



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**El vehículo de hidrógeno. Almacenamiento de
hidrógeno en polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs)**

Autor: Miguel Coloma de Andrés

Tutores: Iván Cabria Álvaro y M. Begoña Torres Cabrera

18/05/2021

Índice

1. Introducción	4
2. Hidrógeno: vector energético	7
2.1. Producción	9
2.1.1. Vapor de metano reformado (SMR)	9
2.1.2. Gasificación de la biomasa.....	10
2.1.3. Electrólisis.....	10
2.2. Perspectivas de futuro	12
3. Hidrógeno como elemento descarbonizador del transporte	21
3.1. Celda de hidrógeno	21
3.2. Vehículo de hidrógeno.....	23
4. Almacenamiento de hidrógeno	29
4.1. Almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido.....	30
4.2. Almacenamiento de hidrógeno líquido.....	30
4.3. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos.....	30
4.3.1. Fisisorción	31
4.3.2. Quimisorción.....	31
5. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs).....	33
5.1. Síntesis.....	36
5.1.1. Reacción dibenzo dioxano	38
5.1.2. Imidización.....	39
5.1.3. Amidización	39
5.1.4. Modificación sintética de PIMs	39
5.1.5. Mecano-química.....	39
5.2. Aplicaciones de los PIMs. Almacenamiento de hidrógeno.....	40
6. Conclusiones	46

Resumen

El cambio climático se presenta como uno de los grandes retos en la actualidad de la humanidad, cobrando importancia el desarrollo de alternativas sostenibles que no conlleven emisiones de gases de efecto invernadero. El sector del transporte supone casi un 70% del consumo de combustibles fósiles. Una posible solución es la utilización del hidrógeno como alternativa sostenible al empleo de combustibles fósiles, disminuyendo las emisiones de gases.

Para que se difunda el uso del hidrógeno como alternativa sin emisiones, será necesaria la creación de un mercado que permita conseguir una disminución de los costes de suministro, y alcanzar la competitividad frente a otras alternativas.

El presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se centra en el vehículo de hidrógeno y los principales tipos de almacenamiento de hidrógeno, destacando la posible implementación de materiales nanoporosos como futuras pilas de combustible. El almacenamiento de hidrógeno en sólidos mediante fisisorción es un tema de gran interés en la actualidad. El objetivo es buscar compuestos constituidos elementos ligeros, que tengan una gran cantidad de volumen libre en su interior y presenten una gran estabilidad térmica y homogeneidad. En este contexto, en este TFG se estudia el almacenamiento de hidrógeno en polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs), una clase de sólidos microporosos amorfos constituidos por materiales orgánicos, que poseen una microporosidad intrínseca debida a la existencia de poros interconectados de diámetro menor o igual a 2 nm.

Abstract

Climate change is one of the greatest challenges facing humanity today, and the development of sustainable alternatives that do not involve greenhouse gas emissions is becoming increasingly important. The transport sector accounts for almost 70% of fossil fuel consumption. One possible solution is the use of hydrogen as a sustainable alternative to the use of fossil fuels, reducing gas emissions.

In order for the use of hydrogen to become widespread as an emission-free alternative, it will be necessary to create a market that will enable a reduction in supply costs and achieve competitiveness compared to other alternatives.

This Final Degree Project (TFG) focuses on the hydrogen vehicle and the main types of hydrogen storage, highlighting the possible implementation of nanoporous materials as future fuel cells. The storage of hydrogen in solids by physisorption is a topic of great interest at present. The aim is to search for compounds consisting of light elements, which have a large amount of free volume in their interior and present high thermal stability and homogeneity. In this context, this TFG studies hydrogen storage in intrinsic microporous polymers (IMPs), a class of amorphous microporous solids made of organic materials, which have an intrinsic microporosity due to the existence of interconnected pores of diameter less than or equal to 2 nm.

1. Introducción

El cambio climático es uno de los grandes retos del ser humano en la actualidad, con consecuencias tales como:

- El derretimiento del hielo en los polos y el posterior aumento del nivel del mar, que amenaza los litorales e incluso países enteros.
- La aparición de fenómenos climáticos extremos.
- Desertificación
- Acidificación del mar.
- Extinción de especies

Todas estas consecuencias podrían provocar una avalancha de refugiados climáticos como consecuencia a la pérdida de tierras frente al mar como consecuencia a la subida del nivel del mar o a la desertificación, con sus consecuentes pérdidas económicas.

El cambio climático es consecuencia, en gran parte, de la emisión de gases de efecto invernadero por parte del ser humano. Son varios los factores que contribuyen a este hecho: el aumento de población, desde 990 millones de habitantes, a principios del siglo XIX, hasta los 7.7 billones de habitantes en 2019 (<https://ourworldindata.org/world-population-growth>), la destrucción de ecosistemas marinos y terrestres, la deforestación y al aumento de emisiones de gases de efecto invernadero, vinculado principalmente a la industria, al transporte y a la edificación [1].

