

Hidrogeno energia-bektorea II. Gordetzea eta energia-lorpena

J.L. Ayastuy

Ingeniaritza Kimikoa Saila. Zientzia eta Teknologia Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU).
Sarriena Z/G, 644 posta kutxatila.
48080-Bilbao
Helbide elektronikoa: joseluis.ayastuy@ehu.es

Bai, lagunak; etorkizunean, ura erregai bezala erabiliko dela uste dut; uraren osagaiak diren hidrogenoa eta oxigenoa, banatuta edo batera erabiliz, energia-iturri agortezina izango dira, eta ikatzak eskaintzen duena baino gehiago eskainiko digute.

Uharte misteriotsua
Jules Verne, 1874

Laburpena: Aurreko artikulu batean [Ekaia 21 (2008) 65-88] hidrogeno-ekonomiaren lehen zatia den hidrogeno-ekoizpena aztertu da. Haren jarraipena den lan honetan hidrogeno-ekonomiaren beste bi zatiak aztertuko dira: gordetzea eta erabilera azken buruko energia bihurtzeko. Hidrogeno-ekonomiarako trantsizioan ari garen honetan, bi prozesuak hobetzen eta garatzen ari dira teknologiaren ikuspuntutik, besteak beste, kostuak murrizteko. Ahal den bolumen txikiena erabiliaz hidrogenoa gordetzeko metodo fisiko eta kimikoen deskribapena aztertuko dira hemen, bai eta arlo horietan ikerkuntzak dauzkan erronka nagusiak ere. Azkenik, hidrogenotiko energia-lorpenerako metodo eraginkorrena den erregai-pilaren egitura eta eragiketa aztertuko dira.

Abstract: In a previous work [Ekaia 21 (2008) 65-88], some aspects related to the production of hydrogen were treated. This complementary work concerns the storage and the use of hydrogen as an energy carrier. Both processes have to be necessarily improved before hydrogen economy could be implemented. In this work, the state of the art of both processes is described and discussed in terms of research challenges.

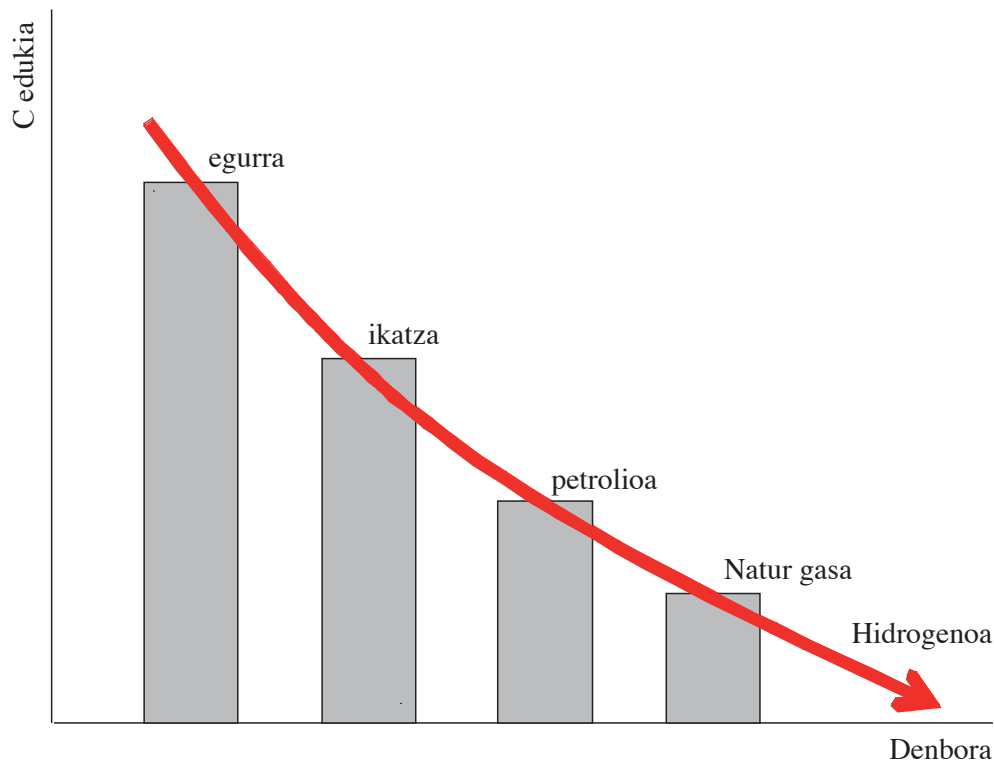
SARRERA

Ura, petrolioa, ikatza eta biomasa bezalako lehengai desberdinak erabiliaz hidrogeno-ekoizpena egiten da. Hidrogeno findua lortzea da pro-

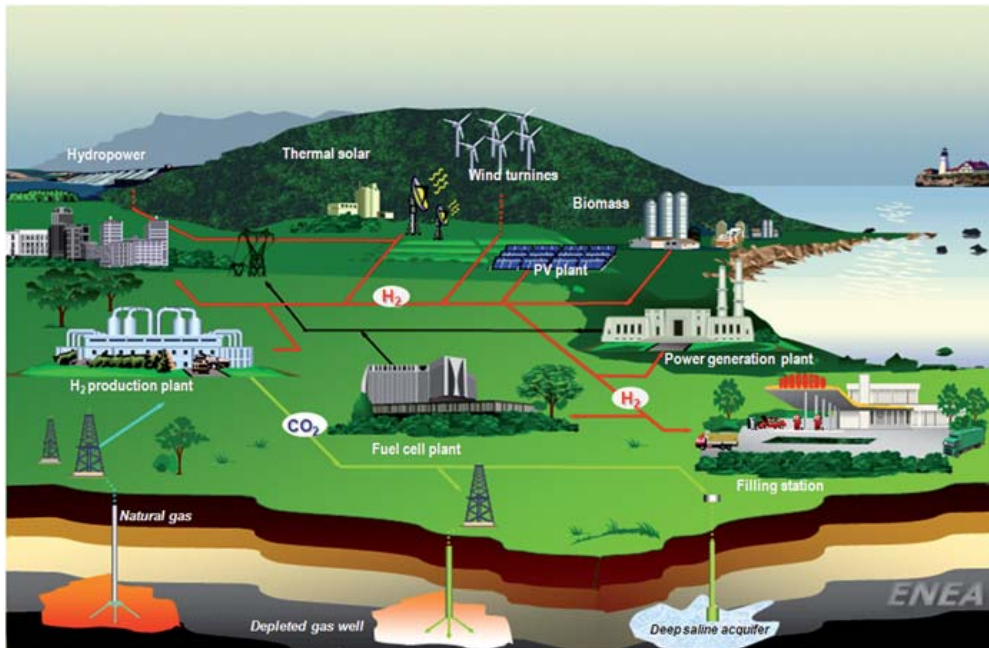
zesu hauen guztien helburua, batez ere PEM moduko erregai-pilara elika daitekeen karbono monoxido edukiari dagokionez. Ekoizten den hidrogenoa une berean erabili ordez (konplexu petrokimikoetan, adibidez, ekoiztu ahala erabiltzen da) gorde egin daiteke behar den une eta lekuan elektrizitatea sortuz erabiltzeko (ibilgailuetan edo etxebizitzan elektrizitate horniduran). Helburu horiek ikusmiran izanda, hainbat teknologia ikertzen ari dira: batzuk, guztiz garatuta daude; beste batzuk, ordea, ikertze eta garapen fasean daude. Lan honetan, hidrogenoa gordetzeko metodo nagusiak eta hidrogenotiko energia elektrikoaren lorpenerako erregai-pilaren funtzionamendua azalduko dira.

