

## EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO: MUCHO HECHO PERO CASI TODO POR HACER

*José R. Ares, Fabrice Leardini, Carlos Sánchez,  
José F. Fernández e Isabel J. Ferrer*

*Dpto. de Física de Materiales. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid*

### RESUMEN

Los autores desarrollan, muy brevemente, los aspectos esenciales de lo que globalmente se denomina “*Sistema Energético Solar-Hidrógeno*” o a veces “*Economía del hidrógeno*”. El hidrógeno, obtenido por descomposición del agua mediante energías primarias renovables (solar, eólica...) se convierte en transportador de energía (*vector energético*) y en combustible limpio. Se discute la conveniencia del uso del hidrógeno en el contexto energético actual, así como los tres pilares fundamentales del uso del hidrógeno como vector energético: su producción usando fuentes renovables, su acumulación mediante diferentes métodos y, finalmente, su combustión.

### 1. EL PROBLEMA DE LA ACUMULACIÓN DE ENERGÍA

En los últimos años se han producido grandes avances en el desarrollo de las fuentes de energía renovables, como la solar o la eólica. La implantación a gran escala de centrales de producción de energía eléctrica basadas en estas fuentes primarias (granjas solares, parques eólicos, etc.) es cada vez más necesaria para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y, con ello, mitigar el impacto del cambio climático en nuestro planeta. Estas fuentes de energía permiten generar energía eléctrica a partir de energía luminosa (luz solar) o mecánica (viento).

La electricidad es el principal vector energético en la actualidad, ya que permite transportar la energía desde las centrales de producción hasta los usuarios, a través de la red eléctrica. Sin embargo, es difícil de almacenar. En la actualidad disponemos de una capacidad de almacenamiento de energía eléctrica muy baja (inferior al 5%), lo que implica que su producción debe estar sincronizada con la demanda, encendiendo y apagando las centrales de producción según las predicciones de consumo, que se van actualizando constantemente. Por tanto, la implantación de centrales de producción renovables requiere, dado su carácter intermitente, el desarrollo de nuevas formas de acumulación de energía a gran escala.

En la actualidad, la mayor parte (alrededor del 99%) de la energía eléctrica que almacenamos lo hacemos usando centrales hidroeléctricas reversibles, bombeando agua desde un nivel inferior a otro superior y almacenando la energía en forma de energía potencial gravitatoria. Sin embargo, estos sistemas de almacenamiento requieren condiciones geográficas adecuadas, no siempre presentes, y además tienen un impacto ambiental considerable. Esto hace necesario pensar en el desarrollo de otras formas de almacenamiento de energía. Una de las más comunes es el uso de baterías, que son dispositivos electroquímicos que permiten almacenar energía eléctrica en forma de energía química de manera reversible.

Para pequeñas aplicaciones, como pueden ser los dispositivos electrónicos más habituales (ordenadores, teléfonos móviles, etc.), la tecnología está muy madura y su uso está ampliamente extendido. Sin embargo, para almacenar energía a gran escala, estos sistemas presentan ciertos inconvenientes. Actualmente se están dedicando grandes esfuerzos para superar esas limitaciones y conseguir desarrollar baterías que permitan almacenar grandes cantidades de energía. En paralelo también se plantean otras posibles formas de almacenamiento de energía. En este contexto, aparece la idea de “power-to-gas” (P2G), tecnologías que permiten transformar energía eléctrica en un combustible gaseoso, como el hidrógeno.

El hidrógeno molecular ( $H_2$ ) es un combustible que al combinarse con el oxígeno genera una gran cantidad de energía (120 MJ/kg) y agua como residuo. Sin embargo, no existen yacimientos de hidrógeno en nuestro planeta. Por tanto, es necesario extraerlo de otros compuestos, empleando una cierta cantidad de energía para ello. Esta energía queda almacenada en forma de enlaces químicos en la molécula de hidrógeno y una parte de ella puede recuperarse después mediante su combustión.

## 2. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

La idea de usar el hidrógeno como vector energético se basa en un ciclo conceptualmente muy sencillo, que aparece representado esquemáticamente en la Figura 1. En primer lugar, es necesario emplear energía (la energía que se desea almacenar, proveniente de los excedentes de producción de centrales renovables) para descomponer las moléculas de agua, generando así oxígeno e hidrógeno, de acuerdo con la reacción  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ . De esta manera, una parte de la energía empleada queda almacenada en los nuevos enlaces químicos formados. Una vez separados estos dos gases, el oxígeno puede enviarse directamente a la atmósfera, mientras que el hidrógeno debe almacenarse adecuadamente para su posterior transporte y/o uso.

