparecían como resultado de la vaporización de grafito por medio de un láser de elevada intensidad en una atmósfera de helio o argón.

Dada la gran estabilidad observada para estos aglomerados y sin conocer la propuesta de Osawa, estos investigadores se basaron en el trabajo del arquitecto

Buckminster Fuller, quien trabajo en el diseño y la construcción de domos esféricos, para proponer la estructura de icosaedro truncado para estos cúmulos de carbón, que denominaron como Buckminsterfullerenos, en homenaje a este arquitecto.

Curiosamente, la motivación del trabajo que dio pauta al descubrimiento de los fullerenos estuvo fundamentada en estudios relacionados con Astrofísica y Astroquímica.

Los experimentos realizados tenían como objetivo entender los mecanismos mediante los cuales se producen largas cadenas moleculares de carbón (llamadas cianopoliynas) en el espacio interestelar y en la cercanía con estrellas gigantes rojas. Esquemáticamente, el experimento para simular las condiciones alrededor de estas estrellas se ilustra continuación.

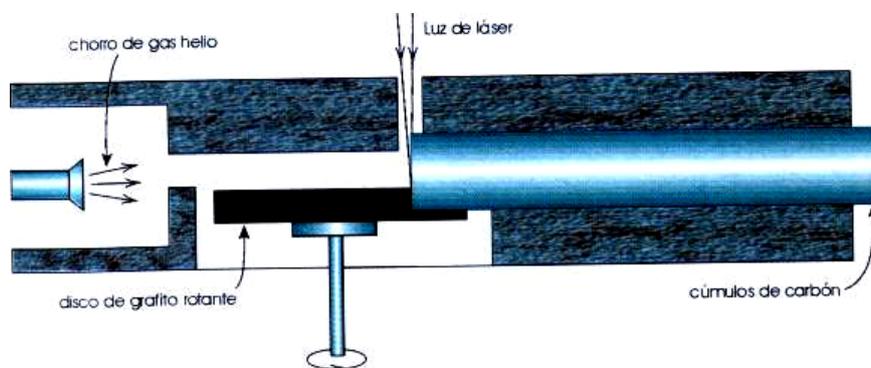


Figura 3.3:-Experimento con el que se descubrieron los fullerenos  
(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

El dispositivo se encuentra dentro de una cámara de ultra alto vacío (figura 3.3). La luz láser incidiendo sobre el disco de grafito alcanza temperaturas de hasta 10 000 °C produciendo un plasma de carbón, lo cual simula las condiciones de una estrella gigante roja. El plasma resultante se encuentra bajo la acción de un chorro de gas helio (el cual abunda cerca de la estrella) y tiene la función de condensar el plasma para formar cúmulos de átomos de carbón. Mediante espectrometría de masas se encontraron cúmulos de diferentes masas, de entre los que sobresalió por su estabilidad y su abundancia el de masa 720 uma (unidades de masa atómica) que corresponde a cúmulos de sesenta átomos de carbón, es decir, a los futbolenos (fullerenos).

Como muestra la figura 3.4, dentro de una campana de vacío con gas helio a baja presión se produce un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito cuando se hace pasar por ellos una corriente de alto amperaje.

El grafito alcanza temperaturas del orden de los 3 600 °C y se sublima produciendo un hollín que se deposita sobre las paredes de la campana, el cual se recoge para extraer los fullerenos que contiene. El proceso de extracción puede realizarse por disolución en un solvente orgánico (benceno o tolueno) o por sublimación.

Inmediatamente después del descubrimiento de los futbolenos (fullerenos), el estudio profundo de sus propiedades resultaba inaccesible debido a que su síntesis, mediante el experimento arriba descrito, resultaba ineficiente, complicada y costosa, además de que sólo se podían obtener en cantidades microscópicas. Fue hasta 1990

cuando los investigadores Kratscher, Lamb, Fostiro-poulos y Fuman, del instituto Max Planck (Heidelberg, Alemania) y la Universidad de Arizona (EUA), lograron desarrollar una técnica de síntesis más sencilla, con la cual se pudieron producir fullerenos en cantidades suficientes para su estudio. Con esta nueva técnica se incremento una gran actividad de investigación que aun continua.

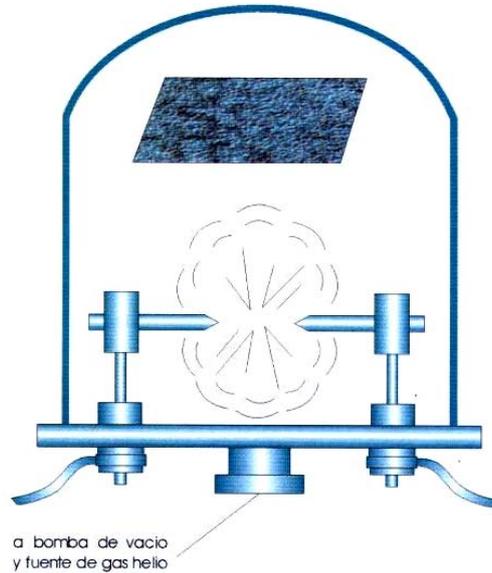


Figura 3.4:-Producción de hollín

(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

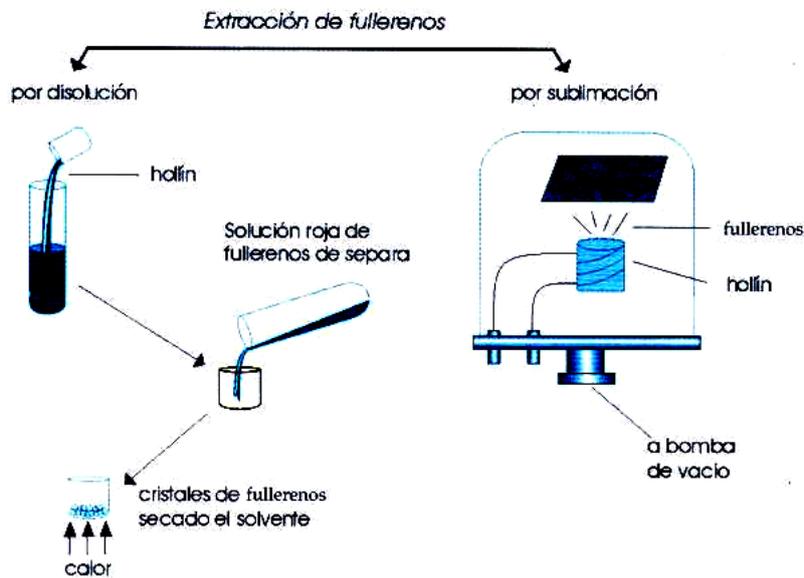


Figura 3.5:-El método Kratscher-Huffman para la producción de fullerenos.

(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

De acuerdo con lo expuesto en la figura 3.5, en el primer caso (por disolución), los fullerenos se obtienen en forma de cristales; mientras que en el segundo (por sublimación), aparecen como una película delgada depositada sobre algún sustrato

conveniente. Cabe mencionar, que después del proceso de producción del hollín, el residuo que queda de los electrodos de grafito contiene nanotubos de carbón.

Se han desarrollado métodos alternativos de preparación, como sucede con la obtención del hollín, de fullerenos mediante la combustión de una flama de benceno mezclado con oxígeno en una atmósfera de argón <sup>[10][27]</sup>.

Los métodos anteriormente descritos son sintéticos, por lo que cabría preguntarse si existen fullerenos naturales. La respuesta es que si, ya que se han encontrado fullerenos en una roca mineral carbonosa, probablemente de origen precámbrico, llamada shungita (por haberse descubierto en un sitio llamado Shunga en Karelia, Rusia). Asimismo, se han hallado en las fulguritas que se producen durante tormentas eléctricas al caer un rayo sobre el suelo en el campo o en montañas.

También, podría preguntarse por que fue que recientemente se recubrieron los fullerenos, si el carbón se conoce desde tiempos inmemoriales. La respuesta está en el hecho de que estos son inestables a la acción combinada de la luz, del oxígeno y del ozono. Cualquier cantidad de fullerenos naturales que se exponga a la acción de estos factores, eventualmente se degrada a grafito o carbón amorfo. El que se hayan encontrado en forma natural en la shungita y en las fulguritas se debe a que antes de su hallazgo, estaban inmersos en el interior de otros materiales y, por consiguientes, protegidos contra su degradación.

### 3.2.1.1 ¿QUE SON LOS FUTBOLENOS?

La palabra futboleno se usa coloquialmente para designar a una estructura molecular tridimensional hueca formada por sesenta átomos de carbón que se asemeja a un balón de fútbol soccer de gajos hexagonales y pentagonales. Su estructura se obtiene al colocar un átomo de carbón en cada una de las sesenta intersecciones de los gajos del balón.

La estructura de un futboleno tiene geoméricamente la forma de un icosaedro truncado con sesenta vértices, doce caras (anillos) pentagonales, veinte caras hexagonales y noventa aristas, cumpliendo la relación de Euler para poliedros regulares,  $V-A+C=2$ , donde V igual a número de vértices, C igual a número de caras y A igual a número de aristas.

El diámetro de un futboleno es de aproximadamente  $10 \text{ \AA} = 10^{-9}$  metros y las distancias entre átomos de carbón varían entre 1.40 y 1.46  $\text{ \AA}$ , dependiendo de si éstos están colocados en vértices correspondientes a caras vecinas pentágono-hexágono o hexágono-hexágono. Una descripción más completa de esta estructura molecular debe incluir los electrones en órbita alrededor de los núcleos atómicos del carbón. Es importante añadir que la fórmula química del futboleno es  $C_{60}$  y también se le conoce como buckminsterfullereno o fullereno  $C_{60}$ .

El futboleno forma parte de una amplia familia de estructuras moleculares de carbón conocidas genéricamente como fullerenos. Estas estructuras siempre contienen un número par de átomos de carbón y se construyen con doce caras pentagonales y más de cuatro caras hexagonales. Las caras pentagonales curvan las estructuras y para que cierren son necesarias doce de ellas.

El futboleno  $C_{60}$  es el fullereno que tiene la estructura más estable de la familia, seguido del  $C_{70}$ . El más pequeño de todos es el  $C_{28}$  aunque existen otros de mayor magnitud como el  $C_{540}$  que son muy frágiles e inestables. Los fullerenos son en realidad una forma alotrópica del carbón descubierta recientemente. Las formas alotrópicas más comunes del carbón son el diamante y el grafito.

En el caso del primero, cada átomo de carbón está enlazado covalentemente con cuatro átomos vecinos, formando una estructura de simetría cúbica muy dura y estable. En el otro sucede lo mismo, pero el enlace se hace con tres átomos vecinos que forman a su vez una estructura laminar de capas planas de anillos hexagonales que se deslizan fácilmente entre sí.

Los fullerenos se asemejan más al grafito debido a que cada átomo de carbón está enlazado con tres átomos vecinos. Sin embargo, la inclusión de anillos pentagonales hace que su estructura se curve.

La figura 3.6 muestra los diferentes enlaces de las formas alotrópicas del carbón.

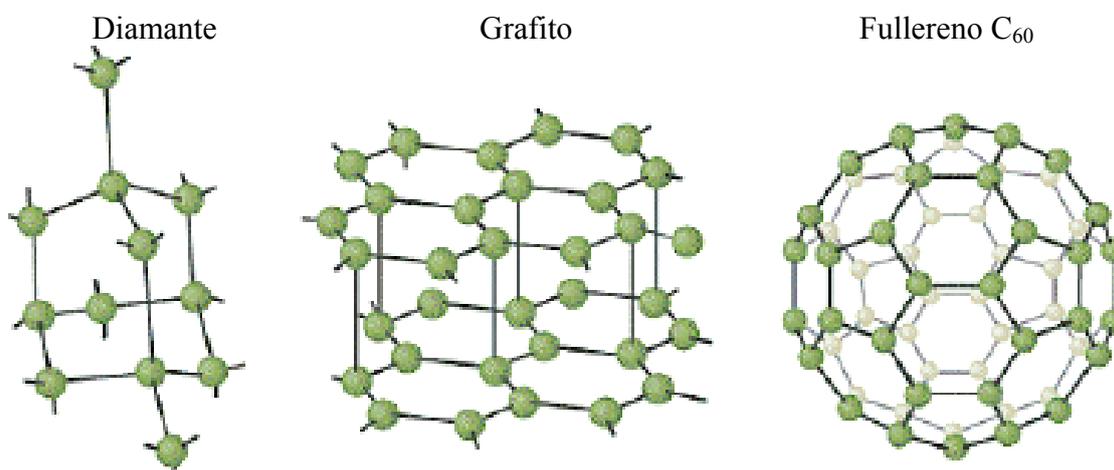


Figura 3.6: -Formas Alotrópicas del Carbono.