HIDROGENO-EKONOMIA: IKUSPEGI OROKOR LABURRA

Hidrogeno-ekonomia deritzo energia bektore unibertsal bezala hidrogenoa erabiltzen duen gizarte industrializatuaren sistemari [2]. Gure gizartearen aurrerapenekin batera energia-iturriak aldatuz joan dira eta 1. irudian ikusten den moduan, erregaien karbono edukiaren joera gutxitzekoa izan da. Gaur egun, energia bektore nagusiak petrolioa eta natur gasa



1. irudia. Energia-iturri bezala gizakiak denboran zehar erabili dituen erregaien karbono edukia.



2. irudia. Hidrogeno-ekonomia garatzen duen ikuspegia. ENEAk baimena eman digu irudia zuzenean erabiltzeko [3].

dira baina etorkizunean (epe ertain-luzean) hidrogenoak ordezkatu dituela aurreikusten da. 2. irudiak adierazten duen etorkizun jasangarriagoan energia-eskaeraren zati handi bat hidrogenoak hornituko duela uste da: hidrotermikoa, eguzkikoa, eolikoa edo biomasakoa bezalako energia-iturri berriztagarriak eta natur gasa bezalako beste batzuk erabilia hidrogeno ekoiztuko da elektrolisia edo erreformatua bezalako eragiketen bidez [1], eta erregai-piletan elektrizitatea sortzeko izango da hidrogeno honen azken erabilera.

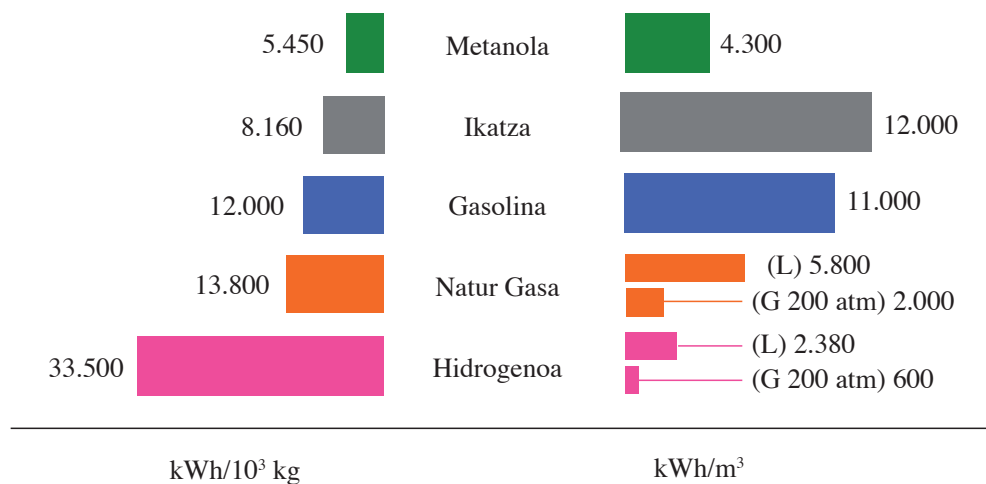
Erregai fosiletatik elektrizitatea ekoizteko prozesua zentralizatua da: zentral elektriko handietan ekoiztu eta distantzia luzeetaraino banatzen da tentsio altuko sare elektrikoaren bitartez. Hidrogenoak, elektrizitatearen ekoizpen ez-zentralizatua eta, ondorioz, erkidego txikien autohornidura bermatzen du [4]. Adibidez, ospitale edo ikastetxe batek, bere instalazioetan ekoiz dezake behar duen elektrizitatea, hidrogenoaren sortze, biltegitze, eta erabilerako ziklo guztia eginez.

Baina hidrogeno-ekonomiara heltzeko, hainbat arazo konpondu behar dira: batez ere hidrogeno ekoizpena merkatzea, petrolioak edo natura natur gasek dauzkaten azpiegituren antzerako hidrogeno hornidurarako azpiegiturak eraikitzea edo teknologiaren garapen maila handitzea (hau da, gordetze-sistema egokia lortzea) [5]. Aurretik aditzera emandako egoera ideala

ezkor ikusten dutenak ere badira [6]. Bitartean, gaur egungo petrolio eta natur gaseko ekonomiatik abiatuta trantsizio garai bat egongo da.

HIDROGENOA GORDETZEKO METODOAK

Elektrizitatea ez bezala, hidrogenoa gorde edo metatu daiteke. Energia-bektore bezala hidrogenoari ematen zaion erabilera hedatzeko garraio eta gordetze sistema merkeak lortu behar dira. Honek aldaketa itzela ekarriko die gaur egun hain hedapen zabalekoak diren erregai fosilen garraio- eta gordetze-sistemei. Hidrogenoa gordetzeko behar den bolumen handia arazo larria da batez ere hidrogenoz elikatutako elikatutako PEM erregai-piladun ibilgailuetan. Hidrogenoak, beste erregai arruntek baino askoz ere energia eduki handiagoa du masa-unitateko, baina eduki hori oso txikia da bolumen-unitateko. Horregatik, merkaturatzeko unean erronka handia bilakatu da hidrogenoa erabiltzen duen PEM erregai-piladun ibilgailuko gordailuaren tamaina txikitzea. 3. irudian agertzen da energia kimikoa nola aldatzen den hainbat erregairen masa- eta bolumen-unitateko.



3. irudia. Hainbat erregaik duten energia edukia, masa- eta bolumen-unitateko.

Hidrogenotiko energia lorpenari dagokionez, bi aplikazio bereizi behar dira: gailu mugigarrientzako aplikazioak (ibilgailuetan edo sakelako telefonoentzako baterietan), eta aplikazio finkoak (etxebizitzak, ikastegiak edo ospitaleak hornitzeko). Merkatuko ibilgailuetan erabili ahal izateko, Amerikar Estatu Batuetako gobernuko Energia Sailak (DOE) helburu hau ezarri du hidrogenoaren gordetze-sistamarako: gordetako hidrogenoa/gordetze-sistemaren pisua erlazioa gutxienez 0,06a izan behar da, hau da, gordetzen den hidrogenoaren masa, gordetze-sistemaren % 6a behar du [7].

Gasolina edo diesela erabiltzen duten ibilgailuetan 400 km ibiltzeko ~24 kg erregai erabiltzen diren heinean, hidrogenoz elikatutako erregai-pilarekin dabilen ibilgailuak ~2,4 kg hidrogeno beharko lituzke ibilbide bera egiteko, hau da, 29 m³ hidrogeno, egoera estandarrean, gas moduan. Baina, bolumen hau ibilgailua beraren bolumena baino hainbat aldiz handiagoa da! Orduan, nola gorde hidrogenoa modu erabilgarrian?

