

ARTÍCULOS

Hidrógeno y pilas de combustible: una alternativa energética limpia y eficiente



Miguel A. Laguna-Bercero*

El avance tecnológico más importante de las próximas décadas pasa por el uso del hidrógeno como combustible, sustituyendo el consumo masivo de los combustibles fósiles. De esta manera, utilizando tecnologías basadas en pilas de combustible, conseguiremos sistemas energéticos más eficientes que los actuales y, además respetuosos, con el medio ambiente.

Palabras clave: Hidrógeno, pila de combustible, energía limpia

The most important technological development in the coming decades will be the use of hydrogen as an alternative to the widely used fossil fuels. By the use of fuel cell based technologies, it will be feasible to produce energy systems that will be more efficient than the current ones and that will also be environmentally friendly.

Keywords: Hydrogen, fuel cell, clean energy

La producción y distribución de la energía afecta a todos los sectores de nuestra economía global. Durante las décadas pasadas, el crecimiento de la demanda se ha concentrado en los países miembros de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE). Sin embargo, el aumento en el consumo de energía de las economías emergentes en los últimos años ha sido significativo. El rápido desarrollo de grandes países como China, India o Brasil está suponiendo una gran demanda energética a nivel mundial. Según el informe International Energy Outlook 2013 emitido por la U.S. Energy Information Administration (EIA) se prevé que el consumo energético mundial crecerá un 56% hasta el año 2040.¹ De hecho, según estima dicho estudio, la demanda en países no

pertenecientes a la OCDE crecerá un 90% hasta 2040, mientras que el incremento en los países miembros de la OCDE será de apenas el 17%. Además, estas economías emergentes están pasando a ser cada vez más influyentes en los precios globales. Dicho informe también destaca que las energías renovables y la nuclear son las fuentes de energía de más rápido crecimiento a nivel global y aumentarán a un ritmo del 2,5% anual. No obstante, los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) continuarán suponiendo cerca del 80% del consumo energético mundial de aquí al año 2040. A pesar de todo, la escasez de los combustibles fósiles, así como la alta emisión de contaminantes que estos producen, hacen necesario que se produzca un cambio tecnológico de manera inminente ya que dicho aumento de la industrialización en el mundo requiere de una producción energética altamente eficiente y sostenible. Las fuentes de energía renovables, en continuo auge durante las últimas décadas, se presentan como una interesante alternativa. El problema fundamental asociado a las energías renovables (solar –térmica y fotovoltaica –, eólica, hidráulica, geotérmica, etc.) radica en

* Miguel A. Laguna es doctor en Química e investigador del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, ICMA, una institución mixta del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, y la Universidad de Zaragoza, en España. Trabaja en el área de generación de energía con pilas de combustible tipo SOFC y ha publicado numerosos artículos en reconocidas revistas científicas internacionales (email: malaguna@unizar.es)

1. Sieminski, A.: "International Energy Outlook 2013". U.S. Energy Information Administration (EIA) Report Number: DOE/EIA-0484, 2013.

Tabla 1. Diferentes métodos de producción de hidrógeno

Tecnología	Ventajas del proceso	Desventajas del proceso
Electrólisis $H_2O + \text{electricidad} \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	Tecnología conocida y probada. Alta pureza, renovables	Caro a T ^a ambiente por el precio de la electricidad, más económico a alta T ^a pero aún en desarrollo
Reformado $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Tecnología conocida de bajo coste con gas natural, secuestro del CO ₂	El secuestro de CO ₂ es costoso Puede usarse el gas directamente
Gasificación	Usa biomasa, hidrocarburos pesados	Hay que limpiar el H ₂ y hay que desarrollar la tecnología para biomasa
Ciclos termoquímicos usando energía solar o fusión nuclear	Potencial producción a gran escala sin emisión de contaminantes	Tecnología compleja y no disponible
Procesos biológicos: algas y bacterias	Potencial uso masivo	Poca eficiencia, se necesitan grandes extensiones de terreno para el proceso

la imposibilidad de almacenarlas, ya que la energía que producen debe ser vertida a la red eléctrica. Una posible solución de almacenamiento sería transformar dicha energía en forma de hidrógeno, que actuaría de vector energético, para ser utilizado posteriormente como combustible. Por todos estos motivos, la aplicación de las tecnologías basadas en pilas de combustible de hidrógeno que son, en principio, más limpias y eficientes que las actuales, se presenta como alternativa al consumo masivo de combustibles fósiles, pudiendo ser este el avance tecnológico más importante de las próximas décadas.

El hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo. Es el combustible que se encuentra en las estrellas y, por lo tanto, en el sol, así que la energía del hidrógeno es fundamentalmente la base de todos los procesos fisicoquímicos y biológicos que tienen lugar en la Tierra. Su principal problema es que no se encuentra libre en nuestro planeta, por lo que es necesario producirlo. En la Tierra, el hidrógeno está combinado, en su mayor parte formando agua y, en menor medida, formando hidrocarburos. Su principal uso hoy en día es en la industria química para la producción de fertilizantes derivados del amoníaco y, además, para eliminar azufre y otros componentes de los combustibles de locomoción. Asimismo, también se emplea como complemento en las síntesis de productos derivados del petróleo.

Si su principal inconveniente es el no ser un combustible primario, su principal virtud radica en que su combustión produce únicamente agua, por lo que no emite gases de efecto invernadero, como ocurre con los combustibles fósiles e incluso con la biomasa. Por dicho motivo, el hidrógeno parece el sustituto más apropiado a los derivados del petróleo. Además, una de sus propiedades importantes es el poder calorífico de combustión (~146 MJ/kg) en comparación con la del gas natural o la del petróleo (~42 MJ/kg). Sin embargo, su baja densidad energética dificulta su almacenamiento, especialmente en sus aplicaciones para el transporte.² Así pues, para producir hidrógeno es necesario suministrar energía, preferentemente mediante fuentes de energía renovables que abaraten el coste de producción.

Métodos de producción de hidrógeno

Actualmente, los métodos de producción de hidrógeno más utilizados necesitan combustibles fósiles como, por ejemplo, el reformado de hidrocarburos ligeros con vapor (steam reforming), la oxidación parcial de hidrocarburos pesados, y la gasificación de carbón. Existen otros métodos en continuo desarrollo, entre los que se encuentran el reformado y pirólisis utilizando biomasa y otros residuos de carbón, el reformado de metanol directo, procesos de fermentación de biomasa, además de algunos métodos de producción biológicos. También es posible producir hidrógeno mediante procesos electroquímicos, como son los métodos de separación de agua fotoelectroquímicos o la electrólisis. De todos ellos, el único disponible comercialmente en la actualidad es la electrólisis. Además, la electrólisis del agua es posiblemente el método de producción de hidrógeno más limpio, especialmente si se combina con una fuente de energía renovable.³ En la tabla 1 se resumen los diversos métodos de producción de hidrógeno.⁴⁻⁷

Métodos de almacenamiento

Como ya se ha comentado anteriormente, la baja densidad energética del hidrógeno hace difícil su almacenamiento. Los métodos más comunes de almacenamiento en la actualidad son: compresión en fase gaseosa (generalmente a 35 MPa o a 70 MPa), hidrógeno líquido criogénico y almacenamiento sólido formando hidruros metálicos. De los tres, el gas a compresión es el más utilizado, aunque también es el más pesado, por lo que si pensamos en aplicaciones móviles no parece ser el más idóneo. La ventaja de hidrógeno líquido criogénico (LH2) reside en que, al pasar a fase líquida, se consigue aumentar la densidad energética. Se ha probado su utilización comercial como combustible en vehículos y, en el futuro, también se pretende

- Oreña, V. M.: *ConCiencias*, 2011, 7, 43-53. (☒)
- Laguna-Bercero, M. A.: *J. Power Sources* 2012, 203, 4-16. (☒)
- Armaroli, N. y Balzani, V.: *ChemSusChem*. 2011, 4, 21-36. (☒)
- Acar, C. y Dincer, I.: *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, 1-12. (☒)
- Pereira, E. G. y col.: *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, 16, 4753-4762. (☒)
- Bičáková, O. y Straka, P.: *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, 37, 11563-11578. (☒)