La disminución de las emisiones es un reto global. Por tanto, es necesario que todos los países colaboren para mitigar los efectos del cambio climático. El 12 de diciembre de 2015 se firmó el acuerdo de París, que entró en vigor el año siguiente y que a día de hoy ha sido firmado por 189 países. Este tratado establece los objetivos climáticos que hay que seguir para limitar el calentamiento del planeta en menos de 2 °C (idealmente, en menos de 1,5 °C). Para ello, hay que reducir las emisiones de dióxido de carbono en un 25 % (40 %) en el 2030, con respecto a las emisiones en el 2010, y hay que llegar a cero emisiones en el 2070 (2050) [2]. En la Cumbre del Clima de Naciones Unidas, en 2019, 66 países se mostraron comprometidos en alcanzar el objetivo de cero emisiones en 2050,

incluyendo, por parte de la Unión Europea, multas por incumplimiento de compromisos por sus países miembros.

En la última década las emisiones han aumentado al ritmo de un 1 % anual, con la excepción del 2020, en el que debido a la pandemia del SARS CoV-2 y su limitación del consumo y movilidad, se han reducido las emisiones de dióxido de carbono entre un 2 % y un 12 %. Si esta tendencia histórica continua (con la salvedad del 2020), las emisiones de gases de efecto invernadero continuarán aumentando a un ritmo de un 0,7 % anual, llegando a 43 Gt en 2050 frente a las 34 Gt de 2019. Esto supondría un aumento de 3 °C durante la segunda mitad de este siglo y la no consecución de los objetivos climáticos planteados [3].

Para hacer frente a este reto, y debido a la necesidad de una rápida actuación, hará falta una combinación de soluciones para la descarbonización de la sociedad, como el escalado y la difusión de las energías renovables, y en automoción el uso de vehículos de batería eléctrica conviviendo con los de celda de hidrógeno. Dentro de la búsqueda de la descarbonización de la sociedad es clave encontrar soluciones viables para el transporte sin emisiones, para lo que se requiere soluciones con precios aceptables, estándares de seguridad adecuados, una autonomía comparable a vehículos diésel y con tiempos de recarga no demasiado elevados. Una opción prometedora para ello es el vehículo de hidrógeno.

El uso del hidrógeno como forma de almacenar energía no es nuevo, y podría ser un método efectivo de almacenamiento de energía para verterla posteriormente al sistema eléctrico, favoreciendo el aprovechamiento de la misma en momentos de exceso de producción. De hecho, su uso como combustible viene mencionado por Julio Verne en 1874 en la novela *La isla misteriosa*. El hecho de que el hidrógeno se pueda producir y no dependa, como en el caso de los combustibles fósiles, de reservorios preexistentes, permitiría la no dependencia de terceros países para conseguir el suministro del mismo; aunque podría existir un mercado de hidrógeno entre países con acceso a energía de bajas emisiones más barata y otros países con unos costes de producción más elevados. A pesar de la escasa presencia en España de vehículos de hidrógeno, estos vehículos ya son comercializados con autonomías de más de 600 km [4] y tiempos de recarga de 5 minutos [5], ambos aceptables comparados con los vehículos diésel.

Para el desarrollo y optimización del vehículo de hidrógeno, es imprescindible conseguir una autonomía suficiente, pero con un peso no muy elevado para que no aumente el consumo de combustible, además de no requerir de unas grandes dimensiones para almacenarlo. Por ello, en este Trabajo de Fin de Grado (TFG) haremos un repaso de la situación actual de la economía del hidrógeno y nos centraremos en el estudio de los polímeros de microporosidad intrínseca, *Polymers of Intrinsic Microporosity* (PIMs), como alternativa de almacenaje de hidrógeno mediante fisisorción. Los PIMs son sólidos microporosos amorfos constituidos por materiales ligeros, que poseen una microporosidad intrínseca debida a la existencia de poros interconectados de diámetro menor o igual a 2 nm. Esto hace que tengan una gran cantidad de volumen libre en su interior para almacenar hidrógeno; además, tienen una gran estabilidad térmica.

2. Hidrógeno: vector energético

El hidrógeno (H) es el primer elemento químico de la tabla periódica. Es el elemento químico más ligero que existe, con una masa atómica de 1,0784 u. Es estable en su fase diatómica. Es incoloro inodoro e insípido en estado gaseoso, y es muy abundante tanto en la tierra como en el universo, donde supone un 75 % de la materia.

El hidrógeno se presenta como un combustible clave para el desarrollo sostenible de la humanidad y que permita avanzar hacia una sociedad libre de emisiones de efecto invernadero. Aunque, hoy en día, la producción de hidrógeno procede de combustibles fósiles, su uso a escala industrial está muy extendido (tanto para la producción de amoníaco como en la industria petrolífera).

Para cumplir la agenda 2030, habría que reducir las emisiones de CO₂ alrededor de un 3,8 % anualmente [6]. El hidrógeno es una alternativa a tener en cuenta en materia de reducción de emisiones en múltiples aspectos del consumo energético actual, como la calefacción y el suministro eléctrico para construcciones, como materia prima en la industria petroquímica o su uso en automoción. Para algunas aplicaciones del hidrógeno como elemento no contaminante supone la única alternativa sin emisiones [7]. La Figura 1 muestra las perspectivas del hidrógeno como alternativa para descarbonizar la sociedad en diferentes sectores.

En la actualidad, aunque se están reduciendo los costes de producción del hidrógeno vinculado a las energías renovables, todavía son superiores a los costes del hidrógeno producido a partir de combustibles fósiles. Para analizar la producción de hidrógeno en la actualidad y en el futuro, es conveniente distinguir cuatro tipos de hidrógeno, en función de su origen y de las emisiones de CO₂ realizadas:

- **Hidrógeno verde:** Se trata de hidrógeno producido a partir de fuentes renovables. Es la opción más consistente con los objetivos climáticos, ya que conlleva cero emisiones de gases de efecto invernadero. Hay varias opciones para su producción, pero en concreto la más prometedora es la electrólisis con energía procedente de fuentes renovables como la fotovoltaica o eólica, cuyo coste se espera que se reduzca en un futuro cercano a medida que se optimicen estas tecnologías y se produzcan electrolizadores de mayor capacidad.