Este proceso puede requerir un paso previo de compresión o licuefacción del gas, o bien hacerse directamente, en función del método de almacenamiento empleado, como se discutirá más adelante. Finalmente, cuando se desee usar el combustible y recuperar la energía almacenada debe realizarse la combustión del hidrógeno para formar de nuevo agua (la reacción inversa a la de obtención de hidrógeno), cerrando así el ciclo. La combustión del hidrógeno puede hacerse en un motor de combustión, obteniendo energía mecánica, o en un dispositivo electroquímico conocido como pila de combustible, obteniendo directamente energía eléctrica.

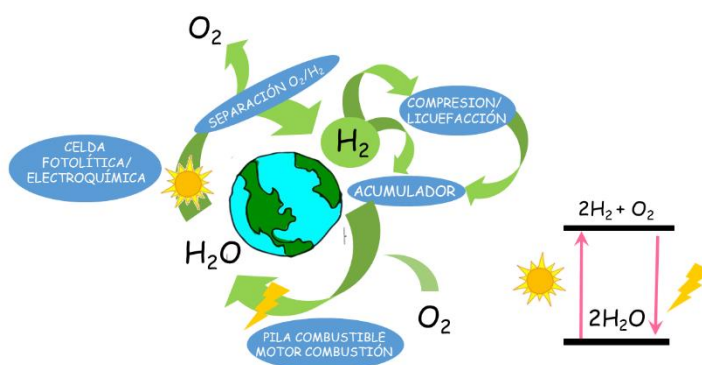


Figura 1. Esquema del sistema energético renovables-hidrógeno, donde se muestran las principales etapas de este ciclo. Se basa en la acumulación de energía en forma química, mediante descomposición del agua en moléculas de hidrógeno y oxígeno, que al volver a recombinarse devuelven una parte de la energía acumulada.

Una de las ventajas de este ciclo energético radica en que usa una materia prima muy abundante, el agua. Esto hace que sea susceptible de emplearse para acumular grandes cantidades de energía, con un impacto medioambiental muy bajo. Además, la tecnología en que se basan los distintos componentes del ciclo del hidrógeno (electrolizadores, separadores, acumuladores, pilas de

combustible, etc.) está bastante madura. Sin embargo, su implantación a gran escala requiere nuevos avances en el ámbito de la ciencia de materiales. Cada uno de dichos procesos utiliza materiales específicos, con propiedades muy definidas.

En la actualidad somos capaces de realizar la mayoría de estos procesos con rendimientos relativamente elevados. El principal problema reside en el coste de los materiales, dado que en muchos casos se emplean materiales nobles (como el Pt, Pd, etc.). Por tanto, uno de los principales objetivos en la actualidad es la investigación de nuevos dispositivos basados en materiales abundantes y con eficiencias elevadas, para lograr que el ciclo del hidrógeno sea económicamente competitivo.

### 3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Hoy en día el hidrógeno es considerado un gas industrial y, básicamente, se consume toda su producción. Es lo que se denomina una producción “cautiva”. El sector de mayor consumo es la producción de amoníaco (61%) seguido de los procesos de refinado de petróleo (23%) y la producción de metanol (9%). El 7% restante se consume en diversos procesos industriales. La demanda mundial de hidrógeno en 2010 fue de 43 Mton y se prevé que ascienda a 50 Mton para 2025. Actualmente, la producción de hidrógeno se lleva a cabo a partir de compuestos con carbono en las siguientes proporciones: el 43% procede de gas natural, el 30% de naftas y el 18% de carbón, sólo el 4% se produce a partir de agua por electrolisis [1].

En el escenario de un sistema energético libre de carbono (y, por tanto, de CO<sub>2</sub>) el hidrógeno juega un papel crucial. Sin embargo, su producción a gran escala requiere todavía un impulso en investigación si se quiere obtener a partir de fuentes de energía renovables y precursores libres de carbono. Puesto que el agua es la mayor fuente de hidrógeno libre de carbono de nuestro planeta y la luz solar la fuente de energía limpia más abundante, los expertos a nivel mundial coinciden en que la rotura de la molécula de agua, utilizando energía solar como fuente de energía, podría ser la alternativa más realista para producir hidrógeno a gran escala en los próximos años.

Esta propuesta no es reciente, la idea de la descomposición del agua a partir de la energía solar fue ya sugerida hace más de 100 años por G. Ciamician [2] pero el término *hidrógeno solar* o *sistema solar-hidrógeno* surgió a principios de la década de los 70, coincidiendo con la primera crisis de petróleo a nivel mundial y fue una apuesta de los investigadores J. O'M Bockris y N. Veziroglu [3]. Este último fundó en 1974 la prestigiosa revista *International Journal of Hydrogen Energy*.