Tabla 2. Métodos de almacenamiento de hidrógeno

Tecnología	Ventajas	Inconvenientes
Almacenamiento a alta presión	-Fibra de carbono + polímero (ó Al) / 250 bar -Tecnología bien conocida	-Baja densidad energética por unidad de volumen -Seguridad
Hidrógeno líquido	-Densidad del hidrógeno licuado: 71 Kg/m ³ -Aceptable autonomía y tiempo de operación	-El proceso de licuado consume el 30-40% de la energía
Hidrocarburos	-Peso comparable al de la gasolina	-Ocupa más del triple en volumen
Hidruros metálicos	-El LaNi ₅ es excelente a T ambiente -El Mg ₂ Ni tiene buena capacidad de almacenamiento	-Bajo almacenamiento, sufre desproporción -Cinética lenta, incluso a 400 °C
Materiales carbonosos (C activo, nanotubos, fullerenos)	-Son materiales ligeros, huecos, porosos...	-Bajos rendimientos -Es complicado el escalado de producción

utilizar como combustible en aviones. Otras formas de almacenar hidrógeno líquido son: utilizando soluciones de NaBH₄ para su almacenamiento, o utilizando líquidos orgánicos como el C₇H₁₄. Ambas tecnologías son de momento más costosas que las actuales. Por último, el hidrógeno sólido, además de utilizando hidruros metálicos, también se puede almacenar en materiales basados en carbón (nanotubos, nanofibras de C), en zeolitas, o en estructuras metal-orgánicas (MOFs o metal organic frameworks). En la tabla 2 se resumen los diversos métodos de almacenamiento de hidrógeno.⁸⁻¹²

Pilas de combustible

Las pilas de combustible fueron descubiertas en 1839 por Sir William Grove cuando intentaba invertir el proceso de hidrólisis del agua. Hasta hace poco, su uso estaba restringido a laboratorios, aunque ya fueron utilizadas por la NASA como fuente primaria de energía en las misiones espaciales Apollo de los años 60. De hecho, Julio Verne en su novela La Isla Misteriosa (1870), ya las predijo: “*El agua, descompuesta en sus elementos constitutivos, y descompuesta, sin duda, por la electricidad, que será entonces una fuerza poderosa y manejable... (...). Creo que algún día el agua será empleada como combustible, que sus elementos constituyentes, el hidrógeno y el oxígeno, usados conjunta o separadamente, constituirán una fuente inagotable de luz y calor y de mucha mayor potencia que el carbón...El agua será el carbón del futuro*”.¹³

Definición

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química en electricidad y calor de forma continua, con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes. Una pila de combustible convencional, al igual que una batería,

consta de un electrolito (que solo conduce iones) y dos electrodos (conductores electrónicos y, en algunos casos, también iónicos), conjunto al cual se le conoce como celda. El combustible y el oxidante son suministrados en el ánodo y el cátodo respectivamente, los cuales reaccionan electroquímicamente en las interfases electrolito-electrodo. Así pues, una pila de combustible funciona como una batería que genera energía eléctrica, pero de manera continua mientras se le suministre combustible. El oxidante empleado suele ser aire mientras que, como combustible, se puede emplear hidrógeno, etanol, metanol o incluso combustibles fósiles como el gas natural, metano, propano, etc.

Eficiencia

Una de las principales ventajas de las pilas de combustible es su elevada eficiencia. En un sistema convencional, para transformar la energía química (combustible) en energía eléctrica es necesario transformarla, en primer lugar, a energía térmica (dicho proceso tiene un rendimiento superior al 90%). A continuación, la energía térmica se transforma en mecánica (rendimiento inferior al 50% al estar limitado por el ciclo de Carnot) y, finalmente, esta se transforma en energía eléctrica mediante generadores (con un rendimiento superior al 90%). Sirva como ejemplo la eficiencia global de un motor de combustión, que apenas llega al 25%. Es decir, de cada cuatro barriles de petróleo consumidos únicamente se aprovecha uno. En una pila de combustible, al transformar directamente la energía química en eléctrica se consiguen eficiencias fácilmente por encima del 50% y, en algunos casos, se puede llegar al 80-90% en sistemas de cogeneración (producción de energía eléctrica y calorífica).

Componentes de una pila de combustible

Una pila de combustible está formada por varias celdas apiladas. El voltaje de cada celda es pequeño (del orden de 0,7 V) por lo que, para que sean útiles, es necesario conectar las celdas (generalmente en serie) utilizando placas bipolares. Las placas bipolares conectan eléctricamente el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, de tal manera que el combustible no se mezcle con el oxidante (generalmente aire). Además, un sistema de pila de combustible requiere de otros componentes auxiliares, como son los compresores e intercambiadores de calor, inversores DC/AC, sistemas de almacenamiento del combustible, válvulas de control de flujos y reguladores de presión, sistemas de control, refrigeración y humidificadores.