Hidrogenoa gordetzeko metodo fisikoak zein metodo kimikoak erabil daitezke. Lehenengoek hidrogenoa konbinatu gabe gordetzen duten bitartean, azkenekoen hidrogenoa konposatu kimiko moduan konbinatuta gordetzen dute.

Hidrogenoa gordetzeko metodo fisikoak

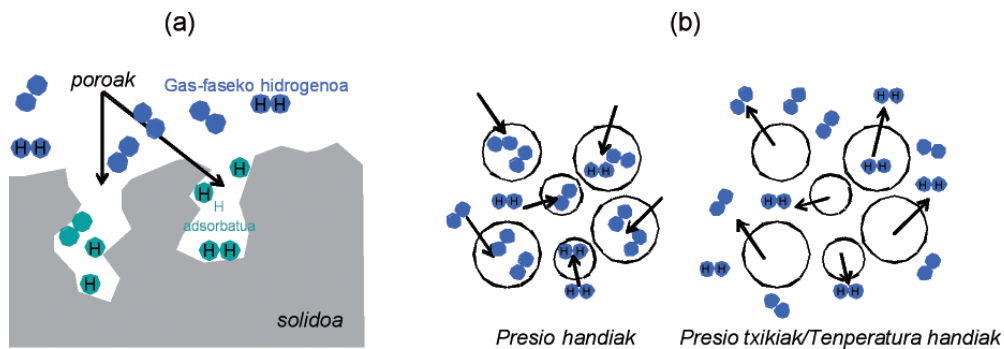
Giro-tenperaturan eta presioan kilogramo bat hidrogeno gasek ~11 m³ betetzen du eta beraz, presio handian konprimitutako gas moduan gordetzeko biltegi bereziak erabili behar dira, zilindro formakoak gehienetan. Biltegi hauetan 200-700 atm tartean eta giro-tenperaturan gordetzen da hidrogenoa. Hauskortasuna saihesteko, altzairuzkoak edo arinagoak diren karbono-zuntzekin indartutako konpositez egindakoak dira biltegi hauek. Ibilgailuan erabiltzeko bolumen txikiagoa bete dezan, presio handiagoak erabili behar direnez (700 atm inguru), konpresio-kostu handiak dauzkate (gordetako hidrogenoak daukan energiaren % 8 inguru konpresioa egiten erabili behar da).

Hidrogenoa likido egoeran gorde nahi bada, 20-30 K tarteko tenperatura txikian izan behar da, 1-200 atm tartean. Hozte prozesuan, gordetako hidrogenoaren energiaren % 30 inguru xahutzen da. Halako tenperatura txikiak luzaro mantentzeko oso ondo isolatutako biltegiak izan behar dira. Gainera, biltegiko presioa modu arriskutsuan handitu ez dadin, ez dira hermetikoki ixten eta hidrogeno-ihesak gertatzen dira. Horrelako hidrogeno likidodun biltegi kriogenizatuak espazio-ontzien teknologian erabiltzen dira, espazio-ontziak espaziora abian jartzeko. Gas fasean konprimitutako hidrogenoa bezala, metodo hau arriskutsua izan daiteke, biltegiaren hauste baten kasuan eztanda bat gerta litekeelako. Gainera, gordailuak bete ahal izateko, azpiegitura berezi bat behar da gaur egun gasolinarako dagoenaren antzera.

Solido porodunen gainazalean hidrogenoa adsorbi¹ daiteke (4(a) irudia). Hidrogenoa gordetzeko modu honek askoz ere segurtasun maila handiagoa eskaintzen du aurreko bi metodoek baino. Solidoan metatutako

¹ Adsortzioa solidoen gainazaleko fenomeno da: solidoen gainazaleko molekulek gas faseko molekulekiko erakarpen fisiko zein kimikoak jasan ditzakete, eta hori dela-eta, gasaren molekulak «itsatsita» gelditzen dira. Presio handiek eta tenperatura txikiek adsortzioa laguntzen dute [10]. Solidoan adsorbitutako gasaren askatze eragiketa desortzioa da.

hidrogenoa gas moduan askatzeko (hau da, desortzioa gertatzeko), adsortzio-desortzio prozesua itzulgarria izan behar da. Gainera, hidrogenoaren hornidura azkar gerta dadin desortzioa ahalik eta azkarrena izan behar da, eta eroso izateko tenperatura normalean gertatu behar da eragiketa. Masa-unitateko ahalik eta hidrogeno gehien metatzeko, komenigarria da solidoa gainazal espezifiko handikoa eta porotasun handikoa izatea, (adibidez ikatz-aktibatuek $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$ inguruko azalera izan dezakete). Ikatz aktibatuan eta grafitoan oinarritutako materialak (grafitozko nano-hodiak) dira adsortziorako gehien erabiltzen direnak baina zeolita eta transizio metalen-oxidoen egiturak (MOF) bezalako materialak aztertzen ari dira ikerlariak, adsortzio-ahalmen handiko gordailuak direlako [8,9]. Oro har, material hauen adsortzio ahalmena % 5 ingurukoa da masa eran eta 100 K-ko tenperaturan; giro-tenperaturan ordea, % 2raino jaisten da ahalmena.



4. irudia. (a) Adsortzio prozesua. (b) Beirazko mikroesferen erabilera hidrogenoa gordetzeko.

Bitxikeria bezala, beirazko mikroesfera hutsen erabilera aipa daiteke hidrogenoa gordetzeko metodo fisikoen artean [11]. Presio handian, eta tenperatura garaiek lagunduta, mikroesferak hidrogenoz betetzen dira, barreiapen baten ondorioz. Hidrogenoz betetako esferak hozten badira, hidrogenoa esfera barruan harrapatuta gelditzen da, kanporanzko barreiapena moteldu egiten delako. Hidrogenoa askatzeko esfera beteak berotu eta presioa jaitea besterik ez dago, 4(b) irudiko eragiketaren eskeman agertzen den bezala.

Hidrogenoa gordetzeko metodo kimikoak

Hidrogenoa gordetzeko metodo kimiko ugari daude. Guztietan, hidrogenoa molekula konplexu baten osagai denez, erreakzio kimikoak gertatzen dira, bai molekula konplexua sortzeko (hidrogenoa metatze fasean), bai hidrogenoa askatzeko (hidrogenoa hornitze fasean). Hidrogenoa modu

eraginkorrean metatu ahal izateko, konposatu kimikoak hainbat propietate izan behar ditu:

- (i) bolumen- eta masa-unitateko hidrogeno eduki handia metatzeko gai izatea ($> \% 6 \text{ H}_2$, masan);
- (ii) hidrogenoa metatze-hornitze prozesu itzulgarria eta azkarra eskaintzea ($\sim 1,5 \text{ kg H}_2/\text{min}$ -ko abiadura, $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ -tik $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ -rako tenperatura tartea, eta $> \% 90$ eko itzulgarritasun maila eskatzen zaizkio ibilgailuan erabili ahal izateko);
- (iii) eragiketa segurua eta material merkea izatea [12].