(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

Otra forma alotrópica descubierta casi al mismo tiempo que los fullerenos son los llamados nanotubos de carbón o tubolenos. Estas estructuras son láminas de grafito dobladas en forma cilíndrica que se cierran en sus extremos con estructuras curvas semejantes a las de los fullerenos.

### 3.3 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS FULLERENOS.

En el estado sólidos a temperatura ambiente (300 K), los futbolenos adoptan una estructura compacta en la que las moléculas  $C_{60}$  se encuentran rotando rápidamente pero en contacto íntimo entre sí formando un arreglo cristalino cuya simetría traslacional se conoce convencionalmente como cúbica centrada en las caras. A medida que la temperatura se reduce, la rotación de las moléculas se vuelve cada vez más lenta. Cuando la temperatura llega a 260 K (-13 °C) ocurre una transición de fase en la que la simetría traslacional cambia a una conocida como cúbica simple en donde las moléculas quedan casi inmóviles por efecto de su interacción mutua.

Cuando se encuentran en su fase cúbica centrada en las caras, los espacios vacíos que quedan entre las moléculas de  $C_{60}$  (sitios intersticiales) son suficientes grandes para alojar átomos de cualquier elemento de la tabla periódica, dando lugar de esta manera a lo que se conoce como compuestos intercalados. Dentro de estos compuestos, están los que se forman llenando los huecos con metales alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs), los cuales han llamado particularmente la atención de los investigadores por presentar propiedades superconductoras. El caso típico es el compuesto  $K_3C_{60}$  que tiene una transición superconductoras de 19.3 K (-253.7 °C).

Asimismo, pueden combinarse dos metales alcalinos para obtener compuestos, como es el caso de  $Rb_2CsC_{60}$ , que poseen una temperatura superconductoras mayor (31.3 K = -241.7 °C). No menos interesantes son otros compuestos como  $K_4C_{60}$  o  $K_6C_{60}$  que, a pesar de no ser superconductores, poseen novedosas propiedades aislantes.

Además, de estos compuestos, existe la posibilidad de introducir moléculas pequeñas, átomos o iones de cualquier elemento de la tabla periódica dentro del espacio vacío en el interior de un fullereno, formándose así una nueva molécula que se conoce como complejo endoedrales.

Si el átomo que se introduce es un metal, entonces el complejo se llama metalofullereno endoedrales.

Los fullerenos endoedrales se obtienen de dos maneras distintas; ya sea agregando el elemento o un compuesto de éste en los electrodos de grafito como se muestra en el método Kratschmer-Huffman o bien bombardeando fullerenos con un haz de átomos, así por ejemplo, se han obtenido complejos de elementos lantánidos y actínidos como  $La@C_{74}$ ,  $La_2@C_{80}$ ,  $U_2@C_{60}$  o de iones, así como de moléculas pequeñas como  $He^+@C_{60}$  y  $N_2@C_{60}$  (la notación @ indica que la especie se encuentra dentro del fullereno).

Las aplicaciones de estos complejos se han propuesto en el área farmacéutica para producir endoedrales de átomos radiactivos por bombardeo con neutrones.

Por otro lado, también es posible enlazar químicamente átomos o radicales en el exterior de la estructura de los fullerenos, lo cual sirve para obtener lo que se denomina fullerenos exoedrales. Estos derivados se extraen mediante procedimientos que dependen de la especie que se desea agregar en el exterior de la estructura.

En los últimos años, ha habido un gran avance en el diseño y fabricación de alambres con diámetros nanométricos, en particular basados en semiconductores como arseniuro de galio (GaAs) u otros elementos como aluminio, zinc y cobalto.

Sin embargo, el descubrimiento de una macromolécula tubular formada por átomos de carbono puro ha revolucionado la tecnología en este campo.

### 3.4 NANOTUBOS DE CARBONO.

El carbono es un elemento extraordinario si tenemos en cuenta la diversidad de sustancias que compone; desde los diamantes más brillantes y hermosos hasta el hollín más sucio, y pasando por ser la base de toda la química orgánica y de la vida.

En 1991, el físico japonés Sumio Iijima, del laboratorio de investigaciones fundamentales NEC en Tsukuba, Japón, observó, usando un microscopio electrónico, la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de una descarga de arco usando grafito.

Investigaciones posteriores determinaron que estos tubos eran macromoléculas formadas por átomos de carbono puro de alrededor de un micrómetro de largo y de entre 1 y 100 nanómetros de diámetro<sup>[9]</sup>.

¿Cómo se forma un nanotubo? El grafito, que encontramos en la mina de los lápices por ejemplo, está formado por láminas que consisten de un arreglo hexagonal de átomos de carbono como el que se muestra en la figura.

Un nanotubo se forma enrollando una lámina de grafito alrededor de un eje y uniendo los bordes por medio de ligaduras químicas entre los átomos de carbono. Como se aprecia de la figura 3.7, hay infinitas maneras de enrollar la lámina y, como veremos más adelante, esto le da al nanotubo propiedades muy diferentes. En resumen, un nanotubo se puede caracterizar conociendo su diámetro y su helicidad, definida por el ángulo con el que se lo enrolló. Además de este tipo de nanotubos, llamados de pared simple, existen nanotubos formados por varios tubos concéntricos, los llamados de pared múltiple.

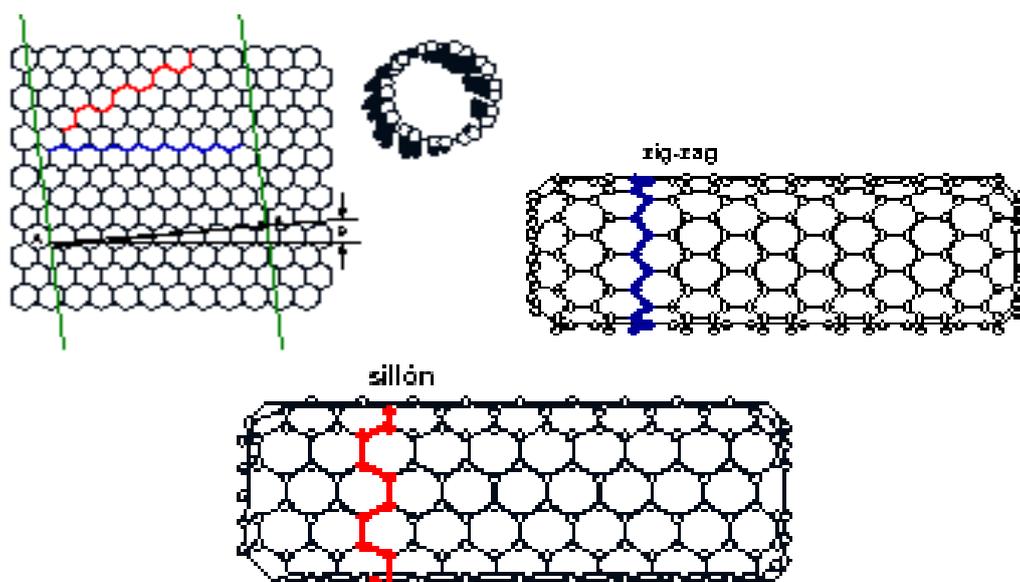


Figura 3.7:-Las líneas rojas y azules indican la dirección en la que se enrolla la lámina de grafito para obtener los diferentes nanotubos. Los átomos de carbono se encuentran en los vértices. Arriba a la derecha se muestra un corte transversal de un tubo helicoidal. El nanotubo zig-zag puede ser metálico o semiconductor, según su diámetro. En cambio el tipo sillón es siempre metálico.

(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

### 3.4.1 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBON.

Las técnicas fundamentales de producción de nanotubos de carbono, tanto de mono capa como de multicapa, pueden ser reducidas a las siguientes: descarga de arco, ablación láser y pirólisis. Adicionalmente, puede ser necesaria la purificación de los nanotubos obtenidos.

En 1992 Thomas Ebbeser y Pullickel M. Ajayan, del laboratorio de investigación fundamental de NEC, publicaron el primer método de fabricación de cantidades macroscópicas de nanotubos. Consiste en conectar dos barras de grafito a una fuente de alimentación, separar unos milímetros y accionar un interruptor. Basta que salte entre las barras una chispa de 100 A de intensidad para que el carbono se evapore en un plasma caliente. Parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanotubos.

En 1997 este método resultó optimizado por la utilización de un arco eléctrico para vaporizar un electrodo metálico impregnado en carbón. Los nanotubos obtenidos por este método tienden a ser cortos (50  $\mu$ ) y depositarse en formas y tamaños aleatorios.

El segundo método utiliza pulsos de láser para vaporizar dianas de grafito que han sido tratadas con un metal como níquel, cobalto o hierro, que se comporta como catalizador. Los nanotubos así obtenidos son de pared única y una amplia gama de diámetros (que se pueden controlar variando la temperatura de reacción).

El tercer método, la deposición químico catalítica en fase vapor (CCVD), introducida por Morinubo Endo, de la Universidad de Shinshu en Nagano, consiste en la descomposición químico-catalítica de un hidrocarburo. Esta técnica agrupa procedimientos que utilizan un elemento metálico calentado para romper la estructura del hidrocarburo utilizado (tal como metano, etileno, acetileno, etc.) directamente en carbono e hidrógeno. El gas hidrógeno se libera a medida que el carbón se extrae como nanofibra. La ventaja del método CCVD es que es una técnica a baja temperatura (aprox. 720 °C) y resulta económicamente conveniente para la producción de nanotubos. De hecho, es el método más utilizado por las empresas que comercializan nanotubos. El precio varía, dependiendo de la pureza, longitud y diámetro y estructura del nanotubo.

Algunas empresas proporcionan la conductividad térmica e imágenes por microscopía electrónica de barrido o de transmisión de sus productos, junto a espectros Raman, EDS, XRD, MSDS, TPO.

Para la obtención de nanotubos monocapa a veces es necesario la utilización como catalizador (5% en peso) de sales de Co(II), Fe(II) y Fe(III) o combinaciones bimetalicas en un soporte de CaCO<sub>3</sub>, y el proceso se puede realizar sobre una navicilla de cuarzo de 12 a 18 mm de diámetro que se inserta en un tubo de cuarzo en atmósfera de nitrógeno inerte y se calienta en un área del horno de aproximadamente 200 mm. El carbonato cálcico impide la formación de carbono amorfo durante la formación de los nanotubos y al tiempo, se descompone, por la temperatura de la reacción, en CaO (soluble en ácidos diluidos) y CO<sub>2</sub>. La atmósfera de CO<sub>2</sub> lejos de ser contaminante facilita el aumento del tamaño de los nanotubos.

Los nanotubos de carbono pueden ser sintetizados fácilmente por descomposición catalítica del acetileno a 750 °C con un catalizador de Fe(III), Co(II) soportado por CaCO<sub>3</sub>. Se puede utilizar un horno rotatorio o, en nuestro caso, un horno tubular horizontal.

Después, es preciso recurrir a la purificación del producto separando y eliminando las partículas de catalizador, el material de soporte y el carbono amorfo. Por este particular método de CCVD se están produciendo a gran escala nanotubos de carbono (100 g/día de nanotubos de carbono de alto grado de pureza).

Existe suficiente experiencia sobre purificación de los nanotubos obtenidos utilizando diferentes procesos químicos o procedimientos multietapas. Cuando se utiliza  $\text{CaCO}_3$  como soporte, el catalizador se puede eliminar por sonicación en 30% de ácido nítrico durante 30 minutos, filtrado, lavado con agua desionizada y secado a  $150^\circ\text{C}$  toda la noche.

La mayor parte de la fabricación de nanotubos de carbono está dirigida a la fabricación de materiales compuestos. Se han mostrado como fibras de materiales compuestos de hasta 100 m de longitud que pueden ser producidas a partir de nanotubos de carbono. Se están produciendo una gran variedad de materiales compuestos monocapa y multicapa en combinación con diferentes polímeros orgánicos o compuestos inorgánicos como alumina, sílice o titanio.

Para la preparación de fibras macroscópicas se puede utilizar varios procedimientos. Uno de ellos consiste en someter a los nanotubos sintetizados a ultrasonicación en medio sulfato de laurilo (sulfato sódico) como se aprecia en la figura 3.8, cuya concentración asegura la homogeneidad de la solución; después, la mezcla se inyecta con una jeringa en una solución de alcohol polivinílico (contenida en un recipiente en rotación) cuya viscosidad previene la dispersión de los nanotubos y provoca su agregación hasta el diámetro deseado. Otro, es el procedimiento de Gommans: se recubre una fibra de grafito de plata metálica y se fija a un cable metálico susceptible de actuar como cátodo; después se sumerge, junto con electrodo de platino, en una mezcla formada por nanotubos purificados dispersados en dimetilformamida DMF; luego se aplica una tensión entre los electrodos (1-2 V) y una nube cilíndrica de nanotubos viene a aglutinarse en torno al extremo inferior de la fibra de grafito; y, finalmente, la fibra (de hasta 5 cm de longitud) es extraída, lenta y delicadamente, con la ayuda de un motor.