8. Durbin, D.J. y Malardier-Jugroot, C.: *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 14595-14617. (☒)

9. Yadav, M. y Xu, Q.: *Energy Environm. Sci.* **2012**, 5, 9698-9725.

10. Zhang, Q. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3127-3171.

11. Suh, M. P. y col.: *Chem. Rev.* **2012**, 112, 782-835.

12. Orimo, S.-I. y col.: *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4111-4132.

13. Traducción del autor de la obra: Verne, J.: “*L’Ile mystérieuse*”, 1874. La Bibliothèque électronique du Québec Collection À tous les vents. Volume 372, p. 670.

Figura 1. Esquema en el que se recogen los distintos tipos de pilas de combustible, incluyendo los materiales que se emplean como electrolito, las reacciones electroquímicas que tienen lugar, la temperatura de operación y la eficiencia. *Con cogeneración. (Elaboración: autor y LOSM)

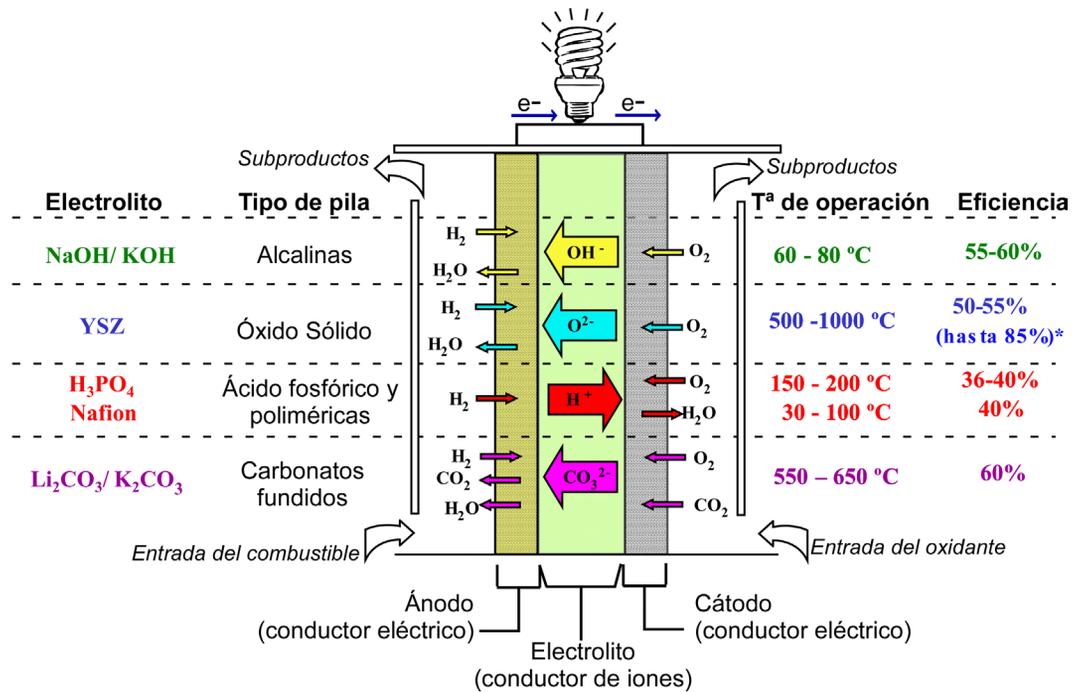


Tabla 3. Aplicaciones típicas (y esperadas) de las pilas de combustible

Aplicación	Potencia	Tipo celda	Combustible
Dispositivos Portátiles	1-50 W	PEMFC, mT-SOFC	H ₂ , CH ₃ OH
Micro-CHP	1-10kW	PEMFC, IT-SOFC	CH ₄
APU, UPS, pequeños vehículos	1-10kW	IT-SOFC, AFC	Gasolina o Gases licuados
CHP inmuebles	50-250kW	PEMF, SOFC, MCFC	CH ₄
Autobuses urbanos	200kW	PEMFC	H ₂
Centrales eléctricas	1 a 10MW	SOFC, PAFC	CH ₄

Abreviaturas usadas: CHP= producción combinada de electricidad y calor (Combined heat and power); APU= unidad eléctrica auxiliar (Auxiliary power unit); UPS= sistema de alimentación ininterrumpida (Uninterruptible power supply); mT= microtubular; IT= temperatura Intermedia.