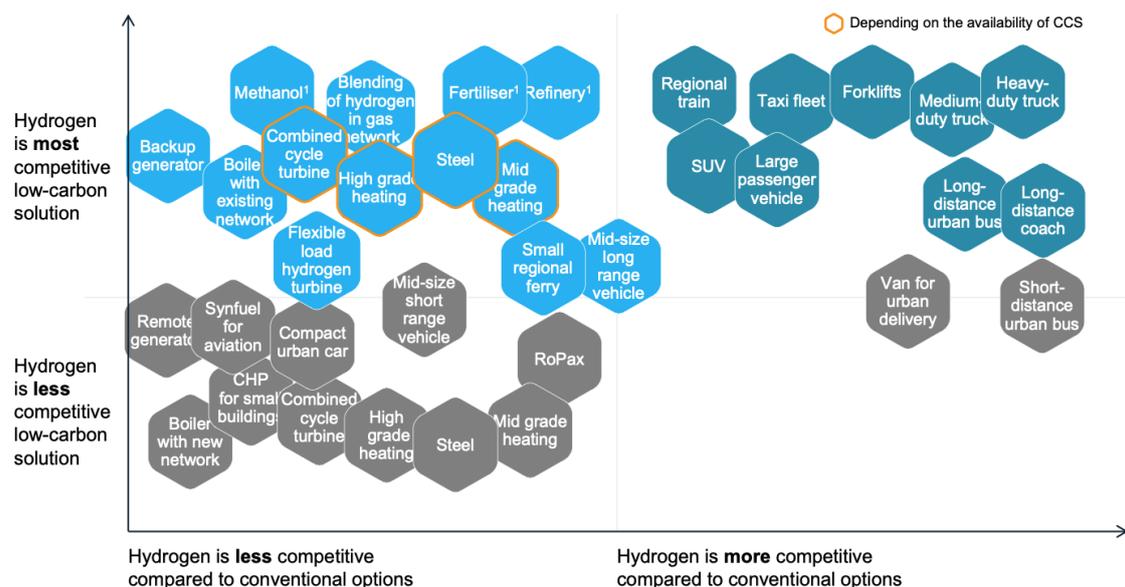


Figura 1. Perspectivas del hidrógeno como alternativa para descarbonizar la sociedad en diferentes sectores. En azul oscuro, el hidrógeno es la alternativa más competitiva frente a otras de bajas emisiones y también frente a las convencionales; en azul claro, el hidrógeno es la alternativa más competitiva con bajas emisiones, pero no frente a alternativas convencionales; en gris las aplicaciones para las que el hidrógeno no es una alternativa competitiva frente a otras de bajas emisiones. Aquellas destacadas en amarillo, dependerán de la presencia de elementos de captura de emisiones de carbono (CCS). [7].

- **Hidrógeno gris:** producido a partir de vapor de metano reformado, *Steam Methane Reforming* (SMR), o a partir de gasificación de carbón, por tanto, a partir de combustibles fósiles. Este tipo de hidrógeno conlleva emisiones netas de CO₂ muy elevadas y a las que no se les aplica captura y almacenamiento de carbono para disminuirlas, con lo que no sería una alternativa viable para la reducción de emisiones.
- **Hidrógeno azul:** se produce de idéntica forma al hidrógeno gris, pero a diferencia de éste, sí que se le aplican elementos de captura y almacenamiento de carbono, *Carbon Capture and Storage* (CCS), lo que permitiría disminuir significativamente las emisiones totales, aunque no eliminarlas.
- **Hidrógeno turquesa:** se produce a través de la pirolisis a partir de gas natural. En este proceso, el carbono se almacena como carbón negro, sin llegar a emitirse a la atmósfera. Por el momento se encuentra en fase piloto.

Atendiendo a esta clasificación, podremos observar su idoneidad o no en función de los costes de producción locales, buscando incentivar el uso de hidrógeno como una alternativa competitiva a los combustibles fósiles en un futuro cercano, con el fin de reducir las emisiones hasta alcanzar las cero emisiones buscadas en el Acuerdo de París.

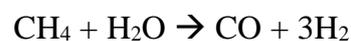
2.1. Producción del hidrógeno

El hidrógeno ya ha sido utilizado en el pasado como combustible y comenzó a ser producido a escala industrial en la década de 1920, cuando la *Stuart Oxygen Company* comenzó a comercializarlo. Esta misma empresa fue la que introdujo en el mercado los primeros electrolizadores a la venta.

La producción actual de hidrógeno es 120 millones de toneladas al año. La mayor parte tiene lugar *in situ* para el uso, siendo dos tercios hidrógeno puro y un tercio hidrógeno mezclado con otros gases. Una gran parte de la producción de hidrógeno está vinculada a la emisión de gases de efecto invernadero, ya que alrededor de un 95 % del hidrógeno es generado a partir de gas natural y carbón y alrededor de un 5 % como producto del proceso de producción de cloro a través de electrólisis. No hay una producción de hidrógeno significativa a partir de fuentes renovables [6].