La molécula de agua es muy estable y su descomposición en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> gaseosos requiere una energía de 286 KJ/mol en condiciones normales de presión (1 atm) y temperatura (25°C), casi 6 veces más energía que la necesaria para obtener hidrógeno a partir de gas natural, naftas o carbón. Convencionalmente esta energía suele ser eléctrica (electrolizador) o energía térmica (reactores de alta temperatura). La propuesta del sistema solar hidrógeno es que la energía primaria provenga del sol [4].

La obtención de hidrógeno a partir de agua usando como fuente de energía la energía solar se puede lograr por distintas vías. Las disponibles actualmente son aquellas que utilizan la energía solar para producir electricidad, de forma directa (energía fotovoltaica) o indirecta (energía eólica, biomasa, energía hidráulica...), para alimentar electrolizadores que descomponen el agua electroquímicamente aplicando una corriente eléctrica. Estas tecnologías son comerciales actualmente, tanto las referentes a la generación de energía eléctrica como los electrolizadores.

Existe, además, la posibilidad de descomponer el agua por acción directa de la energía solar, bien por la absorción de energía mediante la captación fotónica, bien por la absorción de calor solar. La descomposición por captación fotónica solo la pueden realizar los fotones de energía superior a 1.5 eV (mínimo teórico) correspondiente a radiación de color rojo. El inconveniente principal es que el agua es transparente a la radiación solar en ese rango de energías, es decir, no absorbe fotones en ese

rango. Por tanto, es necesario utilizar absorbentes fotosensibles, capaces de absorber los fotones y transferir la energía a la molécula de agua para su descomposición.

Estos absorbentes fotosensibles pueden ser compuestos semiconductores o sistemas fotobiológicos. Hasta la fecha los compuestos semiconductores más investigados han sido los óxidos metálicos, entre los cuales destaca el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Sin embargo, estos compuestos, y en concreto el  $\text{TiO}_2$ , absorben radiación solar en la zona del espectro de mayor energía (en el ultravioleta cercano, en torno a 3 eV) de modo que, aunque la energía es adecuada, para la descomposición del agua la eficiencia es baja porque aprovechan muy pocos fotones del espectro solar. Un trabajo clave que propició la investigación en este campo fue el de Fujishima y Honda [5] quienes consiguieron descomponer el agua en un dispositivo del tipo electrolizador utilizando  $\text{TiO}_2$  en vez de un metal como electrodo y energía solar en vez de energía eléctrica como fuente de energía.

A partir de entonces muchos laboratorios hemos seguido diferentes líneas de investigación encaminadas por un lado, a la búsqueda de nuevos compuestos (de base sulfuro, o compuestos orgánicos como colorantes, por ejemplo) y por otro, a la modificación de la estructura y composición de los óxidos, de modo que los materiales a utilizar absorban fotones con energías en la zona del visible que es aquella en la que el espectro solar tiene su máximo y la energía es suficiente para descomponer el agua. A su vez los materiales absorbentes pueden utilizarse como fotocatalizadores en reactores químicos (fotocatálisis) o como electrodos en dispositivos del tipo electrolizador (fotoelectrolisis).

En la fotoelectrolisis se pueden utilizar simultáneamente energía eléctrica y energía solar y, por tanto, permite utilizar absorbentes fotosensibles con propiedades menos optimizadas. Las ventajas de este sistema son que la energía eléctrica consumida por la reacción puede llegar a ser mucho menor que la energía necesaria en un electrolizador convencional y que los gases ( $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ) se producen en zonas separadas (como en un electrolizador convencional) por lo que no es necesario el proceso de separación de gases que se utiliza en los reactores químicos. Las características físicas que tienen que tener los absorbentes fotosensibles para ser utilizados en fotocatalisis y en fotoelectrolisis son básicamente las mismas y por ello se trabaja en muchos casos con los mismos materiales, si bien es cierto que los requisitos en cuanto a determinadas características estructurales como el tamaño de partícula o el tamaño cristalino pueden ser algo diferentes.

En el Grupo de Investigación MIRE (Materiales de Interés en Energías Renovables) de la UAM trabajamos desde hace más de una década en el estudio de compuestos de base sulfuro con propiedades fotosensibles que puedan ser utilizados como absorbentes de la radiación solar en fotoelectrolizadores. En concreto hemos estudiado compuestos monosulfuros ( $\text{PdS}$ ) [6], disulfuros ( $\text{FeS}_2$ ) [7] y trisulfuros de metales de Ti, Nb, Zr y mixtos [8-9], obteniendo  $\text{H}_2$  con todos ellos, aunque el más eficiente para la fotoelectrolisis del agua hasta el momento ha resultado ser el  $\text{TiS}_3$ .