Tipos de pilas y aplicaciones

En la figura 1 se recogen los diferentes tipos de pilas de combustible clasificados en función del electrolito utilizado. En el diagrama también se pueden observar las reacciones que se producen, la temperatura de operación característica así como los rendimientos aproximados.¹⁴ Se dividen fundamentalmente en pilas que operan a bajas temperaturas, por debajo de 200 °C, y las de alta temperatura, por encima de 500 °C. Entre las primeras se encuentran las PEMFC (pilas de combustible de membrana polimérica), las AFC (alcalinas) y las PAFC (de ácido fosfórico) y entre las segundas las SOFC (de óxido sólido) y MCFC (de carbonatos fundidos). Las PEMFC son probablemente las que más fácilmente podemos encontrar en el mercado. Su principal problema es que, al operar a temperaturas próximas a la ambiente, necesitan catalizadores costosos (generalmente platino). No obstante, en los últimos años esta tecnología se ha desarrollado mucho y se ha reducido drásticamente la carga de catalizador. Una de sus principales aplicaciones está en la automoción. En la tabla 3 se recogen las diversas aplicaciones de las pilas de combustible. Las AFC también están bastante desarrolladas, de hecho fueron las que se emplearon en aplicaciones espaciales en los años 60. Su principal problema es la

necesidad de utilizar hidrógeno y oxígeno de muy alta pureza, ya que el electrolito reacciona con el CO₂ de los gases. En cuanto a las que operan a altas temperaturas, las MCFC emplean electrolitos de Li₂CO₃ o K₂CO₃ soportados en una matriz cerámica y sus principales aplicaciones son en procesos industriales y generadores de potencia estacionarios. Por último, las SOFC, aunque están menos desarrolladas, probablemente son las que presentan un mayor potencial debido a su gran versatilidad y altas eficiencias, por lo que pueden utilizarse para prácticamente cualquier aplicación (desde la generación de unos pocos vatios hasta varios megavatios). Sin embargo, al operar a temperaturas por encima de los 500 °C, los requerimientos de los materiales son también mucho mayores.¹⁵ Una pila de combustible SOFC consta de un electrolito denso, conductor iónico, que se encuentra en contacto con un ánodo y un cátodo porosos, que son a su vez conductores electrónicos. En la figura 2 se muestra una micrografía adquirida con un microscopio electrónico de

14. Larminie, J. y Dicks, A.: "Fuel Cell Systems Explained". 2ª ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.
 15. Skinner S.J. y Laguna-Bercero M.A. "Advanced Inorganic Materials for Solid Oxide Fuel Cells" en Bruce DW, O'Hare D, Walton RI (eds): "Energy Materials", John Wiley: Chichester, 2011. pp.33-94.