Batez beste 60 g/mol baino pisu molekular handiagoko hidrokarburoak likidoak dira giro-tenperaturan, eta bere dentsitatea 1 kg/l ingurukoa denez, hidrogenoaren masa/hidrokarburoaren bolumen erlazio egokia eskaintzen dute. Hidrogenazio/deshidrogenazio erreakzioak emateko gai badira, hidrogeno-gordailu bezala erabiltzeko aukera eskain dezakete hidrokarburoek. Adibidez, bentzenoa emateko ziklohexanoaren deshidrogenazio itzulgarrian (1 ekuazioan) 6 hidrogeno atomo askatzen dira (ziklohexanoaren masaren $\% 7,1\text{a}$); amoniakoa (masaren $\% 5,9\text{a}$) eta metil-ziklohexanoa (masaren $\% 6,1\text{a}$) dira beste aukera batzuk. Prozesua arintzeko katalizatzaileak erabiltzen dira.

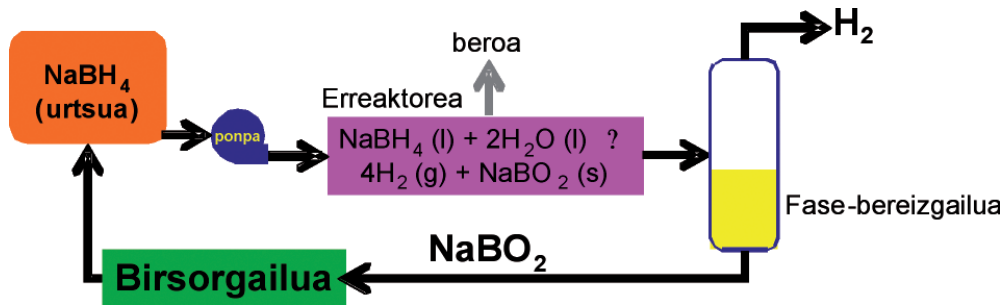


Boroa bezalako trantsizio-metalen hidruroek, alanatoek eta amidek ahalmen handia daukate hidrogenoa metatzeko, eta PEM erregai-piladun ibilgailuan hidrogeno hornitzaile bezala erabiltzeko proposatu dira. Konposatu kimiko hauek hidrogenoa atomo moduan metatuta dago. Hidruro-loturaren sorrerak energia behar du; hidrogenoa askatzea urrats motela denez, katalizatzaileak erabili behar dira prozesua arintzeko. Konposatu kimiko hauek bolumen- eta masa-unitateko hidrogeno kantitate handia metatzeko gai dira, 1. taulan ikus daitekeen bezala.

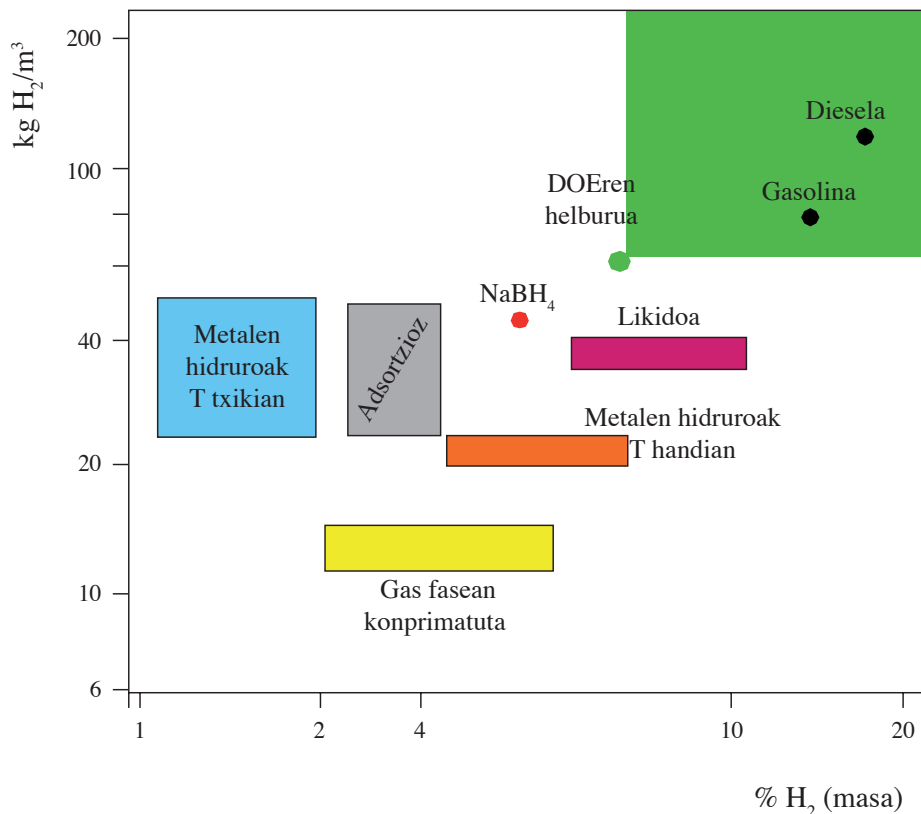
1. taula. Hainbat hidruro, alanato eta amiden hidrogeno-metatze ahalmena [9,13].

	Konposatua	Metatze-ahalmen teorikoa (masan $\% \text{ H}_2$)	H_2 -a hornitzeko tenperatura ($^\circ\text{C}$)
Alanatoak	LiAlH_4	10,6	> 190
	$\text{Mg}(\text{AlH}_4)$	9,3	> 140
Boro-hidruroak	LiBH_4	18,5	> 300
	$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	20,8	> 125
Amidak	Li_3N	11,5	> 400

1. taulan ikusten den bezala, hidrogenoa metatzeko boro-hidruoek duten ahalmen teorikoa alanatoena eta amidena baino handiagoa da, oro har. Hala ere, borohidruoekin metatze-hornitze prozesua ez da guztiz itzulgarria eragiketa-tenperatura normaletan; guztiz itzulgarria den egoeran erabiltzen badira, nahiko murrizten dute metatze-ahalmena.



5. irudia. Hidrogenoa metatzeko eta hidrogenoa askatzeko hidruoerik ematen zaien erabileraren eskema.



6 irudia. Hidrogenoa gordetzeko teknologien konparaketa [15].

5. irudian ikus daiteke horrelako konposatuekin hidrogenoa askatzeko eta hornitzeko egiten den eragiketaren eskema [14]. Hidrogenoz asetutako boro-hidruro urtsua errektorerera ponpatzen da eta bertan ruteniozko katalizatzaileak erabilia, H_2 gasa eta $NaBO_2$ solidoa sortuta desegin egiten da boro-hidruroa, erreakzio exotermiko batean. Errektorearen irteeran jarritako fase- bereizgailuan H_2 eta $NaBO_2$ bereizten dira; hidrogenoa erregai-pilara elikatzen da eta agortutako solidoa birsortze-errektorerera eramaten da berriro, $NaBH_4$ emateko. $NaBH_4$ -tik hidrogenoa askatzeko, ibilgailuan bertan egin daiteke prozesua, azkarra delako; $NaBO_2$ agortuaren birsortze eragiketa, ordea, ibilgailutik at egin behar da, oso prozesu motela delako. Prozesu honetan $NaBH_4$ -aren masa osoaren % 7,5 inguru hidrogeno askatzen da.