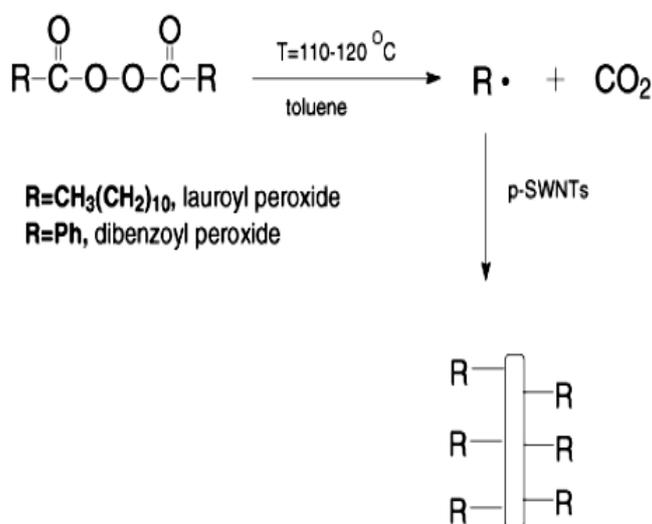


Figura 3.8:-Preparación de fibras microscópicas y funcionalización con radicales carbonados.  
(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

Por este segundo procedimiento también es posible recubrir los nanotubos con capas de material inorgánico o realizar ensamblaje de fibras macroscópicas. Asimismo, se puede llegar a conseguir la funcionalización covalente de los nanotubos de carbono con cadenas laterales de radicales carbonados, dado que los nanotubos de carbono, debido a su curvatura, presentan una reactividad química ligeramente superior a la del grafito. Su síntesis se puede alcanzar a gran escala de acuerdo con el esquema que aparece en la parte derecha de la figura anterior. Los radicales carbonados son especies enormemente reactivas y se pueden generar fotoquímicamente, térmicamente o por reacciones redox.

### 3.4.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS NANOTUBOS DE CARBON.

Los nanotubos de carbono constituyen una clase de materiales fascinante, cuyo carácter innovador reside en la posesión de un conjunto de propiedades únicas que les confieren ventajas respecto a cualquier material: son muy duros y a la vez muy flexibles, pueden estirarse sin romperse, tienen una elevada resistencia térmica, presentan propiedades eléctricas especiales y se prestan excepcionalmente al autoensamblaje. Con nanotubos se han preparado: nano-actuadores, nano-hilos, nuevos materiales compuestos (composites), dispositivos electrónicos, sensores químicos y puntas de microscopios de fuerza atómica (AFM), biosensores, músculos artificiales y chips de nanocomputadoras.

Más interesante que estas relaciones separadas de propiedades y aplicaciones son las correspondencias que, entre algunas de ellas, pueden ser establecidas. Así, los nanotubos:

**(a) Exhiben una elevada relación longitud/diámetro que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes.**

La resistencia del nanotubo con vacantes crece exponencialmente con su longitud mientras que en un conductor normal (un hilo de cobre, por ejemplo) la resistencia crece linealmente con la longitud. Los defectos han sido introducidos externamente bombardeando con iones de argón; estos iones al chocar con el nanotubo a una velocidad de decenas de miles de metros por segundo arrancan átomos de carbono del nanotubo, dejando vacantes en su estructura. La resistencia eléctrica en el nanotubo es extremadamente sensible a la cantidad de defectos. Este hallazgo podría permitir modificar a voluntad la resistencia en un nanotubo mediante la inclusión controlada de defectos, de manera análoga a como se hace actualmente en los materiales semiconductores. Cuando un electrón rebota contra un defecto interfiere destructivamente, y a una reducción en el flujo de electrones se corresponde un aumento en la resistencia. Este proceso de interferencia destructiva es mucho más acusado cuanto más estrecho es el canal por el que discurren los electrones y cuantos más defectos tiene el sistema.

**(b) Poseen una gran resistencia mecánica y una gran flexibilidad que permiten su aplicación ventajosa como reforzante.**

Los nanotubos de carbono son las fibras más fuertes que se conocen. Un solo nanotubo perfecto es de 10 a 100 veces más fuerte que el acero por unidad de peso. Se ha comprobado que tienen mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las

fibras de carbono (de las que se sabe que resiste condiciones extremas de temperatura y desgaste por rozamiento y que ya se usan en los frenos de los automóviles).

De ahí que en la actualidad se estén fabricando materiales compuestos (composites), matriz polimérica o cerámica-nanotubo aprovechando sus propiedades reforzantes.

Además, ningún otro material es capaz, como los nanotubos, de combinar alta resistencia a la tracción, baja densidad y muy alta elasticidad. Hoy ya se están usando para fabricar algunos nanocementos y pinturas que resisten el desgaste y está prevista su utilización en recubrimientos antiestáticos en las alas de los aviones. Esta última aplicación es de gran interés, pues cuando se acumula energía electroestática en las alas de las aeronaves se puede producir una chispa y el carbono lo que hace es transportar las cargas de tal manera que este efecto de chispa sea despreciable.

**(c) Poseen una alta porosidad que les faculta tanto para almacenar gases e hidrógeno o catalizadores de platino (todos ellos útiles en pilas de combustible) como para encapsular metales en su interior (y así ser convertidos en nanocables eléctricos o magnéticos).**

Sin embargo, tanto unas como otras aplicaciones dependen de la estructura del tubo. Es decir, de cómo se ha hecho el plegamiento de la lámina de grafito; dependiendo de este plegado, y del diámetro del tubo, éste se comporta como metálico o conductor, aislante o semiconductor. Esta propiedad indujo a pensar en la posibilidad utilizar en el futuro nanotubos como componentes básicos de los transistores. Debido a las dimensiones nanométricas de los nanotubos de carbono, se podrían introducir un número enorme de transistores en un microprocesador.

Pero antes de llegar al proceso de integración se precisa, por una parte, que las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono sean entendidas con detalle; y por otra, que se ponga a punto procesos en los que se pueda controlar la helicidad del tubo.

Electrónicamente, se ha comprobado que los nanotubos se comportan como hilos cuánticos ideales monodimensionales. La posibilidad de utilizar nanoestructuras carbonosas adicionalmente al silicio, ha despertado considerable interés. Las últimas investigaciones se han dirigido a la posibilidad de conectar nanotubos de carbono de diferente diámetro y helicidad en heterouniones de nanotubos de carbono como ejemplo de dispositivos electrónicos, moleculares o interruptores basados en nanotubos de carbono. Por ello se fabrican composites nanotubo-matriz de polímeros conjugados conductores para la mejora o introducción de propiedades opto-electrónicas.

Estas propiedades, en principio, se pueden variar cambiando el diámetro y el número de tubos concéntricos. Por consiguiente también cambian las propiedades químicas y térmicas.

En la misma dirección se trabaja en el crecimiento de nanotubos de carbono en puntos predefinidos en un chip de silicio, lo que constituye un paso muy importante hacia una producción de nanocircuitos integrados compuestos sólo por nanotubos.

**(d) Muestran una alta capacidad como emisores de electrones lo que permite su aplicación en pantallas de visualización y como fuente de microscopios electrónicos.**

El interés de los nanotubos de carbono radica en que son capaces de emitir electrones a 0.11 eV (electrovolts) de energía mientras que los mejores emisores de electrones utilizados en la actualidad emiten en un rango entre 0.6 y 0.3 eV.

Además del estrecho rango de emisión de energía, los nanotubos de carbono presentan otras ventajas respecto a los cristales líquidos utilizados en las pantallas planas: amplio ángulo de visión, capacidad de trabajar en condiciones extremas de temperatura y brillo suficiente para poder ver las imágenes a la luz del sol. Es decir se pueden construir pantallas de visualización de alta resolución ultrafinas en las cuales cada nanotubo entrega los fotones de la luz. Otra de sus aplicaciones como emisores de electrones es su utilización en la fabricación de fuentes de electrones para microscopios electrónicos.

**(e) Presentan una gran susceptibilidad para el trabajo a escala molecular, átomo a átomo.**

Es decir, son materiales de base para la síntesis de nanoestructuras vía autoensamblado. Lo que realmente se precisa para aplicaciones a escala macroscópica es la caracterización del proceso de autoensamblaje molecular. Que seamos capaces de hacer dispositivos con millones de nanotubos. Esto es lo que no se sabe hacer por el momento. Pero este es un problema físico, de ingeniería de autoensamblaje, que seguramente se solucionará pronto.

Los nanotubos pueden ser eléctricamente metálicos (conductores) o comportarse como semiconductores según su helicidad. Esta importante propiedad permitiría fabricar, por ejemplo, un nanodiodo ‘rectificador’, uniendo una parte metálica con una semiconductor. También, debido al carácter semiconductor, quizá se pueda pensar en transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) para ser usados como nanocomponentes en circuitos moleculares. Otra propiedad muy importante proviene de la mecánica cuántica. Como el diámetro de estos nanotubos es muy pequeño los niveles de energía son discretos, como en un átomo, y el transporte eléctrico (o corriente) está cuantizado.

Los nanotubos de carbono pueden ser usados como ‘alambres cuánticos’ y pueden transportar densidades muy altas de corriente, varios órdenes de magnitud mayor que la transportada por los conocidos alambres de cobre.

Además de las peculiares propiedades de transporte eléctrico, los nanotubos presentan características mecánicas únicas: son los materiales más resistentes y flexibles que se conocen. Y en cuanto a sus propiedades químicas, son inertes y se pueden dopar con diferentes impurezas e inclusive rellenar con cierto tipo de átomos, pudiéndose usar, hipotéticamente, como ‘nanocápsulas’. Una de las cosas más interesantes de la nanotecnología es que hay una gran interrelación entre diferentes disciplinas científicas, como la física, la química, la matemática y hasta la biología. Y es a partir de la sinergia entre los investigadores de estas diversas ramas de la ciencia que puede producirse una verdadera revolución del conocimiento y de la tecnología.

De acuerdo a las propiedades antes mencionadas nos dedicaremos a cubrir el hecho que podemos utilizar a los nanotubos de carbono como recipientes de almacenamiento de otro gas, para este caso en particular, haremos énfasis al proceso de poder almacenar hidrogeno dentro de un tubo de carbono para futura aplicación en una celda de combustible.

### 3.5 FORMACIÓN Y ESTRUCTURAS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO CAPACES DE ALMACENAR HIDRÓGENO.

Para visualizar un nanotubo simple de carbono podemos comenzar por imaginarnos una lámina de grafito larga, plana y estrecha. En esta lámina los átomos de carbono se disponen en los vértices de una estructura en forma de panal de abeja. Si esta lámina se pliega para formar un cilindro se obtiene un nanotubo de carbono. Hay diferentes tipos de nanotubos: los SWNT (Single-Walled Carbon Nanotubes), monocapa o de pared única y los MWNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes), policapa o de pared múltiple como se aprecian en la figura 3.9. Sus ordenes de magnitud son varias micras (una micra son 100 nanometros) en longitud y unos pocos nanometros en diámetro (entre 1.2 y 1.4 nm para los SWNT y 10 nm para los MWNT). Se trata, por tanto, de una configuración con una relación longitud/diámetro muy alta, hasta ahora sin precedentes.

La figura 3.10 muestra los diferentes tipos de geometrías que podemos obtener en los nanotubos y cada una de ellas presenta diferentes propiedades mecánicas.

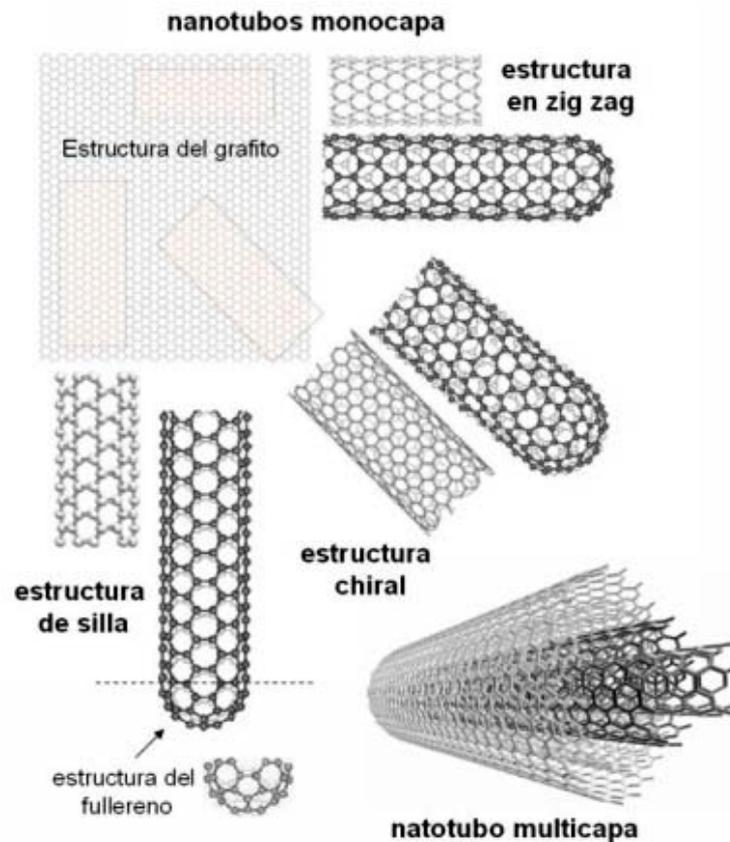


Figura 3.9:-Tipos de nanotubos de carbono.