El uso de sistemas fotobiológicos como absorbentes fotosensibles es más reciente. El ejemplo más característico de conversión de energía solar en energía química es la fotosíntesis natural, en la que se generan compuestos de alto contenido energético (azúcares) a partir de  $\text{CO}_2$  y agua con el aporte de la energía solar, pero en la fotosíntesis no se produce  $\text{H}_2$ . El reto es acoplar al sistema fotosintético una enzima (hidrogenasa, niotrogenasa) que produzca  $\text{H}_2$ . Los sistemas fotobiológicos más efectivos están basados en microalgas y cianobacterias. La ventaja principal de estos sistemas es su bajo coste, sin embargo, se saturan con bajos niveles de radiación y su eficiencia disminuye rápidamente con el tiempo, además de que, finalmente, hay que separar el  $\text{H}_2$  del resto de los gases que se generan en el reactor. La solución pasa por la ingeniería genética para poder mejorar las propiedades de los microorganismos. Un ejemplo significativo de estos sistemas son las algas *Chlamidomonas reinhardtii*, con las que se han conseguido eficiencias del 15-20% [10].

En cuanto a la descomposición fototérmica (o termólisis) del agua, la temperatura mínima necesaria para que se produzca la descomposición térmica de la molécula de agua está por encima de 2200°C. Para obtener eficiencias del orden del 20% en la termólisis del agua son necesarias temperaturas del orden de 2500°C y factores de concentración solar mayores de 4000, los cuales sólo se alcanzan con sistemas de concentración de disco parabólico y hornos solares. Esto hace inviable este método para la producción de hidrógeno a gran escala. Por este motivo se está investigando lo que se conoce como ciclos termoquímicos, que se basan en la oxidación-reducción de algunos metales en forma de óxidos en presencia de agua, en los cuales una de las reacciones del ciclo se desarrolla con generación de hidrógeno. En estos ciclos, la generación de hidrógeno se produce a temperaturas más bajas que la termólisis directa del agua.

Uno de los ejemplos más significativos está basado en el uso de óxidos de Fe, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se descompone generando  $\text{O}_2$  y  $\text{FeO}$ . Este último se hidroliza en presencia de agua a 1200°C generando  $\text{H}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , es decir, se reduce la temperatura de generación de  $\text{H}_2$  [11]. Estos ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos se están investigando desde hace más de una década en la Plataforma Solar de Almería en distintos proyectos, algunos de ellos participados por empresas.

La colaboración entre investigación fundamental y aplicada es, como en muchos otros aspectos de la ciencia, primordial para avanzar en la generación de  $\text{H}_2$  renovable a gran escala [12].

#### 4. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

A diferencia de lo que sucede en otros sistemas, donde la energía se acumula frecuentemente en forma de combustibles líquidos o sólidos (gasolina, carbón,...), el hidrógeno es un gas en condiciones normales de presión y temperatura y, como tal, su acumulación plantea desafíos íntimamente relacionados con el aumento de su densidad energética por unidad de volumen y su seguridad. Así, la acumulación de 1 kg de hidrógeno implica, mediante diferentes vías, una drástica reducción del elevado volumen que ocupa ( $11 \text{ m}^3$ ) como gas a 25°C y a 1 bar de presión. Esta disminución debe mantener, además, ciertos requisitos de seguridad y económicos en función de la aplicación en la que va a ser utilizado. En este contexto, hay dos maneras básicas de reducir ese volumen: mediante un aumento de presión (Ley de Boyle-Mariotte) y/o mediante una disminución de la temperatura (Ley de Gay-Lussac)

El primer caso, el hidrógeno se acumula en botellas bajo presiones elevadas. La tecnología actual permite comprimir y acumular el hidrógeno molecular en el interior de botellas de fibras de carbono reforzadas, hasta presiones de alrededor de 800 bar. Esto permite alcanzar valores de densidad volumétrica ( $36 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ ) más de dos órdenes de magnitud superiores que en condiciones normales ( $0,09 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ ). Sin embargo, a pesar de que estas presiones ya permiten comenzar la utilización comercial de hidrógeno en ciertas aplicaciones con moderadas restricciones de espacio [13], un posterior aumento de la densidad volumétrica requiere el uso de muy altas presiones. Esto, a su vez, implica una mayor posibilidad de fugas, con el consiguiente riesgo, además de requerir contenedores con paredes de mayor espesor (para soportar esas elevadas presiones), disminuyendo la densidad gravimétrica del sistema (mayor peso del sistema botella + hidrógeno). Actualmente, la investigación se centra en encontrar materiales más ligeros, capaces de soportar presiones extremadamente altas (>1000 bar) y de coste moderado para construir nuevos depósitos.