Laburtzeko, 6. irudian hidrogenoa gordetzeko gaur egun dauden teknologiak elkarrekin erkatzen dira DOE agentziak ibilgailuetan erabili ahal izateko ezarri duen helburuari begira. Ohar gaitezen diesel eta gasolinaren propietateen mailara heltzeko material berrien aukerak aztertu behar direla, baina $NaBH_4$ bezalako konposatuak oso gertu daudela DOEk ezarritako helburutik.

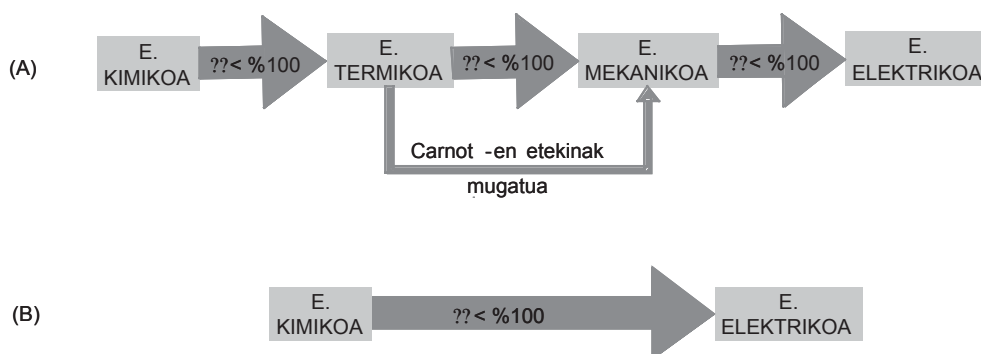
HIDROGENOTIKO ENERGIA-LORPENA

Energia hainbat eratan ager daiteke. Era mekaniko bezala, energia potentziala edo zinetikoa izan daiteke. Era berean, kondentsagailu elektrikoe-tan) metatu daiteke eremu eletrikoetan. Era kimiko bezala, petrolioa edo hidrogenoa bezalako konposatuetan. Azkenik, erregai nuklearra izan daiteke, uranio edo deuterio bezala. Era hauek, gainera, trukagarriak dira elkarren artean: energia kimikoa termiko bihurtzeko daiteke, edo energia termikoa energia mekaniko bihurtzeko daiteke turbinetan.

Energia kimikoa atomoen arteko loturak hausteko energia modura uler-tzen da. Izan ere, lotura horiek haustean energia handia askatzen da, gehie-netan bero moduan (adibidez, H-H lotura hausteko energia 436 kJ/mol-ekoa da, oso handia).

Erregai fosilen errektuntzaren bidez elektrizitatea ekoizteko, 7. irudiko (A) eskemako prozedura egiten da. Urrats bakoitzaren etekina % 100 baino txikiagoa denez, prozesu arrunt batek % 30 inguruko etekina dauka oro-tara, hau da, energia kimikoaren % 30 besterik ez da azken buruko energia elektriko bihurtzen. Gainera, CO_2 eta NO_x bezalako kutsatzaileak igortzen dira errektuntzan. Beste konfigurazio batzuk ere erabiltzen dira: zentral hidroelektrikoetan, energia mekanikoa urtegian uraren energia potentzialari dagokiona da, eta zentral nuklearretan, energia termikoa erreakzio nuklea-rrean askatutako beroa. Barne errektuntzako motordun ibilgailuetan 7. iru-diko A eskemaren antzeko prozedura egiten da, energia mekanikoa energia elektriko bihurtu gabe.

Erregai-pilak direlako gailuek, energia kimikoa energia elektriko bihurtzen dute urrats bakarrean, 7. irudiko B eskeman ikus daiteken bezala. Erregai-pilaren etekina, orotara, errekuntza bidezko prozesuen etekina baino handiagoa da, % 60 ingurukoa.



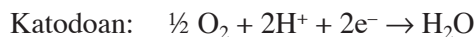
7. irudia. Energiaren arteko bihurtzeak azken buruko energia elektrikoa lortzeko.

Hidrogenotiko energia-lorpenerako metodoen artean, erregai-pilen bidezko bihurtzeaz gain, badaude fusio nuklearra eta barne errekuntza (ibilgailuetan erabilgarria). Fusio nuklearra laborategi mailan frogatua dagoen arren, merkaturatzeko urratsa egiteke dago. Helburu horrekin sortu zen 1986an *ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor)* nazioarteko proiektua, baina teknologia horren etorkizuna ikusteko dago.

Hidrogenoaren errekuntzaren bidezko energia-lorpena berriki asmatu-takoak dirudien arren, jada 1822an agertu zen makinak mugitzeko aplikazioa. Hala ere, garai hartan gasolina eta diesel motorrek izan zuten arrakastagatik, erabat baztertuta gelditu zen. Duela urte gutxi, egoera hori aldatzen hasi da eta gaur egungo ibilgailuetan berriro erabiltzen hasi da hidrogenoa edo natur gasa barne errekuntza erako motorren erregai gisa [16]. Motor honek gasolinaz elikatutako motorren antzera dihardu, hidrogenoa erreaz ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) [17,18]. Karbono dioxidorik igortzen ez duen arren, errekuntza-ganbarako tenperatura handia dela-eta, NO_x bezalako kutsatzaileak igortzen ditu. Hidrogeno-ekonomia guztiz garatuta egon arte (epe ertain-luzean) hedapen handia jasango duen teknologia da.

Hidrogenoa erabiltzen duen erregai-pila PEM bezala ezagutzen da (*Polymer Electrolyte Membrane*). Prozesua, Grovek asmatu zuen 1842an, barne errekuntzako motorren eta lurrin bidezko sorgailuen asmakizunak baino lehenago [19]. 1960ko hamarkadan NASA espazio-agentziak horrelako erregai-pilak erabili zituen Gemini espazio-ontzia elektrizitatez hornitzeko [20]. Gailu honek energia kimikoa elektrizitate bihurtzen du, elektrolisiaren aurkako prozesu zuzenean.

Gailu honetan bi azpierreakzio gertatzen dira:



298 K-ra prozesu osoaren potentzial estandar teorikoa (E_0) 1,229 V da ura likido egoeran lortzen duen erregai-pilarako, eta hidrogeno eta oxigeno purua elikatzen badira. E_0 eragiketa-tenperatura igo ahala behera egiten du potentzialak (0,84 mV/ C, ur likidoa sortzen bada) eta presioa handitu ahala gora egiten du [21,22]. Era berean, E_0 pilara elikatzen den erregaia-ren konposizioarekin batera aldatzen da: zenbait eta purutasun handiagoko gasak elikatu (H_2 eta O_2) orduan eta boltaia handiagoa emango du (katodoan airea elikatzen bada, pilak eraginkortasun txikiagoa dauka).