(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

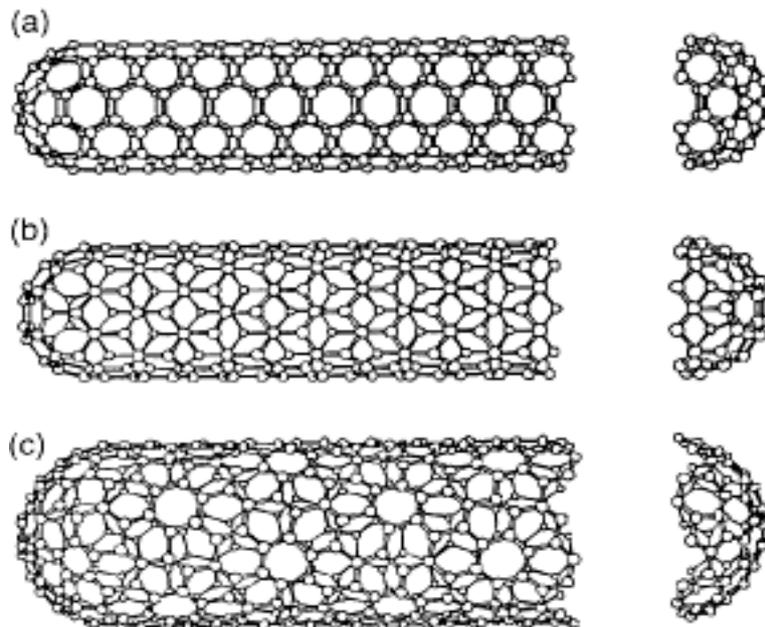


Figura 3.10:-Geometrías de los Nanotubos de Carbono.( a):-De silla, (b):-Chiral, (c):- Zigzag  
(Fuente: Alejandro Fainstein y Karen Hallberg Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica)

Lo que veremos son conjuntos de nanotubos (sea concéntricos o empaquetados) formando una estructura periódica como se aprecia en la figura 3.11. Para tener una idea de sus dimensiones es preciso considerar que 100 nanotubos juntos tienen el espesor de un cabello humano. El gran impacto de los materiales nanoestructurados es debido a que su gran superficie mejora sus propiedades y abre caminos a una amplia diversidad de nuevas aplicaciones. Por eso, han atraído y están atrayendo un considerable interés como constituyentes de nuevos dispositivos nanoscópicos. Para convertir los nanotubos en materiales útiles es necesario eliminar sus defectos y los subproductos producidos durante su síntesis (carbono amorfo, grafito, fullerenos y nanopartículas metálicas que actúan como catalizadores, principalmente). También es necesario controlar, a lo largo de su síntesis, la longitud, diámetro y número de tubos concéntricos.

Cuando se enrolla una capa de grafito en un nanotubo, no solo se produce una alineación de los átomos de carbono alrededor de la circunferencia del tubo, también a nivel mecano-cuántico las funciones de onda de los electrones deben ajustarse. Este ajuste restringe las clases de función de onda que puedan tener los electrones, lo que a su vez afecta el movimiento de éstos. Dependiendo de la forma exacta en la que se enrolla, el nanotubo resulta ser un semiconductor o un metal.

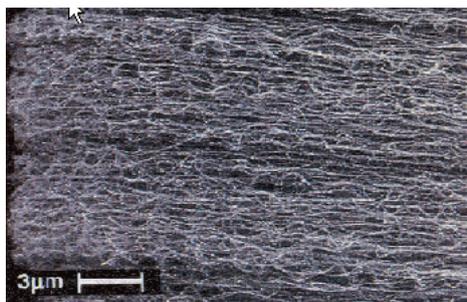


Figura 3.11:-Visualización de fibras nanoscópicas en el hollín.  
(Fuente: Q. Wang y J. K. Jonson, 1999 "Molecular simulation in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slip pore")

La figura 3.12 muestra las diferentes formas enrolladas de nanotubos de carbono tanto de pared o capa única como nanotubos policapa o de pared múltiple.



Figura 3.12:-Formas enrolladas de nanotubos de carbono de pared única o múltiple.  
(Fuente: Q. Wang y J. K. Jonson, 1999 “Molecular simulation in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slip pore”)

### 3.6 ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN FORMA DE NANOTUBOS DE CARBONO.

La puesta en marcha de un sistema energético basado por completo en el hidrógeno ha resultado obstaculizada por la dificultad de almacenar este combustible, especialmente en forma de depósito. Los sistemas de almacenamiento de energía convencional se basan en la utilización de baterías, ultracondensadores, volantes de inercia, sistemas de almacenamiento de energía térmica (estratificación, cambios de fase), depósitos avanzados de gas natural licuado (GNL) y gas natural comprimido (GNC) y mejora de almacenamiento subterráneo (gas natural) y sistemas de almacenamiento termoquímicos.

Una alternativa a los sistemas convencionales de almacenamiento de hidrógeno es la utilización de materiales carbonosos (nanotubos) como se aprecia en la figura 3.13 donde se encuentran átomos de hidrógeno dentro de un nanotubo de carbono. Se trata de una nueva forma de almacenamiento, capaz de acumular grandes cantidades de hidrógeno en fase gaseosa y que se muestra prometedora en la preparación de electrodos negativos para baterías alcalinas recargables cuando se incorporan metales. Se están utilizando varias vías para formar carbono como parte de estructuras cilíndricas microscópicas conocidas como nanotubos y nanofibras, parientes moleculares de los buckminsterfullerenos o fullerenos o futboles, mencionados anteriormente.

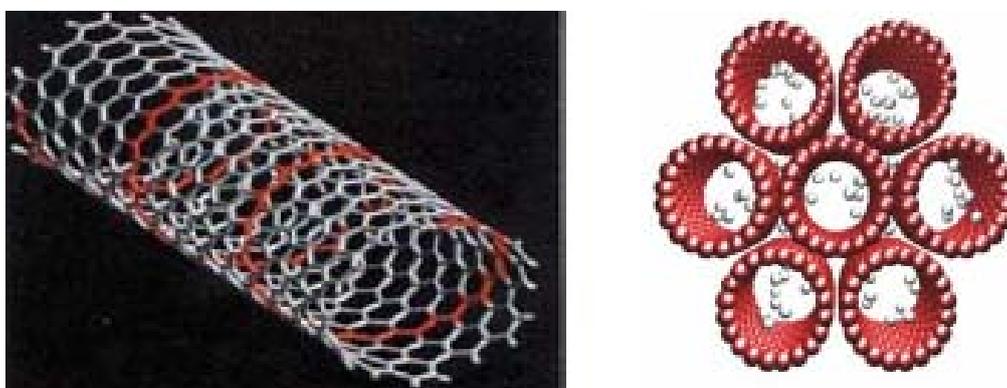


Figura 3.13:-Átomos de hidrógeno dentro de un nanotubo de carbón.  
(Fuente: Q. Wang y J. K. Jonson, 1999 “Molecular simulation in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slip pore”)

En la figura 3.14 se muestra un modelo de cómo el hidrógeno es almacenado en los nanotubos como una esponja, es liberado hacia la celda de combustible por calentamiento de los nanotubos. Se precisa investigar más sobre el control del tamaño del tubo, y cómo afecta la temperatura y la presión en el proceso de adsorción y desorción del hidrógeno.

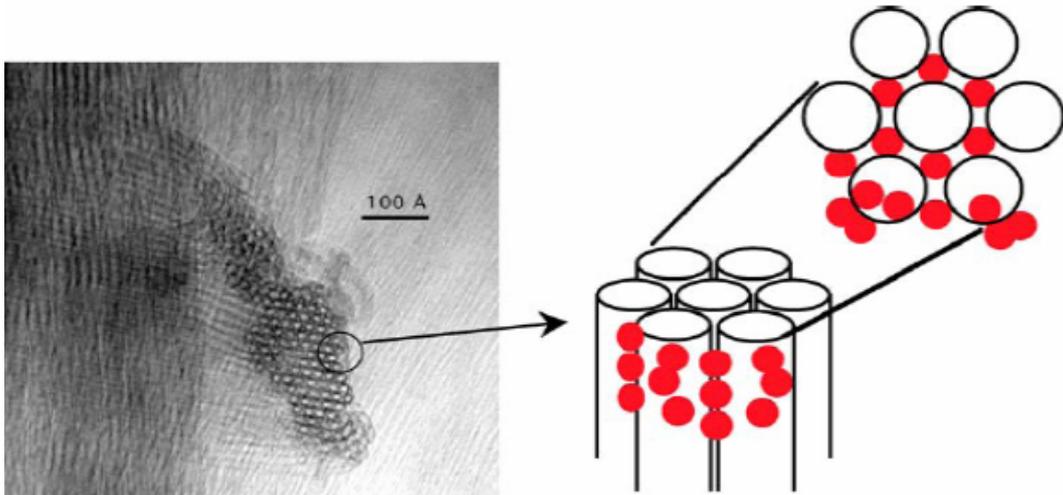


Figura 3.14:-Modelo de absorción del hidrógeno en nanotubos de carbono.  
(Fuente: Q. Wang y J. K. Jonson, 1999 "Molecular simulation in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slip pore")

La absorción de los átomos de hidrógeno dentro de los nanotubos de carbono permitiría obtener un nuevo material que junto con la tecnología de celda de combustible, ayudaría en el almacenamiento eficiente del hidrogeno para después ser utilizado, como se aprecia en la figura 3.15.

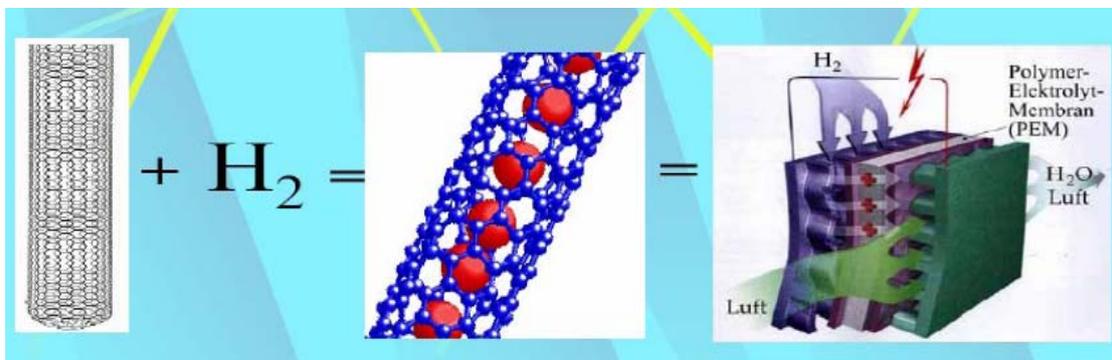


Figura 3.15:-Simulación de la interacción de nanotubos y gas hidrógeno y su liberación en las pilas de combustible.  
(Fuente: Inovation Forescast of Fuel Cells. Georgia Tech Technology Policy and Assessment Center, 1998)

En el caso particular de utilizar como sistema de almacenamiento los nanotubos de carbono, el primer punto es conseguir una relación de peso del hidrógeno a peso del carbono que lo contiene (o al peso del tanque que lo contiene) superior a 0.065 (6.5% en peso).El segundo punto es conseguir una densidad volumétrica del hidrógeno superior a  $62 \text{ kg/m}^3$ .

La absorción física en nanotubos de carbono o en otros materiales con base en el carbón se han venido investigando vigorosamente desde la década de los 90's porque

estos materiales presentan características de densidad baja y un área de contacto alta, la cual puede ser utilizada para el almacenamiento de hidrogeno o algún otro gas.