El segundo caso es la acumulación en estado líquido de las moléculas de  $\text{H}_2$ . Para ello, se necesita mantener el hidrógeno en el interior de botellas a una temperatura inferior a -251 °C. En esas circunstancias la capacidad volumétrica es el doble que la obtenida a alta presión ( $74 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ ), pudiendo ser un método válido para ciertas aplicaciones. Sin embargo, el elevado coste energético del proceso de licuefacción del hidrógeno, así como la necesidad de aislar térmicamente las botellas para evitar la evaporación (0,4%/día en botellas de  $50 \text{ m}^3$ ), restringen drásticamente su uso a aquellos

sistemas dónde el coste del hidrógeno no sea importante y dónde se consuma en un periodo de tiempo no muy largo.

Además de esas dos vías, hay un tercer método para acumular hidrógeno molecular que es mediante el fenómeno de la fisisorción. Este fenómeno consiste en aprovechar la interacción entre los átomos de la superficie del sólido y las moléculas de hidrógeno (mediante fuerzas de Van der Waals) que llevan a que las moléculas de H<sub>2</sub> sean adsorbidas en su superficie. Por lo tanto, sólidos con una elevada superficie específica serían capaces de acumular grandes cantidades de H<sub>2</sub>. En este ámbito, la investigación se centra en materiales como los nanotubos de carbono, zeolitas o compuestos organometálicos porosos (MOFs), que presentan superficies específicas de superiores a 2000 m<sup>2</sup>/g, con capacidades volumétricas similares a las mostradas por la acumulación en estado líquido y almacenan entre 5-10 % de hidrógeno en peso. Su principal problema es que, debido a la propia naturaleza débil del enlace químico (1-10 kJ/mol), solo es posible alcanzar esos valores de acumulación utilizando presiones moderadamente altas (<100 bar) y bajas temperaturas (< -173 °C) planteando problemas de coste y de manipulación, lo que hace que este método de acumulación todavía se encuentre en la fase de investigación básica.

Hay otra manera de acumular hidrógeno: en forma de hidrógeno atómico, llamada también acumulación en estado sólido [14,15]. Para ello, el hidrógeno se almacena en el interior de un elemento o aleación metálica mediante una reacción química, del tipo  $M + \frac{x}{2}H_2 \rightarrow MH_x$  (siendo M dicho elemento o aleación metálica). Comparada con los métodos anteriores, esta vía es muy atractiva dada su versatilidad, su elevada capacidad volumétrica (que puede llegar a doblar la exhibida por la acumulación en estado líquido) y su seguridad (el hidrógeno se encuentra formando parte del compuesto).

En principio, la idoneidad del elemento elegido depende de parámetros tales como la temperatura y presión a la cual se producen las reacciones de absorción/desorción de hidrógeno (consideraciones termodinámicas determinadas por la energía de Gibbs de la reacción) y de la rapidez de la misma (consideraciones cinéticas determinadas por las energías de activación de los procesos). Otros parámetros a tener en cuenta son su ciclabilidad (número de absorciones/desorciones de hidrógeno), así como su capacidad de acumulación gravimétrica (cantidad de hidrógeno por unidad de masa). Todos estos parámetros pueden ser, más o menos, sintonizables en función del compuesto.

En este contexto, atendiendo a la estabilidad de estos compuestos, se pueden definir dos familias principales [14,15]. En primer lugar, los intermetálicos, esto es, compuestos con una fórmula química AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub> y AB (siendo A y B elementos con alta y baja afinidad al hidrógeno, respectivamente) y que presentan un enlace metálico moderado con el hidrógeno (20-30 kJ/mol). Estas familias han sido ampliamente investigadas y son capaces de absorber/desorber hidrógeno en pocos minutos presentando una buena reversibilidad a temperaturas y presiones razonables (<100°C, 1-10 bar). Son idóneas para aplicaciones estacionarias, por ejemplo para acumular hidrógeno proveniente de fuentes renovables como la solar y la eólica y están bien establecidas comercialmente desde hace más de dos décadas.

Nuestro grupo de investigación ha diseñado y construido un acumulador basado en este tipo de compuestos con fines, principalmente, didácticos (Figura 2). Como contrapartida, debemos decir que exhiben una baja capacidad de acumulación por unidad de masa (almacenan menos de un 2% peso) lo que limita su utilización en aplicaciones móviles y, además, muchos de ellos están formados por elementos químicos tales como, tierras raras, titanio, níquel, zirconio... que encarecen moderadamente el coste final.