2.1.1. Vapor de metano reformado

La producción de hidrógeno a través de vapor de metano reformado (SMR) es el proceso más utilizado, debido a tratarse de un proceso muy económico. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



En este proceso, el gas natural reacciona con vapor de agua sobre un catalizador de níquel a una temperatura de 1200 K y a una presión comprendida entre 30 y 40 bares. El monóxido de carbono resultante en la reacción se vuelve a transformar en otro reactor con vapor de agua, quedando como resultado un gas con gran cantidad de hidrógeno, pero mezclado con dióxido de carbono y monóxido de carbono (en una proporción mucho más pequeña), además de pequeñas cantidades de metano no convertido. Posteriormente, se puede refinar la mezcla de gases final, consiguiendo que porcentaje del hidrógeno sea muy alto, superior al 99.9 %.

Este proceso lleva asociado una emisión de dióxido de carbono de 9.5 kg por cada uno de hidrógeno producido.

2.1.2. Gasificación de la biomasa

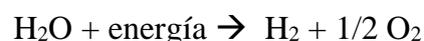
Es un proceso termoquímico en el que biomasa sólida se transforma en un gas combustible que contiene hidrógeno y monóxido de carbono, al que se le trata igual que en el proceso SMR para obtener un hidrógeno con mayor pureza y CO₂ como residuo. Los pasos que se siguen son:

- El secado, en el que la biomasa es calentada a 100 °C y pierde toda el agua que tenga en su interior.
- Pirolisis, cuando la biomasa empieza a descomponerse sin presencia de oxígeno.
- Oxidación, en la que se vuelve a introducir oxígeno y vapor de agua a entre 700 y 2000 °C.

La ventaja de este proceso es que puede llegar a tener emisiones negativas si se le aplican elementos de captura de carbono (CCS), al tratarse elementos de procedencia vegetal, y sin emisiones netas de carbono. El principal inconveniente de la gasificación de biomasa es la formación de alquitrán como residuo, si bien se puede minimizar mediante un diseño apropiado del gasificador o la adición de aditivos.

2.1.3. Electrólisis

La electrólisis del agua mediante uso de energías renovables es la principal alternativa para producir hidrógeno sin emisiones, aunque también existen otros procesos fotoquímicos y biológicos. En la electrólisis del agua, se produce una disociación de las moléculas de agua. Para ello se hace pasar una corriente eléctrica por un ánodo y un cátodo separados por un electrolito, agua. La reacción producida sería la siguiente:



Principalmente los electrolizadores se dividen en cuatro tipos de tecnologías: alcalina, *Polymer Electrolyte Membrane* (PEM), *Anion Exchange Membrane* (AEM) y óxido

sólido. La Figura 2 muestra una comparativa entre los diferentes tipos de electrolizadores comerciales [9] y la Figura 3 muestra es el esquema de un electrolizador.

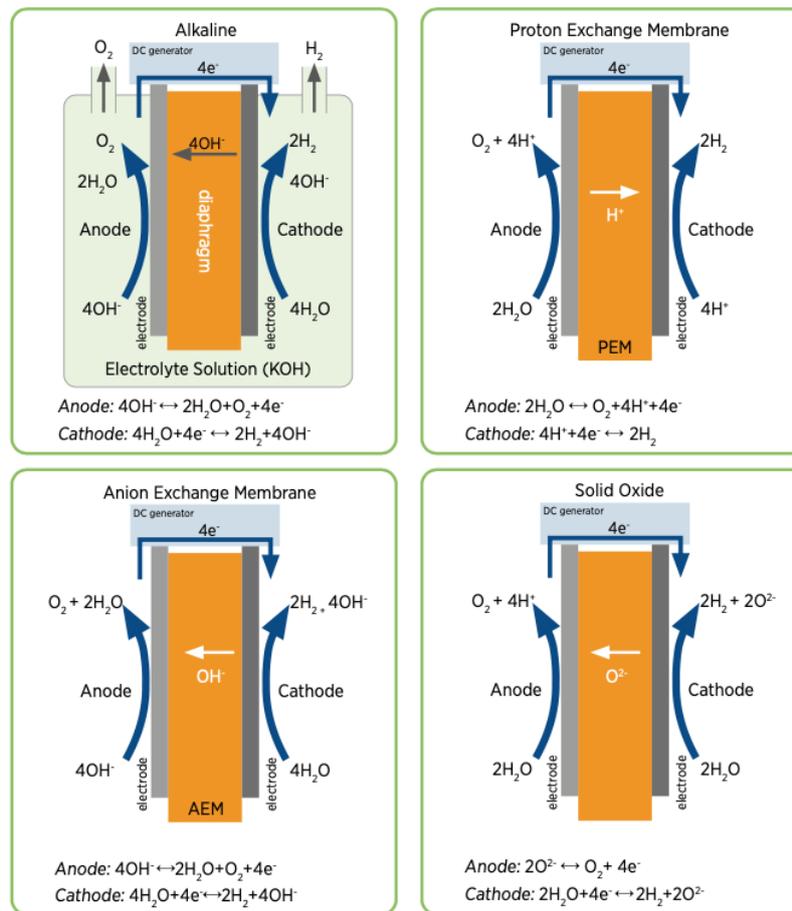


Figura 2. Comparativa de los diferentes tipos de electrolizadores comerciales [9].