Los nanotubos de pared única (SWNTs) son especialmente atractivos para aplicaciones de almacenaje, porque ambas caras, la externa y la interna, pueden ser accesibles para esta aplicación, la capacidad de almacenamiento estimada que muestra este tipo de nanotubo es alta, entre 5 y 10% de la masa total de la muestra, se han reportado también que a la temperatura ambiente y a una presión de 11.35 MPa la capacidad de almacenamiento del hidrogeno es del 11.26% del total de su masa para nanotubos de carbón, 67.55% del total de su masa para nanofibras de carbón y 4.52% del total de su masa para el grafito.

El calor de absorción de 6.3 kJ/mol en nanotubos de carbón (SWNTs) se desarrolla bien con 4 kJ/mol para H<sub>2</sub> en grafito, indicando que las interacciones de Van Der Whals disponibles para esta adsorción son bastante exactas.

La dinámica molecular clásica y métodos de minimización de energía que usan estas interacciones de Van Der Whals ofrecen adsorción de H<sub>2</sub> y capacidad de almacenaje con un igual índice de adsorción.

## CAPÍTULO IV:-PROPUESTA DE CONSTRUCCIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).

Este capítulo aborda el estudio de una tecnología cuyas bases teóricas fueron establecidas hace más de un siglo, las celdas de combustible. Se discuten los aspectos teóricos relevantes en el diseño de las diferentes variantes de las celdas. Actualmente existen varios tipos de celdas de combustible, como se menciona en el capítulo I, a continuación se hará la propuesta de construcción de una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC) porque presenta un 25% más de eficiencia en comparación con los otros tipos de celdas de combustibles y actualmente están siendo utilizadas en mayor demanda en sistemas de cogeneración de energía.

### 4.1 ASPECTOS TEÓRICOS.

La salida de trabajo eléctrico ( $W_{elec}$ ) de una celda de combustible se puede establecer a partir de un análisis termodinámico de un sistema cerrado o de un sistema abierto, las variables para cualquiera de los dos casos son iguales para este sistema. Considere la celda que se ve en la figura 4.1.

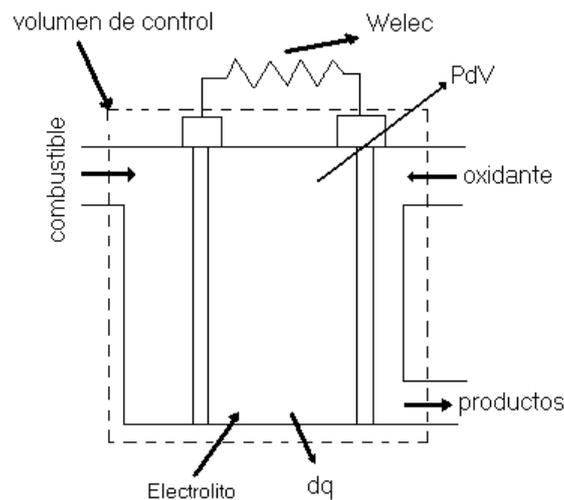


Figura 4.1:-Sistema Celda de Combustible.

(Fuente: Fuel Cell Handbook, 5ª Ed)

Supondremos que la transferencia de calor hacia o desde la celda es el resultado de un proceso isotérmico. Además del trabajo eléctrico, podría haber también trabajo de expansión en la cantidad  $PdV$ , ya que el sistema se mantiene a presión constante. El balance de energía para el volumen de control que rodea a la celda de combustible indica que:

$$dq + dW_{elec} + (-pdV) = du \quad (4.1)$$

O bien

$$dW_{elec} = du + pdV - dq = dh - dq \quad (4.2)$$

Donde

$dq$  : Transferencia de calor.

$du$  : Energía interna

$dh$  : Entalpía ( $dh=du+PdV$ )

Además, para una masa unitaria que pase a través del volumen de control  $dq = Tds$  (donde  $T$  es la temperatura y  $ds$  es la Entropía), sustituyendo  $dq$  en el balance de energía por esta última expresión, se encuentra que:

$$dW_{elec} = dh - Tds \quad (4.3)$$

En condiciones isotérmicas,  $dg = dh - Tds$  ( $dg$ : Función de Gibbs). Por tanto,

$$dW_{elec} = dg \quad (4.4)$$

Así, la producción de trabajo eléctrico de una celda en condiciones isotérmicas e internamente reversible se mide por el cambio de la función de Gibbs.

La eficiencia de conversión ideal o efectiva de una celda de combustible se puede definir mediante:

$$\eta_1 = \frac{dg}{dh} = 1 - \frac{Tds}{dh} \quad (4.5)$$

Donde  $dg$  es la producción máxima de trabajo útil, y la energía que entra es la entalpía de reacción  $dh$  liberada por la reacción química, ambas cantidades normalmente tienen valores negativos.

Para un sistema de reactivo de gases ideales el valor para  $dh$  es:

$$\sum_{\text{productos}} v_i (\Delta h_f^{\circ})_{,298+ h_T - h_{298}i} - \sum_{\text{reactantes}} v_i (\Delta h_f^{\circ})_{,298+ h_T - h_{298}i} \quad (4.6)$$

Y el valor para  $ds$  es:

$$\sum_{\text{productos}} v_i (\Delta S_i^{\circ})_{,T - R \ln p_i} - \sum_{\text{reactantes}} v_i (\Delta S_i^{\circ})_{,T - R \ln p_i} \quad (4.7)$$

Donde el subíndice " $T$ " representa en este caso la misma temperatura para reactivos y productos, ya que el proceso es isotérmico,  $\Delta h_f^{\circ}$  corresponde a la entalpía de formación, y " $v_i$ " corresponde al coeficiente estequiométrico de la reacción total,  $\Delta S_i^{\circ}$  corresponde a la entropía absoluta. Para las reacciones que ocurren a la

temperatura de referencia estándar de 298 Kelvin, la ecuación para la entalpía de reacción se reduce a:

$$dh = \sum_i (v_i \Delta h_{f,i})_{\text{productos}} - \sum_i (v_i \Delta h_{f,i})_{\text{reactantes}} \quad (4.8)$$

Donde el índice "i" de la sumatoria, corresponde a los diferentes productos y reactantes de la reacción total. Una ecuación similar es válida para la función de Gibbs:

$$dg = \sum_i (v_i \Delta g_{f,i})_{\text{productos}} - \sum_i (v_i \Delta g_{f,i})_{\text{reactantes}} \quad (4.9)$$

Además de la eficiencia ideal de una celda de combustible, otra cantidad importante es el voltaje ideal en circuito abierto que genera la celda.

El trabajo eléctrico es el producto de la cantidad de carga ( $Q_e$ ) que pasa por la celda por mol de combustible, y el potencial electrostático ideal  $V_i$  que desarrolla la celda de combustible.

Cuando se conecta una carga a los dos polos o terminales se produce una corriente que puede calcularse mediante la ley de *Ohm*. Los voltajes teóricos que producen las reacciones de estas celdas normalmente se hallan entre 1.0 y 1.3 *volts* (de corriente directa, CD) con 1 a 2 kW por metro cuadrado de electrodo.

Por tanto, tenemos que:

$$W_{elec} = -Q_e \cdot V_i \quad (4.10)$$

El signo negativo indica que el trabajo eléctrico lo hace el sistema sobre los alrededores.

La cantidad de carga  $Q_e$  es igual al número de moles de electrones ( $N_e$ ) producidos por la reacción de la celda de combustible, por mol de combustible, multiplicado por el número de coulombs por mol de electrones, F (F: constante de Faraday).

El valor de la constante de Faraday es:

$$F = \frac{6,023 \times 10^{23} \text{ electrones}}{\text{gmol}(\text{electrones})} \cdot \frac{1,602 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}}{\text{electrón}} = 96.487 \left[ \frac{\text{Coulomb}}{\text{gmol}(\text{electrones})} \right]$$

Si este valor se multiplica por la identidad,  $1 \text{ Joule} = 1 \text{ Volt} \cdot 1 \text{ Coulomb}$ , entonces F es igual a:

$$F = 96.487 \left[ \frac{\text{kJoule}}{\text{Volt} \cdot \text{Kgmol}(\text{electrones})} \right]$$

Por tanto

$$Q_e = N_e \cdot F \quad (4.11)$$

Donde queda:

$$W_{elec} = -N_e \cdot F \cdot V_i = dg \quad (4.12)$$

O bien

$$V_i = \frac{-dg}{N_e \cdot F} \quad (4.13)$$

La cantidad  $dg$  es negativa en las reacciones de las celdas de combustible, por lo que el voltaje ideal  $V_i$  tiene un valor positivo.

Así, la ecuación (4.13) se convierte en:

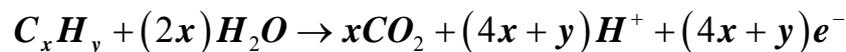
$$V_i = \frac{-dg}{N_e \cdot 96487} \quad (4.14)$$

Donde  $dg$  se expresa en kilojoules por kilogramos-mol y  $V_i$  se expresa en Volt.

El valor de  $N_e$  se puede determinar si se conocen las reacciones que ocurren en cada uno de los electrodos.

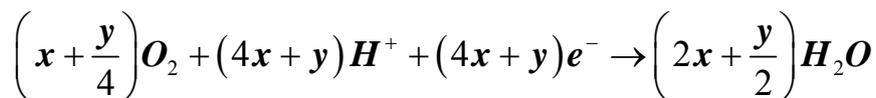
El número de moles de electrones  $N_e$  que se producen durante la reacción de la celda de combustible por mol de combustible se puede determinar como sigue. En las celdas de combustible que funcionan con cualquier hidrocarburo  $C_xH_y$  y oxígeno  $O_2$ , se deben considerar las semirreacciones. En el ánodo los reactivos son  $C_xH_y$  y el agua del electrolito, y los productos son dióxido de carbono gaseosos, iones hidrógeno y electrones.

Ánodo:

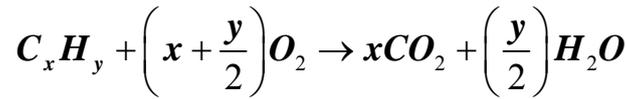


En el cátodo, los electrones y los iones hidrógeno reaccionan con el oxígeno que se introduce en la celda para formar agua.

Cátodo:



La reacción química total se puede escribir como:



Esto es simplemente la suma de las reacciones en el ánodo y en el cátodo. En cualquier hidrocarburo que no contenga oxígeno en su fórmula, el número de electrones  $N_e$  liberados por moléculas de combustible  $C_xH_y$  es:

$$N_e = (4x + y) \quad (4.15)$$

Una consideración importante en el análisis de cualquier celda de combustible es el efecto de la temperatura en su funcionamiento. En primer lugar, la eficiencia ideal se puede ver afectada por la temperatura como muestra la figura 4.3. Esto depende de la variación de  $dh$  y  $dg$  con la temperatura. Estas propiedades son muy sensibles a la temperatura en la celda de hidrógeno y oxígeno. En segundo lugar, la influencia de la temperatura en la velocidad de la reacción también es importante. Las celdas que emplean carbono o hidrocarburos como combustible a menudo tienen que operarse a temperaturas elevadas a fin de obtener velocidades suficientemente grandes.

Por último, es necesario considerar los factores que influyen en el funcionamiento de las celdas de combustible reales. En la operación real, existen varios efectos irreversibles dentro de la celda de combustible que reducen grandemente su voltaje terminal. Al hablar de las pérdidas dentro de una celda generalmente se dice que hay sobrevoltajes o efectos de polarización. Por lo general, se agrupan en tres clases: resistencia o polarización óhmica, activación o polarización química y polarización de concentración. La magnitud de cada uno de estos efectos es función de la densidad de corriente. El primero de éstos lo causa la resistencia interna de la celda, e incluye pérdidas en el electrolito, así como en los electrodos. La activación de polarización surge de los cambios químicos que ocurren en la superficie de los electrodos así como de los efectos de adsorción y desorción sobre la superficie. La concentración de polarización es causada por los gradientes de concentración que se establecen en el electrolito y en las corrientes de gas en la vecindad de los electrodos.

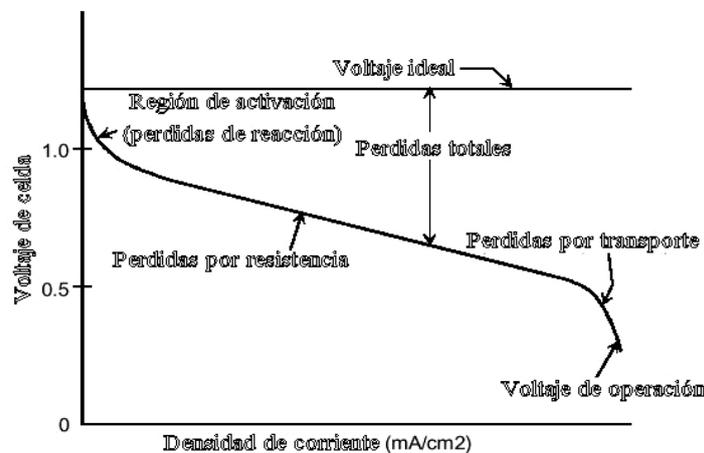


Figura 4.2: -Gráfica densidad de corriente- voltaje.