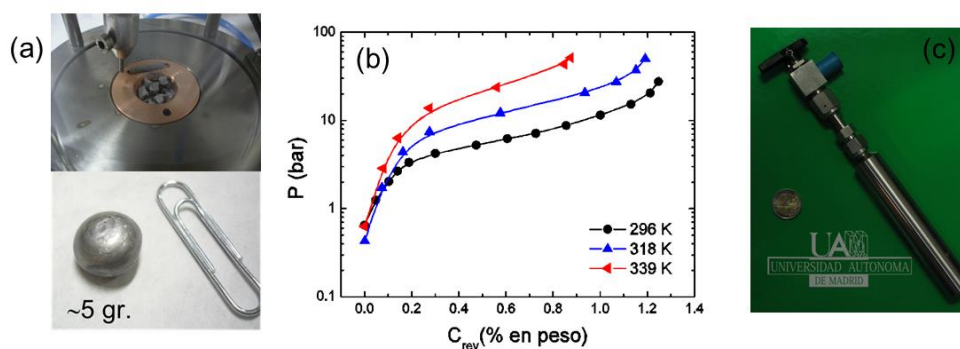


Figura 2. (a) Horno de arco empleado para la fusión de metales (en la imagen inferior se muestra una de las aleaciones obtenidas). (b) Curvas características presión-composición de los hidruros formados con esas aleaciones, a distintas temperaturas. (c) Acumulador de hidrógeno realizado por el grupo MIRE con un hidruro metálico basado en las aleaciones obtenidas. Volumen = 50 cm<sup>3</sup> y capacidad similar a una botella de hidrógeno gaseoso de 100 cm<sup>3</sup> a 250 bares (2.2 g de H<sub>2</sub>).

El uso de elementos más ligeros como los alcalinos (Na, K,...) y/o alcalino-térreos (Ca, Mg,...) permite aumentar sustancialmente las capacidades gravimétricas (>10% peso) con la ventaja de ser, en general, más abundantes y de menor coste [16]. Sin embargo, los hidruros de estos compuestos son más estables debido al carácter iónico del enlace del hidrógeno con el elemento (40-80 kJ/mol), lo que impide la rápida absorción/desorción de hidrógeno a temperaturas menores de 200 °C. Además, el elevado calor asociado a la reacción (~1-3 kJ/g) debe ser gestionado para optimizar la cinética de los procesos de absorción/desorción de hidrógeno. Hoy en día, se realiza un enorme esfuerzo de investigación para poder solucionar estos problemas, que van desde el ámbito de la físico-química de materiales (en relación con la síntesis de nanoestructuras y nanomorfologías basadas en estos elementos) hasta la ingeniería para optimizar el transporte de calor en los acumuladores.

Finalmente, hay dos grupos basados también en elementos ligeros, aunque mucho más complicados desde el punto de vista estructural, pero que presentan una capacidad gravimétrica de acumulación que puede llegar al extraordinario valor de un 20 % en peso. Son los llamados hidruros complejos y químicos. Esta característica los convierte en competitivos para todo tipo de aplicaciones que requieran movilidad y elevada energía (equipos portátiles, drones...). Estos grupos están formados por compuestos tales como los borohidruros, alanos y amidas, con fórmulas químicas del tipo M<sup>n+</sup>[BH<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> y M<sup>n+</sup>[AlH<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> y M<sup>n+</sup>[NH]<sup>n-</sup>, respectivamente (donde M es un metal de valencia n y B, Al y N son los elementos boro, aluminio y nitrógeno).

Hay una gran variedad de comportamientos entre los compuestos de estas familias. Así, existen compuestos muy estables, como el borohidruro de litio (LiBH<sub>4</sub>), en los que se necesitan altas temperaturas para liberar la gran cantidad de hidrógeno que tiene acumulado, o muy inestables, como el borano de amoníaco NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, que liberan el hidrógeno a temperaturas cercanas a la ambiente [17]. Además son acumuladores no reversibles (de un solo uso), lo que evita una gestión específica del calor en los depósitos. Sin embargo, en la mayoría de los casos, debido a la complejidad de sus estructuras el hidrógeno es, frecuentemente, liberado en varias etapas, con otras especies químicas y con cinéticas demasiado lentas lo que limita su uso. Actualmente, la investigación que se realiza en estos compuestos es, en su mayor parte, de carácter fundamental.