Termodinamikaren ikuspegitik, idealki diharduen erregai-pilaren etekina (sortutako energia elektrikoa eta elikatutako energia kimikoaren arteko erlazioa) honela kalkulatu da:

$$\eta_{\text{ideala}} (\%) = 100 \times \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2)$$

$\Delta G = 237,1$ kJ/mol eta $\Delta H = 285,8$ kJ/mol direnez, O_2 eta H_2 puruez elikatutako erregai-pilak % 83ko etekin ideala izango luke 1 atm eta 298 K-ra hidrogenoaren bihurtze maila osoa bada.

Bestalde, erregai-pilaren etekina boltaia-aren menpekoa da, era honetan:

$$\eta (\%) = 67,5 \times V \quad (3)$$

Honela, 0,7 V ematen dituen erregai-pilaren etekina % 47koa izango litzateke.

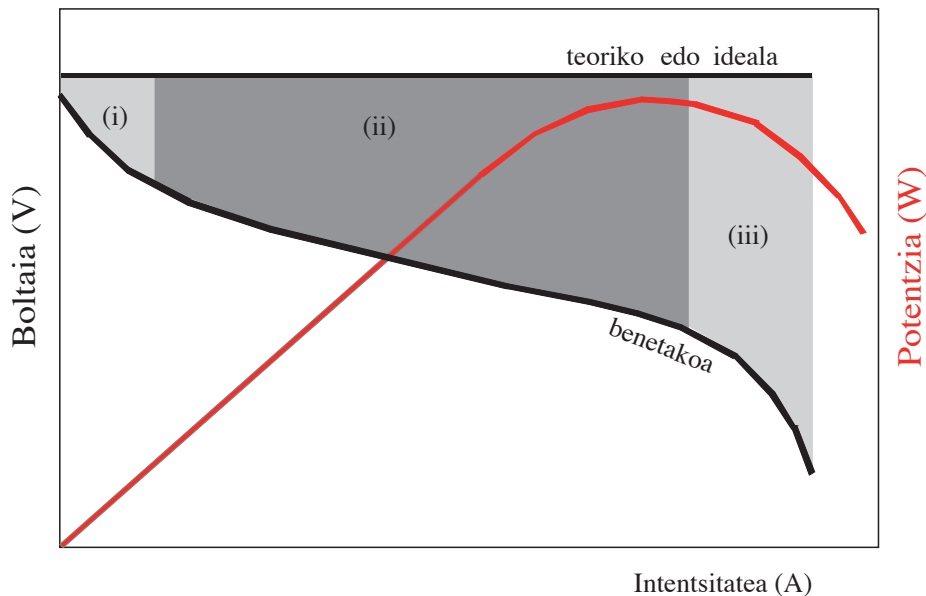
Erregai-pilak ematen duen benetako boltaia, ordea, teorikoa edo ideala baino txikiagoa izaten da, jatorri desberdineko hainbat galeren erruz. Galerei, orokorrean, polarizazio deritze eta hiru mota daude; 8. irudian adierazten da polarizazio-kurbaren gainean galera mota bakoitzak duen eragina:

- (i) Erreakzioen aktibazioak sortutako polarizazioa: bi elektrodoetako erreakzioak has daitezen aktibatu egin behar dira (ioien eta elektroien jarioa hasteko gutxieneko energia behar dutelako); honek boltaia zati bat kontsumitzen du: galera hauek intentsitate txikietan nabarmentzen dira eta elektrokatalizatzailearen menpekoak dira.
- (ii) Galera ohmikoak: elektrodoen erresistentzia ionikoak eta elektrodo eta konexio desberdinen erresistentzia elektrikoek sortuak

dira (batez ere katodoan gertatzen dira). Material orok korrante elektrikoari erresistentzia eskaintzen dio (Ohm-en legea). Galera hauek intentsitatearekin batera linealki handitzen dira, intentsitate tarte guztian.

- (iii) Kontzentrazio-gradienteek sortutako polarizazioa: intentsitate handietan lan egiten duten elektrodoen muinean barreiapenaren bidez gertatzen den H_2 eta O_2 gasen garraioaren abiadura anodo eta katodoetako erreakzioarena baino askoz ere motelagoa da; era berean, anodo eta katodoko erreakzio-produktuak (CO_2 eta H_2O) oso azkar sortzen dira baina beraien kanporatzea, aldiz, oso motela da. Honen guztiaren erresistentzia gehigarria ematen duten kontzentrazio-gradienteak sortzen [21,23].

Hiru polarizazioak gertatzen direnez, merkatuan dagoen PEM bezalako erregai-pila baten gelaxka batek egoera estandarrean batez beste 0,7 V inguru ematen ditu, balio teorikoa 1,229 V den arren. Temperatura garaietan lan egitean, aipatutako galera guztiak murriztu egiten dira. Boltai handiagoa lortzeko, nahikoa da ondoz ondo nahi beste gelaxka jartzea; orotara lortuko den boltai (V) = gelaxka kopurua \times 0,7 da. Erregai-pilak eman dezakeen potentzia elektrikoa intentsitatearekin batera handitzen da gehienezko balio bateraino, intentsitate handietan txikitu egiten delarik. Pilaren eragiketa-arazoak saihesteko gehienezko potentzia egiten duena baino