(Fuente: Fuel Cell Handbook, 5ª Ed)

La potencia P proporcionada por una celda de combustible se define como:

$$P = I \cdot \varepsilon_e - I^2 \cdot R_s + \left( \frac{2 \cdot I \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \right) \cdot \ln f \quad (4.16)$$

Donde el primer término de la derecha sería la potencia producida por la celda si la celda retuviese su fem de equilibrio al producir corriente. El segundo término es la potencia generada normalmente en forma de calor por la resistencia del electrolito. El tercer término es el descenso de la diferencial de potencial en los electrodos debido a la producción de corriente.

Como la temperatura es una variable termodinámica de real importancia para el estudio de las celdas, se presentan a continuación dos gráficas importantes.

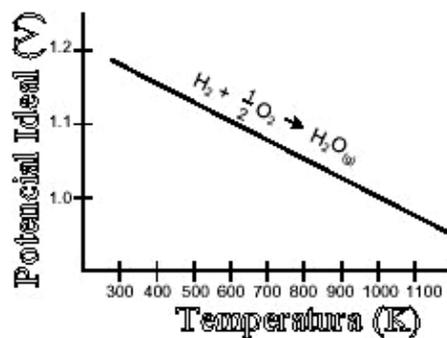


Figura 4.3:-Gráfica potencial ideal contra temperatura.

(Fuente: Fuel Cell Handbook, 5ª Ed)

La figura 4.3 muestra como el potencial ideal va disminuyendo al aumentar la temperatura, en la figura 4.4 indica el voltaje de los diferentes tipos de celdas de combustibles y la comparación con una celda irreversible, se hace notar en que rangos de temperaturas podemos encontrar el voltaje que presenta cada diferente tipo de celda de combustible.

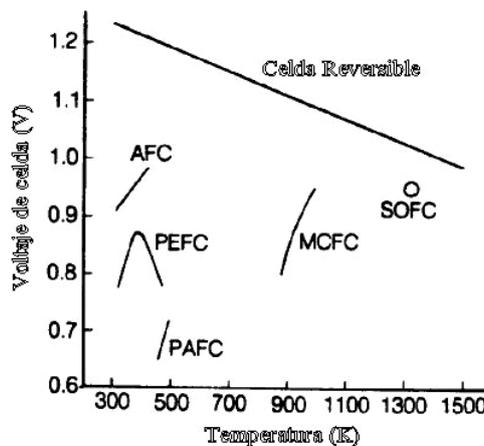


Figura 4.4:-Gráfica dependencia del voltaje inicial de operación contra la temperatura.

(Fuente: Fuel Cell Handbook, 5ª Ed)

## 4.2 ANÁLISIS DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).

Lo primero que debemos hacer para entender la operación de una celda de combustible de ácido fosfórico, es definir su desempeño ideal. La eficiencia se define como la relación entre la energía útil y la energía que se podría entregar, así:

$$\varepsilon_{id} = \frac{\text{Energía Útil}}{\Delta H}$$

En las celdas de combustible el proceso para la generación de energía es de tipo electroquímico. El máximo trabajo que se puede obtener de una celda de combustible que opera a temperatura y presión constante, viene dado por el cambio de energía libre de Gibbs. A partir del balance de energía sistema -celda de combustible-, se puede llegar a la conclusión de que el máximo trabajo entregado por la celda ( $W_{elec}$ ) es igual al cambio de energía libre de Gibbs de la reacción; esto es:

$$W_{elec} = \Delta G = -nFE$$

La eficiencia ideal (eficiencia termodinámica) de celda, bajo condiciones reversibles se puede definir entonces como:

$$\varepsilon_t = \frac{W_{elec}}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

El término  $T\Delta S$  corresponde al calor intercambiado con el ambiente. Las pérdidas por sobrepotencial de electrodo y la resistencia del electrolito, se pueden estimar convenientemente con la eficiencia electroquímica ( $\varepsilon_{elec}$ ).

$$\varepsilon_{elec} = \frac{E_{cel}}{E} = 1 - \frac{\eta_a + \eta_c + \eta_r}{E}$$

Este parámetro además se puede usar para comparar celdas que funcionan con idénticos combustibles (y por tanto, en las que se llevan a cabo las mismas reacciones electroquímicas), pero que difieren en sus partes y diseño.

En este orden de ideas, La eficiencia de la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC) está definida por la siguiente ecuación <sup>[23]</sup>:

$$\eta_H = \frac{0.86 \cdot V \cdot I}{\forall \cdot Q_H \cdot f_H}$$

Donde:

$\forall$  = Es el flujo de hidrógeno en el ánodo (mol/h).

$Q_H$  = Es el valor del calor más alto cedido (Kcal/mol).

$f_H$  = Es el factor de utilización del hidrógeno en el ánodo.

0.86 = Es el factor de conversión de W.h a Kcal, Si se utiliza  $Q_H$  en KJ/mol no se debe utilizar dicho factor.

V=Voltaje (V).

I= Es la intensidad de corriente (A).

La eficiencia de la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC) suele estar entre el 40-47 % para HHV.

Esta eficiencia es el resultado del cociente entre la energía eléctrica generada en la celda y la energía consumida por la celda.

El desempeño de la celda, se puede medir con una curva de polarización, que representa el comportamiento del voltaje de la celda contra la densidad de corriente de operación.

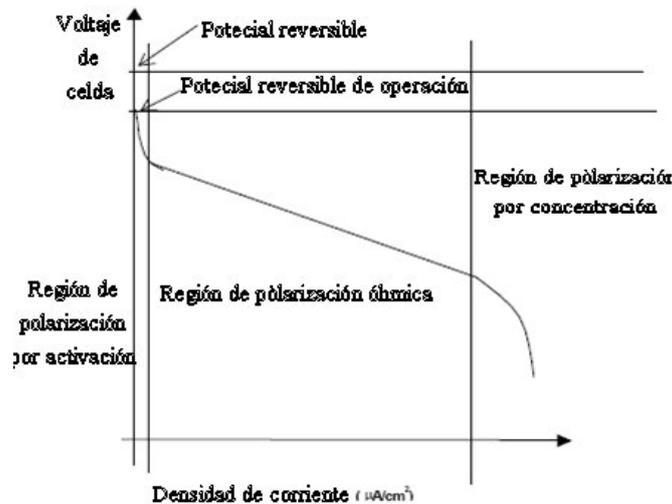


Figura 4.5:-Curva de polarización de una celda de combustible.

(Fuente: Fuel Cell Handbook, 4ª Ed)

Por este motivo, es muy importante, al momento de manipularlas, tener en cuenta los factores que las afectan, entre ellos, la temperatura, la presión, el factor de utilización, etc.

Los efectos por temperatura y presión se pueden determinar por las siguientes ecuaciones:

$$VT = 125 \cdot (t - 190) \text{ (mV) Donde T es la temperatura a la que trabaja la pila.}$$

$$VP = 125 \cdot \log P \text{ (mV) Donde P es la presión de trabajo.}$$

La tasa de utilización del combustible U, es la fracción del flujo total alimentado que reacciona electroquímicamente. Para celdas que operan a bajas temperaturas, en las cuales el combustible está constituido por un solo componente (por ejemplo H<sub>2</sub>), la tasa de utilización se calcula con la sencilla expresión:

$$U = \frac{H_{2ent} - H_{2sal}}{H_{2ent}} = \frac{H_{2con}}{H_{2ent}}$$

No obstante, el combustible puede reaccionar químicamente ó haber escape del mismo por fugas; lo que aumentaría aparentemente la tasa de utilización.

#### 4.3 PRINCIPIO DE CONSTRUCCIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC).

##### 4.3.1 ESTRUCTURA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PAFC.

La estructura de una pila de combustible de ácido fosfórico, poseen los siguientes componentes básicos como se muestran en las figuras 4.6 y 4.7:

- 1- Electrodo (ánodo y cátodo).
- 2- Matriz conteniendo el electrolito (ácido fosfórico).
- 3- Separador y platos de enfriamiento.
- 4- Sistema de entrada múltiple (*manifolds*).
- 5- Otros componentes más pequeños.

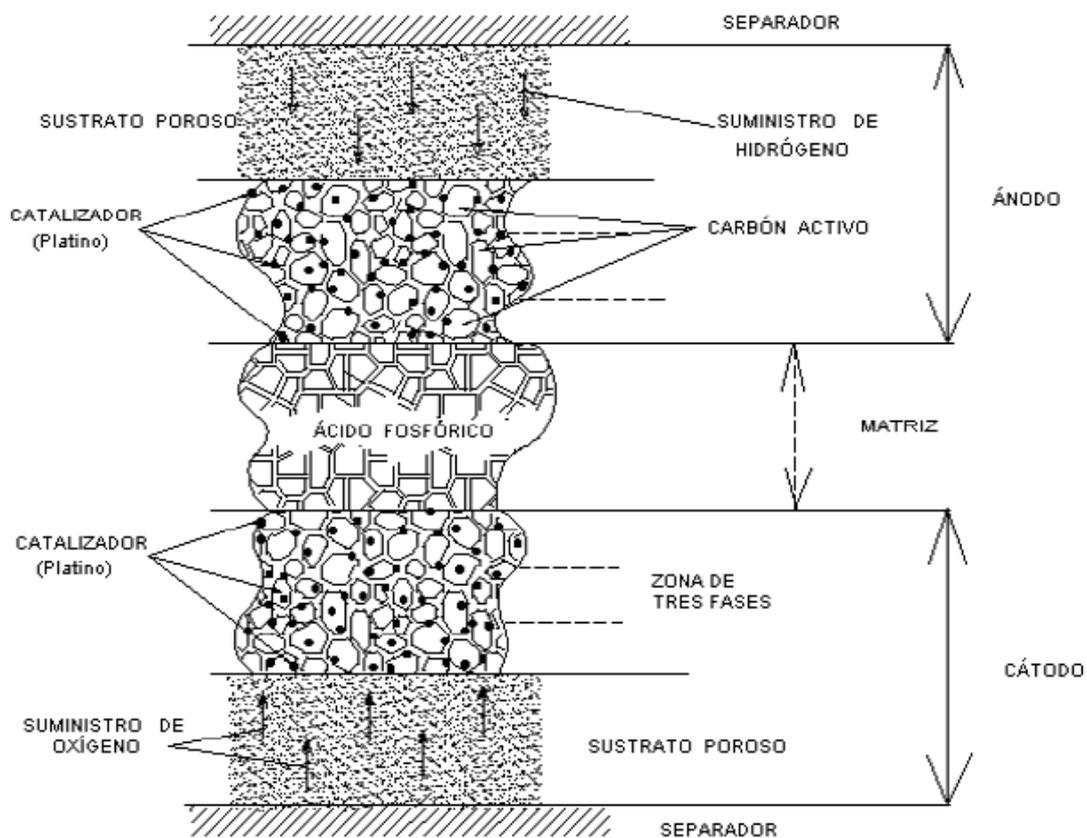


Figura 4.6:-Estructura de una celda tipo PAFC  
(Fuente: [www.claudio-otero.cl/fuel\\_cells1](http://www.claudio-otero.cl/fuel_cells1))

La estructura básica fue expuesta en el capítulo uno, habla de este tipo de celda de combustible, la cual consiste en un electrolito (ácido fosfórico) que esta contenido en una matriz, la cual se encuentra introducida entre dos electrodos, que son el ánodo y el cátodo.

Los iones de hidrógeno son transferidos desde el ánodo al cátodo a través del electrolito y los electrones del ánodo al cátodo vía circuito externo.

Las reacciones tanto en el ánodo como en el cátodo ocurren en la llamada zona de tres fases. Recibe este nombre porque en esa zona están presentes las tres fases:

- 1-Fase sólida (catalizador platino -Pt-).
- 2-Fase líquida (ácido fosfórico).
- 3-Fase gas (hidrógeno y oxígeno).

Para que las reacciones tengan lugar eficientemente, la capa porosa del catalizador debe ser fabricada de manera que tenga suficientes poros para que los gases se difundan libremente y el ácido penetre adecuadamente, ofreciendo un contacto suficiente sobre la superficie del catalizador de platino (Pt).

En cuanto a los *manifolds* su primera función es la de alimentar los reactivos gaseosos hasta cada celda. Es importante la alimentación de la corriente de H<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> debido a su diferencia de densidades.

El electrodo está compuesto de una capa de catalizador donde tiene lugar la reacción electroquímica y un sustrato donde la capa de catalizador está soportada mecánicamente.