En los electrolizadores alcalinos, el electrolito responsable del transporte de los aniones OH es una solución de hidróxido de potasio altamente concentrada. Los electrodos y los gases producidos están físicamente separados por un diafragma inorgánico poroso permeable a la solución de hidróxido de potasio. Por el contrario, en los PEM, AEM y óxido sólido, los electrodos están separados por un electrolito sólido aislante responsable de transportar los iones entre electrodos al tiempo que separan los gases resultantes. Con estas tres tecnologías no hay necesidad de añadir una fase líquida. Pese al potencial de las tecnologías de óxido sólido y AEM, todavía se encuentran en una fase bastante temprana de desarrollo.

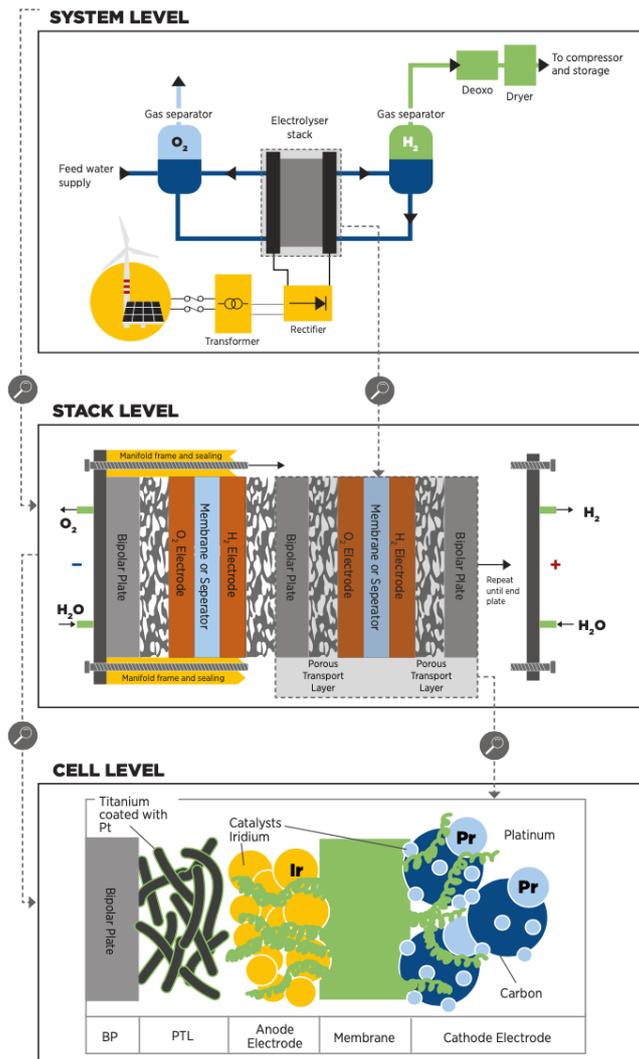


Figura 3. Esquema de un electrolizador [9].

2.2 Perspectivas de futuro

La existencia de hidrógeno como vector energético, tendría otras implicaciones, como la posibilidad de almacenar la energía de picos de producción que no sea consumida y que sea almacenada para su posterior uso. En un estudio reciente para Europa del Norte, se estableció que sería beneficioso el almacenamiento de energía de hidrógeno como un elemento regulador de mercado que permita almacenar los excedentes, a pesar de que la transformación de energía en hidrógeno presente solamente un 45 % de eficacia [6]. Esto permitiría tener energía producida a precios económicos en épocas de menor producción, y por tanto de mayor precio, para verterla al sistema. En la Figura 4 se muestra la

expectativa de producción energética en el escenario de un 95% de descarbonización en 2050 en Alemania.

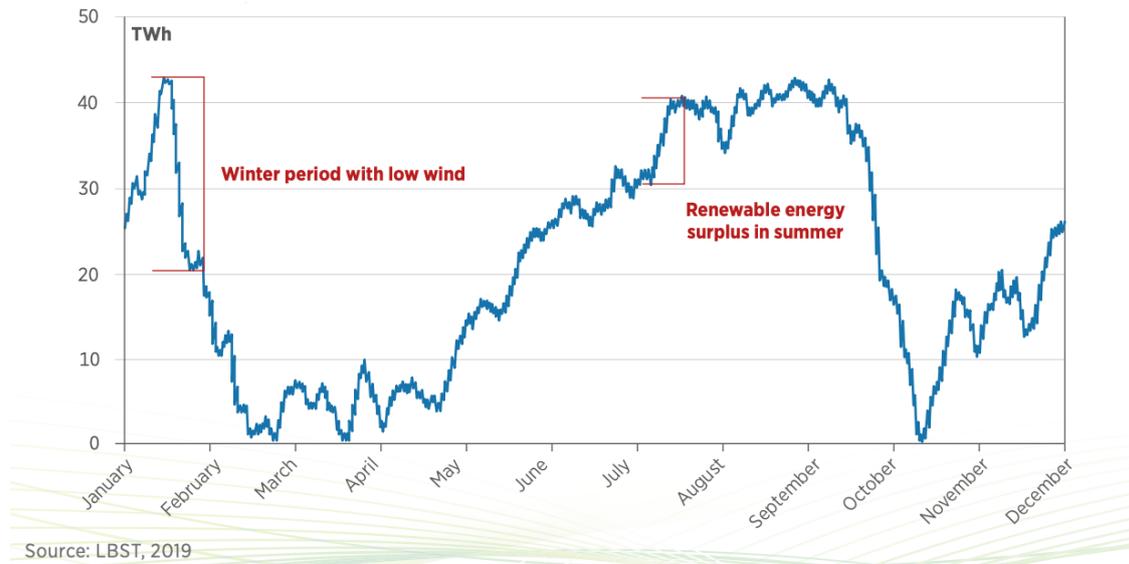


Figura 4. Expectativa de producción energética a lo largo del año en el escenario de un 95 % de descarbonización en 2050 en Alemania [6].