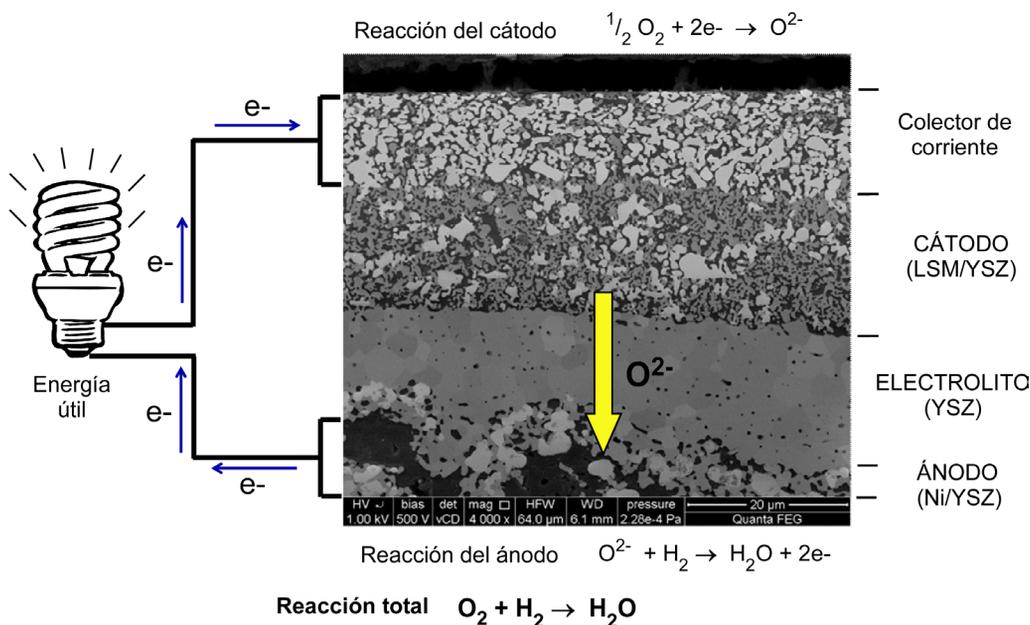


Figura 2. Micrografía SEM de una pila de combustible SOFC mostrando las reacciones que tienen lugar en el ánodo y cátodo. YSZ: circonita estabilizada con itria; LSM: manganita de lantano y estroncio. Micrografía del Autor.

barrido (SEM), en la que se observa la microestructura de una pila SOFC (pila de combustible de óxido sólido) y se muestra, además, el esquema de las reacciones que tienen lugar.

Perspectivas futuras para las pilas de combustible

La investigación en pilas de combustible y tecnologías del hidrógeno es un tema de prioridad máxima dentro del actual programa Horizon 2020 de la Unión Europea, así como de los grandes programas de energía en Japón y Estados Unidos. Uno de los sectores que más apuesta por las tecnologías del hidrógeno es el sector automovilístico. Además, es destacable que todas las empresas automovilísticas disponen ya de prototipos de vehículos que funcionan con hidrógeno. En este sentido, la coreana Hyundai anunció a comienzos de 2013 que para el 2015 pretende fabricar en serie vehículos híbridos con la tecnología de las pilas de combustible. En la actualidad existen alrededor de 200 "hidrogeneras" (estaciones de suministro de hidrógeno para vehículos) en funcionamiento en el mundo, la mayor parte en Europa, Estados Unidos y Asia. Por ejemplo, cabe recalcar que la red de suministro alemana, actualmente con 15 hidrogeneras en funcionamiento, pretende expandirse hasta las 400 hidrogeneras para el año 2023, cubriendo la red de carreteras del país entero.¹⁶ En contraste, en América Latina apenas existen dos hidrogeneras en funcionamiento (Argentina y Brasil) aunque hay plantas piloto en México y Costa Rica.

El potencial de crecimiento de esta tecnología es gran-

de y se estima que el mercado para vehículos de H₂ y sistemas estacionarios de generación combinada de calor y electricidad es de 1600 M\$, con un crecimiento del 100% anual.¹⁷ La introducción masiva del automóvil eléctrico en las ciudades implica generación de potencia eléctrica distribuida a la que no puede hacer frente la red eléctrica actual. Una posible solución sería utilizar la red ciudadana de distribución de gas combinada con estaciones SOFC (pilas de combustible de óxido sólido) de recarga de baterías de vehículos.

Así pues, el reto tecnológico más importante de los próximos años deberá ser una nueva sociedad en la que la energía sea suministrada por fuentes renovables, siendo el hidrógeno el vector energético. Por otro lado, es necesario concienciar a la población hacia un ahorro energético, lo cual implica un cambio en el modelo de sociedad. Lo más impredecible es saber cuándo puede ocurrir ya que, aunque la tecnología parece prácticamente lista, razones sociopolíticas impiden un cambio inmediato.

Recibido: 15 mayo 2014

Aceptado en forma final: 25 agosto 2014

Bibliografía esencial

- Larminie, J. y Dicks, A.: "Fuel Cell Systems Explained". 2ª ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.
- Vielstich, W.; Lamm, A. y Gasteiger, H. A. (Eds): "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications", 4 Volúmenes John Wiley: Chichester 2003.

- Vielstich, W.; Gasteiger, H. A. y Yokokawa, H. (Editors): "Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability", Vols. 5 y 6. John Wiley: Chichester, 2003.
- EG&G Technical Services, Inc.: "Fuel Cell Handbook" (7ª ed.). U.S. Department of Energy, West Virginia 2004 (📄)