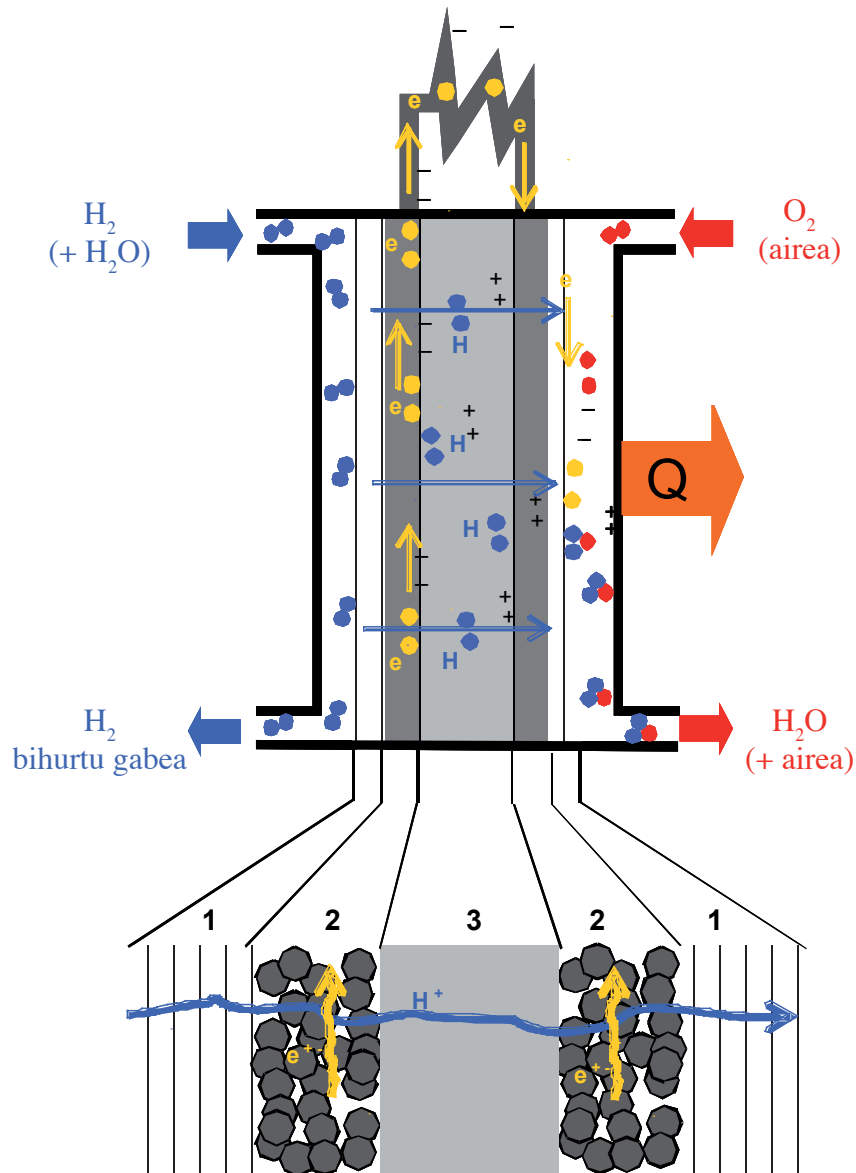


8. irudia. PEM erregai-pilaren polarizazio-kurba eta potentzia-kurba tipikoak. (i) erreakzioen aktibazioaren polarizazioak sortutako boltaia-galera; (ii) Galera ohmikoek sortutako boltaia-galera; (iii) Kontzentrazio-gradienteek sortutako boltaia-galera.

intentsitate baxuagotan lan egiten da (potentzia kurbaren ezkerreko adarrean), horrela lortzen delako boltaia eta potentziaren arteko harreman optimoa (0,5-0,6 V tartekoa).

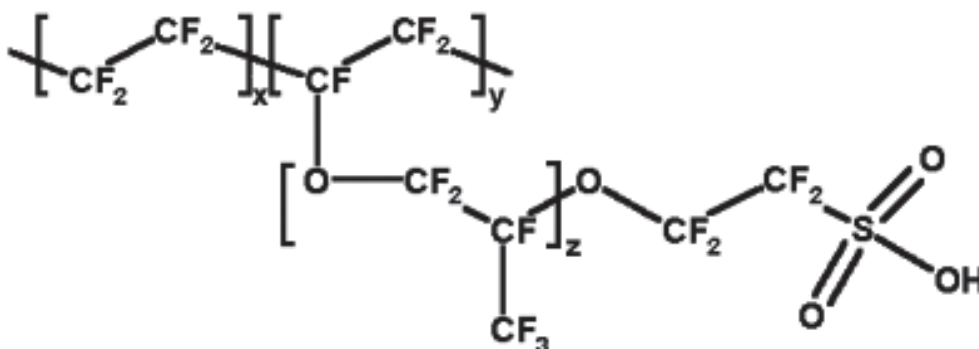
Erregai-pilaren gelaxka baten barne egitura 9. irudiko eskemakoa da. Alde bakoitza (katodo eta anodoa) hiru geruzaz osatzen da:

- 1 geruza: gasaren barreiapena laguntzeko eta sortzen den ura kanporatzeko mintza, karbonoaz egindakoa.



9. irudia. PEM erregai-pilaren eskema.

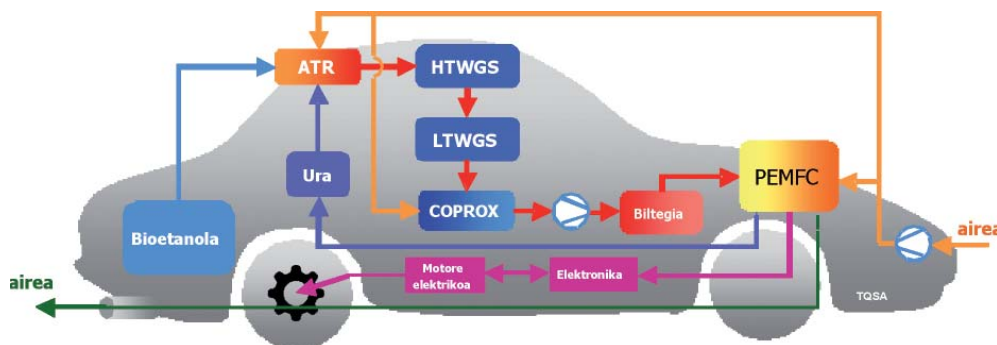
- 2 geruza: elektroien garraioa bermatu eta H₂ eta O₂ molekulak hausteko (disoziatzeko) aktibazio-energia gutxitzen duen elektrokatalizatzaile geruza (elektrodoa), gutxi gorabehera 10 μm lodierakoa. 100 °C inguruko tenperaturan, platinoa da anodoko zein katodoko erreakzioak azkarren gertarazten dituen. Zoritzarrez, oso erraz pozoitu daiteke hidrogenoarekin CO nahastuta badago, eta hala gertatzen da azken hori kontzentrazio txikian badago ere. CO-aren 10-20 ppm-ko kontzentrazio egonkorra (50 ppm minutu gutxi bazuetan) nahikoa da platinoa pozoitzeko [24]. PEM erregai-pilaren eragiketa-tenperaturaren inguruan platinoak ahalmen handia dauka gainazala modu itzulezin batean CO-z ia erabat estaltzeko. Honek hidrogenoaren disoziazioa oztopatzen du eta beraz erregai-pilara elikatzeko hidrogenoa findua izan behar da [1,25,26]. Platinoa garestia da (anodoan ~0,1 mg/cm² erabiltzen da), eta gainera CO-arekiko afinitatea gutxitu nahi izaten da eta beraz, 100 ppm CO jasateko gai diren PtRu eta PtSn aleazioak erabiltzen dira gaur egunean [27,28]. Elektrodo-mintz honen eraginkortasuna handitzeko, komenigarria da elektrokatalizatzailea ahalik eta partikula txikienetan banatuta egotea (3-4 nm), eta hortaz ikatz aktibatuan eutsita erabiltzen da.
- 3 geruza: protoi-eroalea eta gasetarako eta elektroietarako isolatzailea (iragaztezina) den mintza, 25-200 μm tarteko lodierakoa. Guztiz hidratatua dagoenean protoi-eroale bikaina den Nafion (Du Pont-en marka erregistratua) izeneko tetrafluoroetileno sulfonatuan oinarritutako polimeroa da merkatuan gehien erabili den mintza. Polimero honek fluor atomoak dauzka hidrogeno atomoen (10. irudia). Tenperatura garaietan duen deshidratatzeko joera eta salneurri handia direla-eta, tenperatura garaiagoetan (120-160 °C) lan egin dezaketen beste mintz batzuk garatzen ari dira, horrela, bide batez, platinoaren ordeko beste metal merkeagoak erabil daitezkeelako. Horien artean polibenzimidizolezko mintza (PBI) edo poliimida sulfonatua aipa daitezke [29-31].