Actualmente, el precio de la producción de hidrógeno mediante electrólisis ha disminuido desde 10-15 \$ que costaba en 2010 hasta 4-6 \$ al inicio de 2020 [7], lo que hace esperar que, podrá llegar a ser competitivo en un futuro frente a otras alternativas no contaminante. El principal requisito para que se produzca una bajada de precios y aumente la competitividad global del hidrógeno como alternativa vendrá dada por un escalado en su uso. Por ello, abordando la creación de un mercado que reduzca la incertidumbre sobre su oferta mediante un suministro estable, se conseguiría evitar fluctuaciones altas en los precios, para lo que se tendría que aumentar el número de aplicaciones del hidrógeno, mediante su uso en otros sectores y desarrollo de estas tecnologías, que a su vez atraigan inversión como una alternativa real y de futuro, generando la llamada economía del hidrógeno. Además, para que se consiga un desarrollo de hidrógeno con bajas emisiones habría que invertir en la construcción de una red de suministro e infraestructuras para permitir la difusión de su uso, y habría que aumentar las inversiones en energías renovables que permitan generar hidrógeno sin necesidad de utilizar energías contaminantes.

La producción de energías renovables y los precios han evolucionado mucho, pasando de un 18 % de la producción eléctrica global y precios de 347 \$/MWh para la energía solar fotovoltaica y 80 \$/MWh para la eólica en 2010, a un 23 % y precios entre 68 y 53 \$/MWh en 2019. Si en el porcentaje de energías renovables en el suministro se incluye la bioenergía, la producción ha evolucionado de un 20 % a un 26 % [6].

De acuerdo con el *Hydrogen Council*, se estima una reducción de coste del 70 % en las aplicaciones del hidrógeno en transporte, a medida que escale la producción [7]. Para ello, se propone realizar una serie de inversiones iniciales que permitan la difusión del hidrógeno:

- Una difusión de electrolizadores de 70 GW para alcanzar una producción de hidrógeno verde significativa a partir de renovables, lo que requeriría una inversión de 20.000 millones de dólares.
- Una red de repostaje y suministro que permita el acceso al hidrógeno a lo largo del territorio, lo cual requeriría una inversión de 30.000 millones de dólares a mayores respecto a la difusión de otras alternativas de bajas emisiones.
- La construcción y adaptación de infraestructuras como oleoductos, que requerirían 17.000 millones de dólares.

Aunque las cifras son altas, si las comparamos con la inversión de Alemania en renovables (30.000 millones de dólares) o con el gasto anual en electricidad (un 5 %), serían unos costes asumibles [7].

Actualmente, el coste de los vehículos con gran número de pasajeros que funcionan mediante una pila de hidrógeno es alrededor de un 70 % más elevado que los vehículos de batería eléctrica [7]. Para alcanzar la competitividad, se confía en que se producirá una bajada en los costes. Se estima que en la próxima década los costes de producción del hidrógeno por electrólisis con energías renovables se podrían reducir hasta un 60 %, debido a las bajadas del coste de las renovables entre 2010 y 2019. No solo dependerá de la bajada del coste de la energía procedente de fuentes renovables, también se esperan caídas de precios de los electrolizadores de un 9 % para los alcalinos y de un 13 % para los PEM [7]. Esta disminución de costes podría parecer excesiva inicialmente, pero

resulta moderada si se compara con la disminución producida en otras tecnologías, como los paneles solares (30 %) [7].

La creación de un mercado, con una consiguiente bajada de precios, es un objetivo para el conjunto de países que producen más del 70 % de las energías renovables mundiales. Los principales objetivos son la difusión global de los vehículos de pila de hidrógeno (10 millones), acompañados de diez mil puntos de recarga, en 2030 [7].

Actualmente, en España hay escasa difusión del vehículo de hidrógeno, aunque ya existe un pequeño número de hidrogeneras, 6 en total [8]. Además, hay proyectos, como el presentado por la fundación Naturgy este mismo año [10], que sugieren la construcción de hasta 38 hidrogeneras para el 2025, lo que permitiría la difusión del hidrógeno como alternativa. En la Figura 5 se muestra las ubicaciones sugeridas de hidrogeneras en España en el año 2025.