#### 4.3.2 COMPONENTES DE LA CAPA DEL CATALIZADOR.

Los componentes de la capa del catalizador se presentan a continuación:

- 1-Carbón para soporte del catalizador.
- 2-El catalizador de platino (Pt) altamente dispersado.
- 3-Un agente hidrofóbico como el PTFE (teflón).

La superficie de contacto del platino es alta por lo que se utiliza como catalizador. La utilización del platino (Pt) es debido a que la reacción ocurre a una temperatura de trabajo baja comparada con las demás pilas de combustible, por lo que dicha reacción debe ser promovida por un catalizador.

#### 4.3.3 ÁCIDO FOSFÓRICO.

El ácido utilizado como electrolito es el fosfórico por las siguientes razones:

- 1:-Buen rendimiento bajo condiciones de alta temperatura.
- 2:-Tolerancia al CO<sub>2</sub>.
- 3:-Baja presión de vapor.
- 4:-Alta solubilidad para el O<sub>2</sub>.
- 5:-Buena conductividad iónica a alta temperatura.
- 6:-Baja velocidad de corrosión a altas temperaturas.
- 7:-Elevado ángulo de contacto.

#### 4.3.4 LA MATRIZ.

El ácido fosfórico está contenido en la matriz propiamente dicha. La función de la matriz es contener el ácido fosfórico por acción capilar. La matriz normalmente usada está compuesta de SiC con una pequeña cantidad espolvoreada de PTFE (teflón).

Los requerimientos básicos de la matriz que contiene el ácido fosfórico son los siguientes:

- 1:-Elevada acción capilar para retener el ácido.
- 2:-Prevenir el cruce de los gases dentro de la celda.
- 3:-Estabilidad química a elevadas temperaturas.
- 4:-Alta conductividad térmica.
- 5:-Suficiente resistencia mecánica.

La estructura de la matriz corriente puede cumplir todas estas condiciones exceptuando la de resistencia mecánica.

El circuito eléctrico de la celda está completado por un camino externo para los electrones debido a la conductividad de los separadores.

#### 4.3.5 SEPARADORES.

La característica principal de los separadores es la de impedir la mezcla del gas rico en H<sub>2</sub> del ánodo con el aire del cátodo de la celda contigua, además, de conectar a dos celdas eléctricamente.

Los requerimientos de los sustratos se exponen a continuación:

- 1:-Suficiente impermeabilidad para prevenir la mezcla de los gases.
- 2:-Estabilidad química a alta temperatura y presión, además, a la naturaleza del ácido fosfórico.
- 3:-Elevada resistencia mecánica.
- 4:-El material utilizado en la fabricación de los separadores es carbón vítreo o un polímero de carbón. El espesor de los separadores no debe ser muy elevado, para que no disminuya su conductividad.

#### 4.4 MÉTODO DE CONSTRUCCIÓN PARA LOS ELECTRODOS Y EL SUSTRATO.

Por razones económicas los electrodos no se fabrican de metal (catalizador) puro, en vez de esto, se acostumbra elaborar soportes (discos) de carbón, dispersando sobre estos una carga catalítica que es evidentemente menor respecto a un electrodo de catalizador puro, de modo que los catalizadores quedan soportados sobre el carbón.

Estos soportes se fabrican con un tipo de carbón especial (carbón activado), conocido en el mercado como carbón ETJEN, VULCAN XC72R.

Para la construcción de los electrodos ánodo – cátodo se deben de seguir las siguientes etapas:

- Etapa de impregnación.
- Etapa de reducción y filtrado.

- Etapa de secado y prensado.

En las cuales se deben experimentar con los factores de presión de prensado, temperatura de prensado, tiempo de prensado, porcentaje de capa de catalizador y carbón, de forma que se encuentre un equilibrio entre resistencia mecánica y porosidad para el soporte, para que éste posea una contextura aceptable (resistente mecánicamente y con superficie homogénea y sin fisuras)

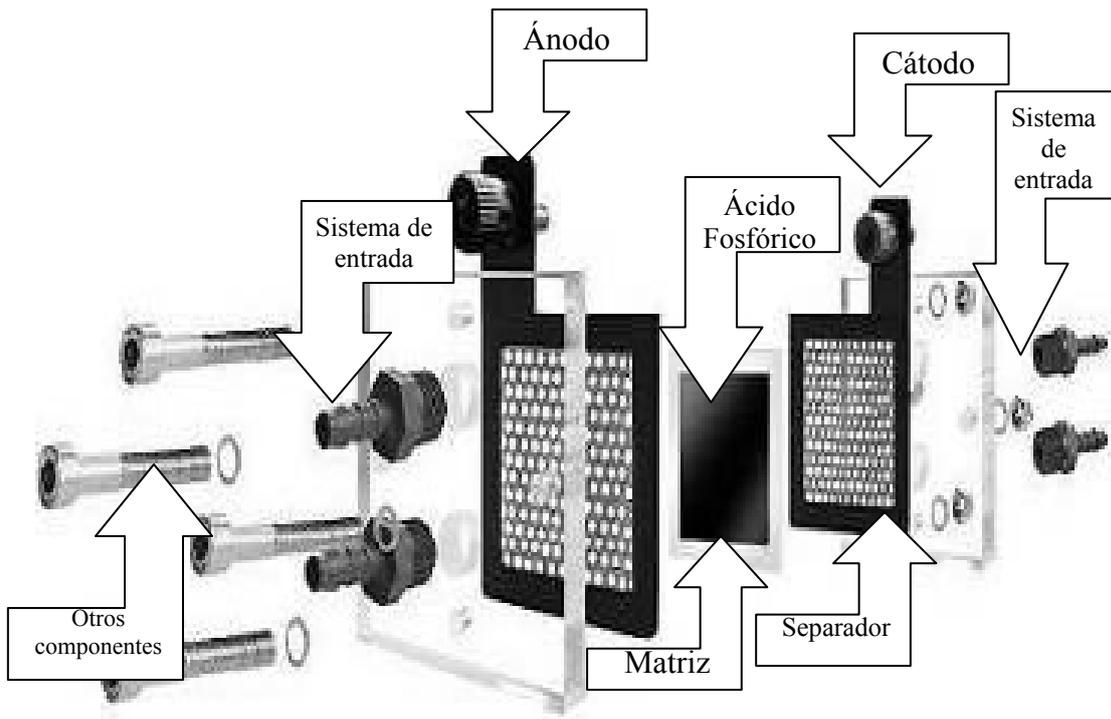


Figura 4.7:-Estructura de una Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).  
(Fuente: [www.ballard.com](http://www.ballard.com))

#### 4.4.1 ACOPLADO FINAL DE TODAS LAS PIEZAS QUE CONFORMAN LA CELDA.

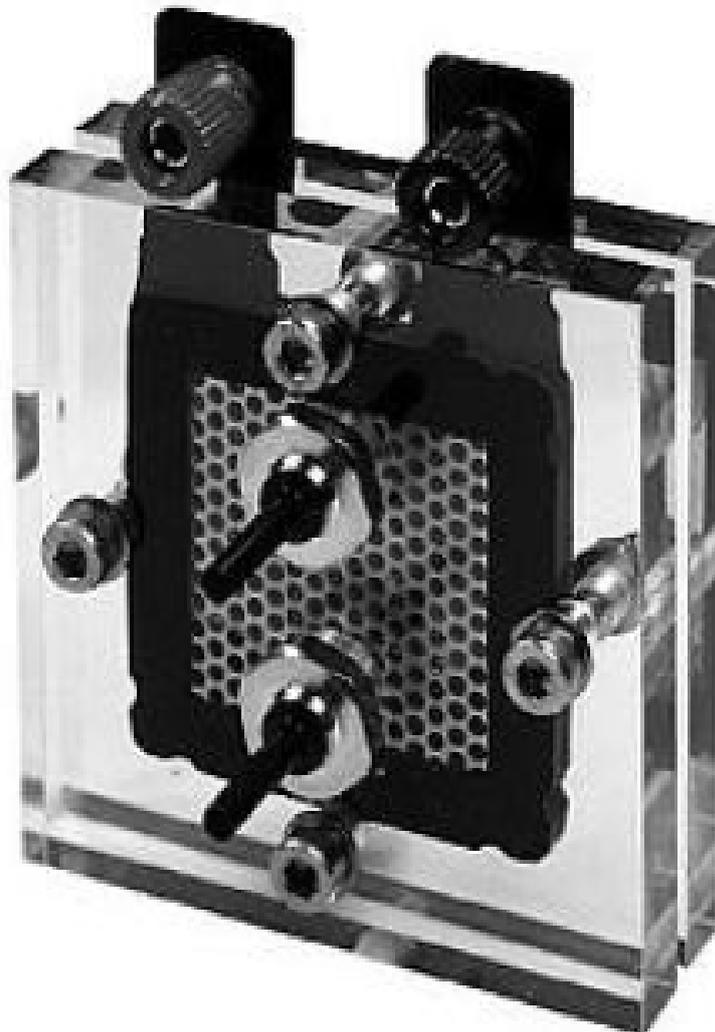
En primera instancia, se debe hacer una unión entre la matriz y los dos electrodos.

El procedimiento para lograr unir estas tres partes es el prensado en caliente, proceso que se debe de llevar a cabo controlando la presión y la temperatura y cuyo producto final adopta la apariencia de un “sándwich”.

Este “sándwich” va en medio de los platos distribuidores y se pone lo más centrado posible. En el canal más externo de cada plato se coloca un empaque y la acción combinada de estos dos empaques ajustan el borde más externo del “sándwich”. De esta forma se previenen el paso de gases del ánodo al cátodo y viceversa, evitando así el corto circuito.

Estos platos a su vez se ponen en medio de dos placas de cobre (colectoras de electricidad) y todo el conjunto se ajusta a través de cuatro tornillos (o más dependiendo

del tamaño final), que están aislados eléctricamente. Y es así como se logra construir una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC) como la que se muestra en la figura 4.8.



*Figura 4.8:-Acople final de una Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).  
(Fuente: [www.ballard.com](http://www.ballard.com))*

#### 4.5 FUNCIONAMIENTO.

Un equipo de celdas de combustible está constituido por tres subsistemas como se muestran en la figura 4.9:

1. Procesamiento de combustible (*Reformer*).

Convierte el combustible en gas puro de Hidrógeno. Acepta diferentes combustibles, como Hidrógeno, gas natural, Gas Licuado, Diesel, Propano, Metanol, Gas de Carbón, Biogas, etc.

2. Apilamiento de Combustible.

Donde ocurre el proceso electroquímico y se produce la corriente eléctrica continua.

### 3. Inversor de Corriente.

Este sistema convierte la corriente eléctrica continua en corriente eléctrica alterna.

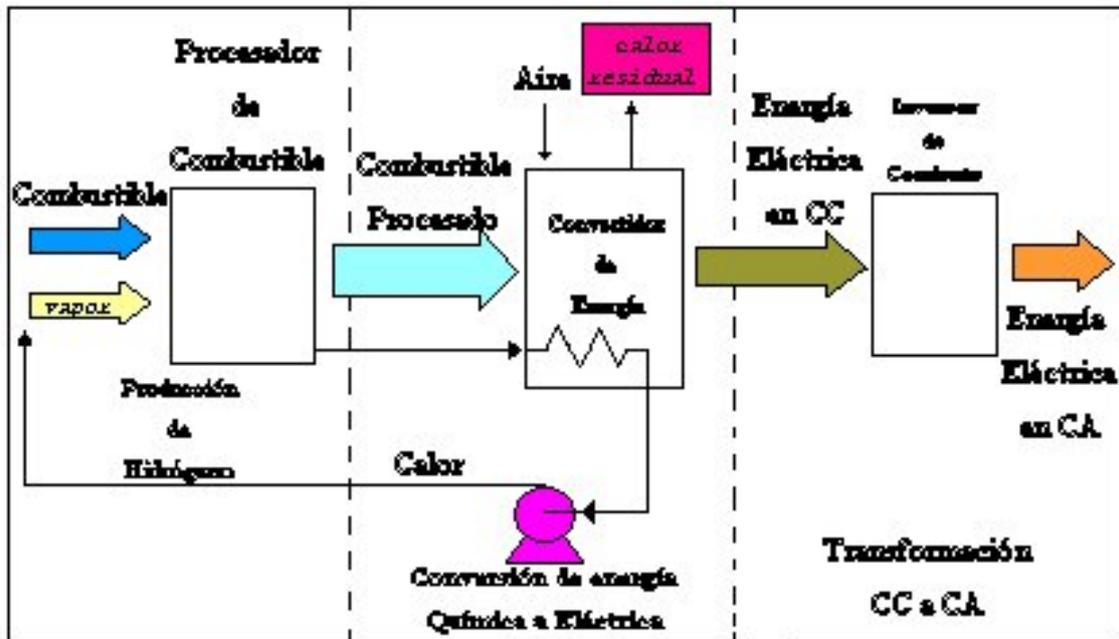


Figura 4.9:- Funcionamiento de un sistema de celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).