En definitiva, en la actualidad hay diferentes maneras de acumulación del hidrógeno tal como se observa en la Figura 3. Desde la acumulación en botellas de alta presión, idónea para aplicaciones donde el coste sea importante, se necesiten grandes cantidades de hidrógeno y no existan restricciones de volumen, hasta en hidruros donde su gran variedad permite un uso *ad hoc* en diferentes aplicaciones (estacionarias, móviles, de un solo uso, de alta temperatura,...) ofreciendo además ventajas relacionadas con su seguridad, eficiencia y capacidad frente a los métodos convencionales. En muchos de estos hidruros (la familia de hidruros metálicos) la tecnología es madura y se han desarrollado,

desde hace años, acumuladores comerciales, pero en otras familias (hidruros iónicos y complejos) es necesario todavía realizar tanto investigación fundamental como desarrollo técnico para poder ofrecer soluciones más viables al problema de la acumulación y, en consecuencia, poder lograr una mayor implantación de la economía del hidrógeno.

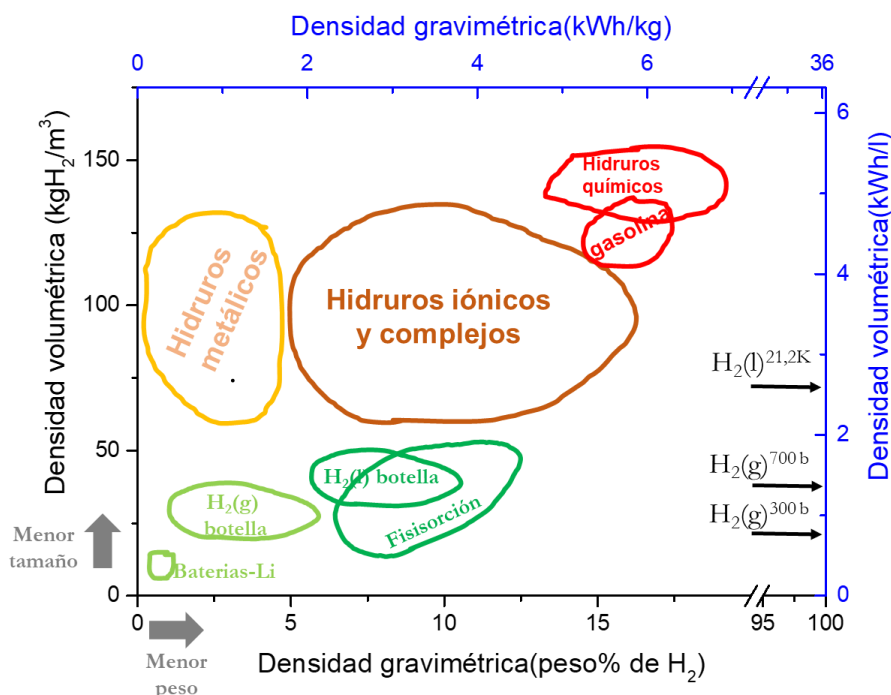


Figura 3. Capacidades de acumulación de hidrógeno por unidad de volumen y de peso de las diferentes vías de acumulación de hidrógeno descrito en el texto. Se incluyen las baterías de litio y la gasolina por motivos de comparación.

## 5. USO DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

Por último, el hidrógeno generado y almacenado permitirá proporcionar energía térmica o eléctrica que son las formas de energía que consumimos a nivel mundial y a partir de las cuales podemos obtener energía mecánica. La combustión del hidrógeno puede proporcionar energía térmica o “calor” en un reactor de combustión, para su uso tanto a gran escala en la industria o para uso residencial, como a pequeña escala en motores de combustión interna en los vehículos. Por otra parte, las pilas de combustible pueden proporcionar energía eléctrica y térmica, dependiendo de las características de las mismas. En una pila de combustible se produce también la reacción de oxidación del hidrógeno, por intercambio electrónico en un dispositivo similar a una batería, siendo el agua el único producto de la reacción.

Las primeras pilas de combustible se diseñaron en 1839 por Grove, pero su desarrollo está ligado a la industria aeroespacial ya que su primera aplicación comercial fue en las naves Apolo, como fuente de potencia a bordo para la alimentación de los equipos electrónicos, en la década de los 60 del siglo XX. Actualmente existen distintos diseños de pila de combustible que ofrecen distintas capacidades de generación de energía para responder a las distintas necesidades de los sistemas a los que se aplican, sector residencial, transporte, industria, etc. En concreto, las pilas de combustible para el transporte es un sector en creciente expansión debido a la posibilidad de tener vehículos eléctricos de recarga rápida, ya que en ellos parte del sistema de baterías se sustituye por pilas de combustible y la recarga se produce sustituyendo el depósito de hidrógeno vacío por uno lleno. En la actualidad existe un campo de investigación extenso en el campo de las pilas de combustible para mejorar su eficiencia y durabilidad, así como en la búsqueda de materiales más abundantes y menos contaminantes en su extracción y gestión de sus residuos para su fabricación.