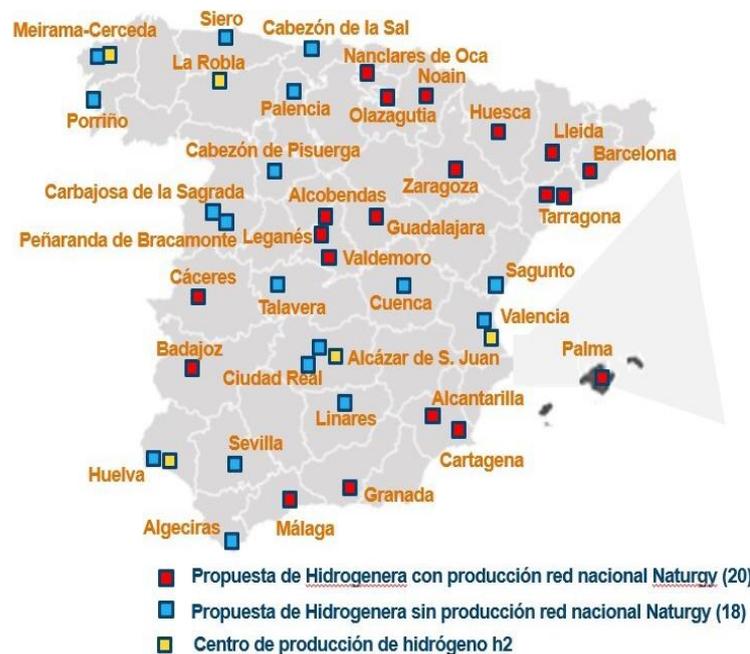


Figura 5. Mapa sugerido para la fabricación de hidrogeneras en España en 2025 [10].

El aumento de utilización y la difusión del uso del hidrógeno son clave para disminuir su precio para el consumidor, pudiéndose disminuir los precios de transporte y suministro del mismo hasta un 70 %, permitiendo que se ofrezca hasta a 4,5 \$ en condiciones óptimas o a 6 \$ en condiciones normales [7]. Un aumento del uso de las estaciones de recarga de entre un 60 % y un 80 % del uso de las estaciones de recarga, reducirían en un

25 % los costes vinculados a la estación; además, un incremento del tamaño de suministro desde 200 kg/día hasta 1000 kg/día, reduciría los costes un 70 % [7]. Con una reducción de costes de los electrolizadores de entre un 70 y un 80 % y con los vinculados a las energías renovables bajando, en los próximos años se podría llegar a precios de entre 1 y 1,5 dólares por kilogramo de hidrógeno bajo condiciones óptimas, mientras que bajo condiciones medias se llegarían a los 2 o 3 dólares por kilogramo [7]. Alcanzando los 2,5 dólares por kilogramo, podría ser una alternativa viable para un 8 % de la energía global, mientras que si lo hiciera hasta el 1,80 \$, podría suponer hasta un 15 % [7].

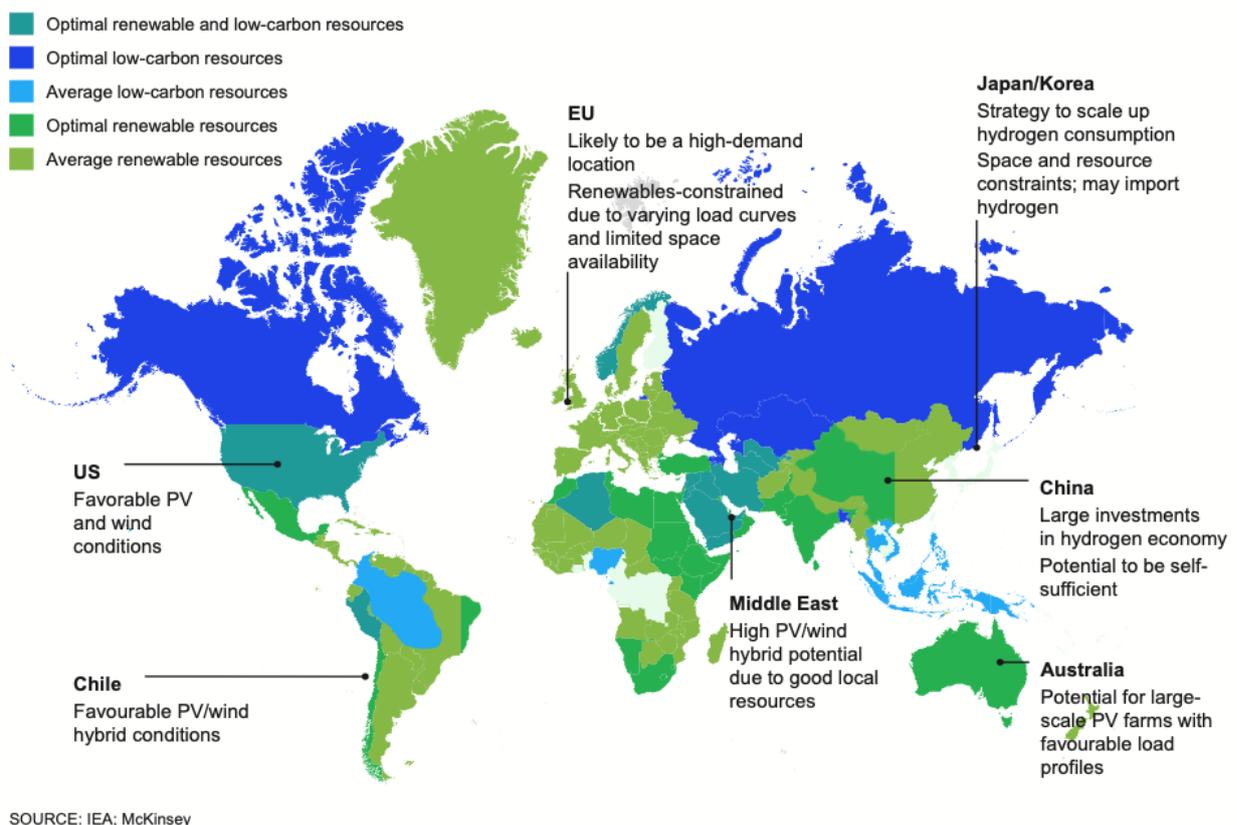
Para avanzar en la descarbonización de la sociedad, y conseguir alcanzar unos precios competitivos se presenta también la opción del hidrógeno azul como opción de transición. Éste sería producido por SMR o por electrólisis con energía procedente de combustibles fósiles con elementos de captura y almacenamiento de carbono. Esto no excluye otros inconvenientes, como la posibilidad de redirigir las ayudas para la producción de hidrógeno propuestas por la Agenda 2030 a este tipo de producción, y que en vista de los objetivos climáticos establecidos en el Acuerdo de París. Consecuentemente, aunque sería una solución pasajera al estar vinculada a emisiones netas, sí que supondría un avance, al conseguir hidrógeno a un precio muy competitivo y con emisiones netas menores. Por ello es necesario que se utilicen los CCS, ya que de lo contrario las emisiones netas serían mayores que el uso directo de combustibles fósiles debido a la pérdida de eficiencia en la cadena. Se estima que en un futuro cercano se pueda llegar a alcanzar unas ratios de captura superiores al 80 % de dióxido de carbono, mientras que hoy en día las ratios de captura llegan al 30 %. Los costes de captura de carbono en el proceso SMR se estiman en alrededor de 0,20 \$ por kilogramo [7].