10. irudia. Nafion izeneko polimeroaren egitura kimikoa.

Hiru geruzak oso ondo mihiztatu behar dira elkarrekin, eragiketa egokia bermatzeko. Anodoko elektrokatalizataileak askatzen dituen elektroiek ezin dute zeharkatu polimero-mintza; horregatik, elektrodoko geruzan barreiatzen dira kanpoaldeko zirkuitu elektrikitik katodoko geruzaraino, eta elektrizitatea sortzen dute; hango elektrokatalizatzailearen gainazalean mintza zeharkatuz inguratu diren bi protoirekin eta oxigeno atomo batekin konbinatzen dira ur molekula emateko; bide batez energia termikoa askatzen da.

PEM moduko erregai-pila ibilgailuak mugiarazteko teknologia egokia da, potentzia handia emateko gai baita; gainera, eragiketa-tenperatura hain txikia izanik (< 100 °C) motorra abian jartzeko denbora laburra da eta eragiketa malgua dugu. Bestalde, hidrogenoa ekoiztu eta fintzeko prozesuak ibilgailuan bertan egin daitezke, 11. irudian agertzen den eskemak azaltzen duen bezala [1,32]. Erregai fosilaren erreformatua (ATR) eragiketaren ondoren hidrogenoaren fintze eragiketak daude (WGS eta CO-PROX katalisi erreakzioak). Prozesu osoaren irteeran hidrogeno findua PEM erregai-pilara elikatzen da zuzenean. Potentzia txikia edo ertaina behar duten etxe sortak edo ospitaleak elektrizitatez hornitzeko ere sistema egokia da.



11. irudia. Ibilgailuan bertan PEM erregai-pilarako hidrogenoa ekoizteko eta erabiltzeko prozeduraren eskema.

ONDORIOAK

Ekoiztutako hidrogenoa gorde eta era eraginkorrean elektrizitate bihurtzeko gailu egokiak behar dira hidrogenoak petrolioa ordezkatzeko nahi bada. Hidrogenoaren erabileren artean, ibilgailuentzako erregaia izatea da. Erregai-piladun ibilgailuan hidrogenoa gordetzeko behar den ontziaren bolumena arazo handia da, ibilgailuaren tamaina handitzen baitu. Boro-hidruroek, hidrogenoa kimikoki metatzeko ahalmen handia daukatela-eta, etorkizuneko gordailu izan daitezkeela uste da. Hidrogenoa elektrizitate bihurtzeko erregai-pilek garapen maila handia lortu dute, eta prozesu oso

eraginkorra dugu eskura. Hala ere, pilako osagaia den platino elektrokatalizatzaileak garestiak dira eta CO-arekin oso erraz pozoitu daitezke; beraz, behar-beharrezkoa da material berriak garatzea. Epe ertain-luzean, ekoizpenerako, gordetzeko eta erabiltzeko arazo teknologiko eta ekonomiko guztiak gainditzen badira, hidrogenoan oinarritutako energia nagusi izango dela uste da, eta hidrogeno-ekonomia sortuko da.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.L. AYASTUY: «Hidrogeno energia-bektorea. I. iturriak eta ekoizpena». *Ekaia* 21 (2008), 65-88.
- [2] S.S. PENER: «Steps toward the hydrogen economy». *Energy* 31 (2006), 33-43.
- [3] A. MATTUCCI eta lankideak: ENEA Energy Department-Hydrogen and Fuel Cells Project.
- [4] W.W. CLARK eta lankideak: «A green hydrogen economy». *Energy Policy* 34 (2006), 2630-2639.
- [5] W. MCDOWALL eta lankideak: «Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature». *Energy Policy* 34 (2006), 1236-1250.
- [6] U. BOSSEL eta lankideak: *The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?*. European Fuel Cell Forum Report (2008), E08.
- [7] S. SATYAPAL eta lankideak. «The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements». *Catal Today* 120 (2007), 246-256.
- [8] M.G. NIJKAMP eta lankideak: «Hydrogen storage using physisorption: materials demands». *Appl Phys A* 72 (2001), 619-623.
- [9] IEA txostena: *Hydrogen production and storage*. OECD/IEA (2005).
- [10] X. ZHAO eta lankideak: «Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal-Organic Frameworks». *Science* 306 (2004), 1012-1015.
- [11] M.L. SCHMITT eta lankideak: «Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage». *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), 626-631.
- [12] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: *FreedomCAR and Fuel Technical Partnership: Technical goals*. <http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar/index.shtml>
- [13] P. CHEN eta lankideak: «Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides». *Nature* 420 (2002), 302-303.
- [14] D.K. ROSS: «Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars». *Vacuum* 80 (2006), 1084-1089.
- [15] R.F. SERVICE: «The Hydrogen Backlash». *Science* 305 (2004), 958-961.
- [16] S.O. AKANSU eta lankideak: «Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures». *Int J Hydrogen Energy* 29 (2004), 1527-1539.

- [17] C.M. WHITE eta lankideak: «The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review». *Int J Hydrogen Energy* 31 (2006), 1292-1305.
- [18] P. VAN BLARIGAN: «Advanced Hydrogen Fueled Internal Combustion Engines». *Energy Fuels* 12 (1998), 72-77.
- [19] N.M. MARKOVIC eta lankideak: «New electrocatalysts for fuel cells». *Cattech* 4 (2000), 110-126.
- [20] MARTIN WINTERRALPH: «What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?». *Chem Rev* 104 (2004), 4245-4269.
- [21] *FUEL CELL HANDBOOK: 7. argitalpena* (2004).
- [22] L. CARRETTE eta lankideak: «Fuel Cells: Fundamentals and Applications». *Fuel Cells* 1 (2001), 5-39.
- [23] M.G. SANTARELLI eta lankideak: «Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature». *J Power Sources* 159 (2006), 824-835.
- [24] T.R. RALPH eta lankideak: «Catalysis for low temperature fuel cells». *Platinum Metal Review* 46 (2002), 117-135.
- [25] C. SONG: «Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century». *Catal Today* 77 (2002), 17-49.
- [26] S. AHMED eta lankideak: «Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells». *Int J Hydrogen Energy* 26 (2001), 291-301.
- [27] L. DUBAU eta lankideak: «On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation». *J Electroanalytical Chemistry* 554-555 (2003), 407-415.
- [28] C. LAMY eta lankideak: «Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts». *Electrochimica Acta* 49 (2004), 3901-3908.
- [29] Y.L. MA eta lankideak: «Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells». *J Electrochemical Society* 151 (2004), A8-A16.
- [30] W. LUBITZ eta lankideak: «Hydrogen: An Overview». *Chem Rev* 107 (2007), 3900-3903.
- [31] K.A. MAURITZ eta lankideak: «State of Understanding of Nafion». *Chem Rev* 104 (2004), 4535-4585.
- [32] N.A. DARWISH: «Feasibility of the direct generation of hydrogen for fuel-cell-powered vehicles by on-board steam reforming of naphtha». *Fuel* 83 (2004), 409-417.