## 6. CONCLUSIÓN

En conclusión, actualmente quedan algunos aspectos de los distintos procesos del ciclo del hidrógeno que hay que desarrollar y problemas asociados que quedan por resolver para conseguir la implantación del hidrógeno en el Sistema energético actual. El objetivo es triple:

- Por un lado, ultimar el proceso de fotólisis del agua (descomposición mediante radiación solar) en la interfase entre un semiconductor y el agua. La investigación se centra en las estructuras semiconductoras.
- En segundo lugar, acumular y transportar el hidrógeno obtenido. La investigación se centra fundamentalmente en diversas familias de hidruros sólidos.
- Y tercero, desarrollar las tecnologías y recursos para consumir/usar el hidrógeno en los ámbitos del transporte, doméstico o industrial. La implantación de la combustión del hidrógeno y de las pilas de combustible, es el objetivo.

Mucho se ha hecho y mucho queda por hacer.

## 7. REFERENCIAS

- [1] S. Banerjee, N.M. Musa, A.B. Jaafar (2017): "Economic assessment and prospect of hydrogen generated by OTEC as future fuel". *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 26-37.
- [2] G. Ciamician (1912): "The Photochemistry of the Future". *Science* 36, 385.
- [3] J. O'M. Bockris (1975): *Energy, the solar hydrogen alternative*. Wiley.
- [4] M. Barawi, J.M. Clamagirand, M. Ponthieu, S. Yoda, J.R. Ares, J. Bodega, J.F. Fernández, I.J. Ferrer, F. Leardini, C. Sánchez (2013): "El sistema energético Solar-Hidrógeno: Semiconductores para fotogeneración de hidrógeno". *Revista de la Real Sociedad Española de Física*, 27, 47-54.
- [5] A. Fujishima y K. Honda (1972): "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature* 238, 37.
- [6] M. Barawi, I.J. Ferrer, J.R. Ares, C. Sánchez (2014): "Hydrogen evolution using Palladium Sulfide (PdS) Nano-corals as Photoanodes in aqueous solution". *ACS Applied Mater. & Interfaces* 6, 20544-20549.
- [7] M. Barawi, S. Yoda, E. Flores, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez (2016): "Hydrogen Photogeneration by visible light using an earth abundant photocatalyst: pyrite". *J. Phys. Chem. C* 120 (18), 9547-9552.
- [8] E. Flores, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez (2016): "Synthesis and characterization of a novel family of layered thrichalcogenides for assisted hydrogen photogeneration". *Phys. Status Solidi (RRL)* 10, 802-806.
- [9] E. Flores, J.R. Ares, C. Sánchez, I.J. Ferrer (2019): "Ternary transition titanium-niobium trisulfide as photoanode for assisted hydrogen photogeneration". *Catalysis Today* 312-322, 107-112.
- [10] K. Batyrova, P.C. Hallenbeck (2017): "Hydrogen Production by a *Chlamydomonas reinhardtii* Strain with Inducible Expression of Photosystem II". *Int. Mol. Sci.* 18, 647-661.
- [11] T. Kodama, N. Gokon (2007): "Thermochemical cycles for High Temperature Solar hydrogen production". *Chem. Rev.* 107, 4048-4077.
- [12] K. Ayers (2017): "Gigawatt-scale renewable hydrogen via water splitting as a case study for collaboration: The need to connect fundamental and applied research to accelerate solutions". *MRS Energy & Sustainability* 11, 1-10.
- [13] <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/new-toyota-mirai>
- [14] A. Fernández, C. Sánchez, O. Friedrichs, J.R. Ares, F. Leardini, J. Bodega, J.F. Fernández (2010): "Hidruros sólidos como acumuladores de hidrógeno". *Revista Española de Física, RSEF*, enero-marzo, pág. 63.

- [15] Q. Li, Y. Sun, T. Wang, P. Modi, C. Cazorla, U. Demirci, J.R. Ares, F. Leardini, F. Aguey-Zinsoi (2019): “How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks” *Adv. Sustainable Sys.* pág. 1900043.
- [16] K.F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares (2010): “Hydrogen in magnesium: New perspectives towards functional stores” *Energy Environ. Sci.*, 3, pág. 526.
- [17] M.J. Valero-Pedraza, V. Gascón, M.A. Carreón, F. Leardini, J.R. Ares, A. Martín, M. Sánchez-Sánchez, M.A. Bañares (2016): “Operando Raman-mass spectrometry investigation of hydrogen release by thermolysis of ammonia borane confined in mesoporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 226, pág. 454.