(Fuente: [www.ballard.com](http://www.ballard.com))

Actualmente existe una gran variedad de empresas europeas y americanas que se encargan de distribuir y proveer a colegios y universidades, de productos relacionados con celdas de combustible, estas empresas venden tanto el paquete de celdas, como sus partes separadas y tienen la posibilidad de construir membranas y matrices según la característica de los electrodos y el tipo de combustible a usar.

Estas son algunas de las principales empresas:

ElectroChem, Inc.

Ion Power, Inc

miniHYDROGEN Aps

FuelCellStore.com

## CONCLUSIONES

Las celdas de combustibles están muy lejos de empezar a ser comercializadas a gran escala por todos los inconvenientes que presentan en estos momentos. Es difícil mencionar que combustible y que tecnología puede ser predominante en un futuro cercano tanto para sistemas estacionarios como para sistemas móviles.

En México la aplicación de esta tecnología dependerá de la masificación y mayor desarrollo que experimenten las celdas de combustible en países desarrollados y pioneros en el uso de esta tecnología, como también del marco legal eléctrico de nuestro país. Si bien es cierto que los costos de instalación son elevados, las pruebas que se han realizados han demostrado que los costos de operación y mantenimiento son mínimos.

La red de distribución de gas natural podrá adaptarse a una distribución de hidrógeno en un futuro cercano y utilizar este gas para la alimentación de las celdas de combustibles. Las celdas de combustible al aproximar su generación de energía eléctrica y térmica al punto de consumo (producción in situ), harán reducir los costos de transporte de energía eléctrica. Mientras no exista una alta demanda de sistemas nuevos basados en celdas de combustible, sus precios iniciales seguirán siendo altos, pues no existe una producción masiva de éstos.

El uso del hidrógeno como combustible puede contribuir significativamente a lograr cambios en la seguridad energética, calidad del aire, reducción de los gases de efecto invernadero y la competitividad industrial. Dentro de un marco político que estimule la investigación, el desarrollo y el despliegue, esta tecnología puede convertirse en atractiva y accesible para todo usuario.

La aplicación de esta tecnología en el transporte es crítica, especialmente las pilas de combustible integradas en los vehículos, que constituyen hoy en día el motor del desarrollo en su conjunto. No obstante, otras aplicaciones juegan un papel importante, especialmente los sistemas de pila de combustible para cogeneración distribuida (generación eléctrica). Para poder avanzar técnicamente y alcanzar la comercialización de estas tecnologías se necesita desarrollar un Programa de Investigación, Desarrollo y Demostración enfocado a esta tecnología, que incluya los siguientes aspectos:

1):-Tecnologías de producción de Hidrógeno: La obtención a partir de fuentes fósiles seguirá siendo relevante para la entrada al mercado, y para ciertas aplicaciones incluso a largo plazo, siempre contando con la captura y secuestro del CO<sub>2</sub>, evitando así un derrame de desecho toxico a la atmósfera. Las tecnologías de reformado de combustibles fósiles, de este modo, abrirán camino a los combustibles renovables y las fuentes de biomasa. Debería hacerse una investigación paralela en la producción de hidrógeno renovable así como en las fuentes de energía libres de carbono.

2):-Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno: Se debe hacer especial hincapié en el seguimiento de los avances realizados hasta el momento en estudios de nanomateriales, desarrollar nuevos principios para el almacenamiento es crucial, realizar un estudio minuciosos de lo que ofrecen los nuevos materiales a base de

nanoestructuras de carbono, porque es ahí donde esta la respuesta al problema de almacenamiento.

3):-Tecnologías de pilas de combustible: La investigación en nuevos materiales constituye uno de los principales motores en el desarrollo de ambos sistemas, hidrógeno y pilas de combustible.

Los pasos clave para el desarrollo y uso inmediato de esta tecnología son:

a):-Mejorar la durabilidad de la pila, en sus prestaciones y en los costos de la misma.

b):-Fabricar sistema de almacenamiento de hidrógeno más eficiente a bordo de los vehículos.

c):-Ofertar hidrógeno a un precio competitivo (en costos de producción y distribución).

d):-Crear una tecnología de producción en serie para los sistemas de pila de combustible y componentes.

## BIBLIOGRAFIA

[1] Cano, Ulises, Roberto Flores y Jaime Agredano. “Generación de Hidrógeno mediante energía Solar para un generador de Celda de Combustible”, en Revisión Tecnológica: Un documento elaborado para la Secretaría de Energía, IIE México, marzo, 2000.

[2] Cano Ulises, y L. Rejón, “A.C. and D.C. Measurements of Silica-Carbon-Reinforced Polymeric Current Collector Plates”, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, V.4, January, 2001, p. 37-40.

[3] Fuel Cell Handbook. U.S. Department of Energy, Oficina de Energía Fósil, 5ta edición, octubre, 2000.

[4] Innovation Forecast of Fuel Cells. Publicado por Georgia Tech Technology Policy & Assessment Center, abril, 1998.

[5] Likhatchev, Dmitri. Conversación personal, Instituto de Investigación de Materiales, UNAM, 2001.

[6] Ojeda, Mirna y Ulises Cano, “Uso de impedancia Electroquímica para la caracterización estructural de electrodos porosos para Celdas de combustible”, Segundo Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Cuernavaca, diciembre, 2000.

[7] M. A. Hortal y Á. L. Miranda Barreras, 2005. El hidrógeno: fundamento de un futuro equilibrado. Una introducción al estudio del hidrógeno como vector energético. Ed. Díaz de Santos, Madrid.

[8] [www.ballard.com](http://www.ballard.com)

[9] P. Guay, 2003. “Modélisation Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone”, INRS-EMT, Montréal.

[10] P. Guay, B. L. Stansfield y A. Rochefort, 2004. “On the Control of Carbon Nanostructures for Hydrogen Storage Applications”, Carbon, 42, 2187-2193.

[11] M. J. Heben, 1993. Proc. 1993 DOE/NREL Hydrogen Program Review, 79-88.

[12] H. Cheng, G.P. Pez y A.C. Cooper, 2001. “Mechanism of hydrogen sorption in single-walled carbon nanotubes”, J. Am. Chem. Soc., 123(24), 5845-6.

[13] H. Dodziuk y G. Dolgonos, 2002. “Molecular modeling study of hydrogen storage in carbon nanotubes”, Chem. Phys. Lett., 356, 79-83.

[14] Q. Wang y J. K. Johnson, 1999. “Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores”, J. Chem. Phys., 110, 577-586.

[15] K. A. Williams y P. C. Eklund, 2000. "Monte Carlo simulations of H<sub>2</sub> physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes", Chem. Phys. Lett., 320, 352-358.

[16] F. Darkrim y D. Levesque, 2000. "High Adsorptive Property of Opened Carbon Nanotubes at 77 K", J. Phys. Chem. B, 104, 6773-6776.

[17] F. Darkrim y Levesque, 1998 "Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes", J. Chem. Phys., 109, 4981-4984.

[18] Hydrogen Interaction with Single-Walled Carbon Nanotubes: A Combined Quantum-Mechanics/Molecular-Mechanics Study George E. Froudakis† Department of Chemistry, University of Crete, P.O.Box 1470, 71409 Heraklion ,Crete, Greece Received January 19,2001

[19] Why Alkali-Metal-Doped Carbon Nanotubes Possess High Hydrogen Uptake George E. Froudakis† Department of Chemistry, University of Crete, P.O.Box1470, 71409 Heraklion, Crete, Greece Received August8, 2001; Revised Manuscript Received September 5, 2001

[20] "Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica" Ulises Cano Castillo, Aplicaciones Tecnológicas Boletín iie, Septiembre/Octubre de 1999. pag 208-215.

[21] "Celdas de combustible" Juan José Domínguez Sánchez. Anales de Mecánica y electricidad. Mayo-Junio 2005. pag. 22-27.

[22] "Celdas de Combustible: volver al futuro" Lic. Osvaldo Ruffo. Colaborador externo GESE (Grupo de Estudios Sobre Energía) FRBB-UTN

[23] [www.claudio-otero.cl/fuel\\_cells](http://www.claudio-otero.cl/fuel_cells)

[24] [www.ciencia.nasa.gov/headlines/y2003/18mar\\_fuelcell.htm](http://www.ciencia.nasa.gov/headlines/y2003/18mar_fuelcell.htm)

[25] [www.worldwide.fuelcells.org](http://www.worldwide.fuelcells.org)

[26] GLATZMAIER, G; BLAKE, D; SHOWALTER, S. "Assessment of Methods for Hydrogen production using Concentrated Solar Energy". NREL/TP-570-23629. Enero, 1998.

[27] HINO, R; HAGA, K; AITA, H; SEKITA, K. "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam". Nuclear Engineering and Design (2004)

[28] PERKINS, C; WEIMER, A.W. "Likely near-term solar-thermal water splitting technologies". International Journal of Hydrogen Energy 29, (2004)

[29] SCHUCAN, T. "Case Studies of Integrated Hydrogen Systems". International Energy Agency. Hydrogen Implementing Agreement. Task 11: Integrated Systems.

[30] STEINFELD, A. "Solar thermochemical production of hydrogen-a review". Solar Energy 30, 185-190 (2004).

[31] Buswell, Clause, Cohen, Louie, Watkins 1994 Ballard US Patent 5,360,679 Hydrocarbon Fueled Solid Polymer Fuel Cell Electric Power Generation System.

[32] Kordesch, K., Simader, G. 1996 Fuel Cells and their Applications VCH Press NY USA.

[33] Stimming, U. et all 1997 Proceedings of the fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells Vol 97-40 pg 69 The Electrochemical Society NJ USA.

[34] Minh, Nguyen Quang, Takahashi, Takehiko 1995 Science and Technology of Ceramic Fuel Cells Elsevier Science B.V. Amsterdam, Netherlands.

[35] Comline News Service 09Feb1999 Nissan, Suzuki Join Effort for Direct Methanol Fuel Cell.

[36] Nowell, G.P. 1998 The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles American Methanol Institute Washington DC USA.

[37] Perry R. Chilton C., "Manual del Ingeniero Químico". Vol.I, 2ª Ed.en español, McGrawHill, 1982.

[38] [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org)

[39] Wark, "Termodinámica", 5ª Ed., McGrawHill, 1993.

[40] Burghardt M., "Ingeniería Termodinámica". 2ª Ed. Harla, 1984.

[41] Atkins P.W., "Físico-Química", 3ª Ed., Addison Wesley Iberoamericana, 1991.

[42] Sala J., "Cogeneración: Aspectos Termodinámicos, Tecnológicos y Económicos", 2ª Ed., Editorial Universidad del País del Vasco, 1994.

[43] World Fuel Cell Council, "Internet Home to the world fuel cell council". Online. Internet. Disponible en: [www.fuelcellworld.org](http://www.fuelcellworld.org)

[44] Los Alamos National Laboratory, DOE., "Fuel Cells, Green Power". EE.UU., 1999.

[45] International Fuel Cells, Onsicorp, "International Fuel Cells, A united technologies company". Online. Internet. Disponible en: [www.ifc.com](http://www.ifc.com)

[46] Revista Bit, "Desarrollo tecnológico en la construcción (novedades e innovaciones)". Cámara Chilena de la Construcción. Año 8, N°21, marzo 2001.

[47] U.S. Department of Defense, "DOD Fuel Cell". Online. Internet.

[48] Arker d., Wimer J., "A Phosporic Acid Fuel Cell Cogeneration System retrofit to a large office building". FETC, DOE, Office of Fossil Energy. Carnegie Mellon University, DOE. abril 1997.

[49] Organismos Varios, "US Fuel Cell Council, Moving to Market". Oneline. Internet.

[50] [www.usfcc.com](http://www.usfcc.com)

[51] Warsitz Enterprises Inc., "Renewable Energy for a Sustainable Future". Oneline. Internet. Disponible en: [www.warsitz.com](http://www.warsitz.com)

[52] Redstone D., "The Hydrogen & Fuel Cell Investor". Oneline. Internet. Disponible en: [www.h2fc.com](http://www.h2fc.com)

[53] DOE, "Handbook Fuel Cell". EEUU. 4ªEd., nov.1998.

[54] Fernández, D., "Estudio de Generación de Energía en base a Celdas de Combustible en el Ámbito Tecnológico Nacional". Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Industrial. Universidad Diego Portales, marzo 2001.

[55] [www.construtips.com/celdas](http://www.construtips.com/celdas)

[56] [www.humboldt.edu/~serc/spanish/fuelcell](http://www.humboldt.edu/~serc/spanish/fuelcell)