Por tanto, tenemos estas dos alternativas para iniciar la expansión de producción de hidrógeno como elemento descarbonizador de la sociedad: el hidrógeno azul como elemento de transición hasta que llegue el momento en que el hidrógeno verde sea plenamente competitivo, y este último como elemento clave para una sociedad sin emisiones en el futuro.

Sin embargo, no en todas las regiones se llegará a la competitividad del hidrógeno verde al mismo tiempo. Dependiendo de las características geográficas y de la posesión de recursos naturales o no, nos encontraremos que en ciertas regiones los costes de

producción variarán y serán más competitivos el verde o por el contrario lo será el azul, ya que los precios de éste dependerán de los precios de la energía. Así pues, en regiones con acceso a energías fósiles, les resultaría más económico la producción de hidrógeno azul, ya que el dióxido de carbono se podría almacenar bajo tierra, en reservorios de gas natural agotados, y redirigirlos a industrias como la petroquímica. La Figura 6 muestra un mapa comparativo de la producción de hidrógeno, más adecuada en cada región [7].

Best source of low-carbon hydrogen in different regions



Demand centres, e.g. EU, North-east Asia, are often constrained for resources, and may not be able to self-supply hydrogen.

Countries with complementary load profiles of wind and PV can produce renewable hydrogen at very low prices.

Regions like China and the US are both demand centres and have favourable RES.

Figura 6. Mapa comparativo de la producción de hidrógeno más adecuada en cada región en función de los recursos energéticos locales [7].

La producción de un kilogramo de hidrógeno azul en 2020 en Europa se estima en 2,10\$, esperándose que en 2030 llegue a 1,80\$ debido a la reducción del coste de los

elementos de captura de dióxido de carbono [7]. En regiones donde haya abundante acceso a energías renovables, por contra, los precios del hidrógeno verde serían más baratos debido a la posibilidad de obtener un suministro óptimo a un coste mínimo, que aumentaría la producción de hidrógeno mediante electrólisis. En países como Chile, Australia o Arabia Saudita, se estima que se podrían alcanzar precios por kilogramo de hidrógeno de 1,90\$ en los próximos años, mientras que para 2030 se podría alcanzar 1,20\$ por kilogramo, lo que estaría por debajo de los precios de producción de hidrógeno azul [7]. En las regiones en que los costes de producción de energías renovables son mayores, suelen existir zonas con condiciones favorables para su producción, en las que sería más barata la producción, lo cual haría crítica la selección de estos lugares para rebajar los costes de producción.

Debido a que los costes de producción variarán con las regiones, se podría establecer un suministro entre países productores y consumidores, que produciría un incremento del coste debido al transporte. Las tres principales alternativas serían transporte de hidrógeno licuado, amoniaco o mediante portadores orgánicos licuados de hidrógeno (LOHC). Para el hidrógeno licuado, tendríamos un tipo de transporte con condiciones muy similares al transporte de gas natural licuado, que como vemos en la Figura 7 podría llegar a suponer 1,7 dólares por kilogramo de hidrógeno frente a los 15 dólares actuales para el envío de hidrógeno desde Arabia Saudí hasta Japón [7].

Al igual que con el amoniaco, LOHC ofrece la posibilidad de utilizar la flota para el transporte de gas natural ya existente, permitiendo que el hidrógeno sea transportado de forma líquida, pero con el inconveniente de tener que extraer el hidrógeno para su posterior uso.

En cuanto a la distribución local del hidrógeno, la creación de una red de suministro se presenta como uno de los mayores gastos (hasta un 50 %). Para ello, se podría transportar en camiones como hidrógeno licuado, como hidrógeno comprimido o mediante el uso de gaseoductos ya existentes. Temporalmente, se espera que para 2025, el hidrógeno sea una alternativa para vehículos de larga distancia como buses, trenes o camiones. Para estos casos, los vehículos con batería eléctrica no son una alternativa factible, debido al alto peso de las baterías y al elevado tiempo de recarga [7].

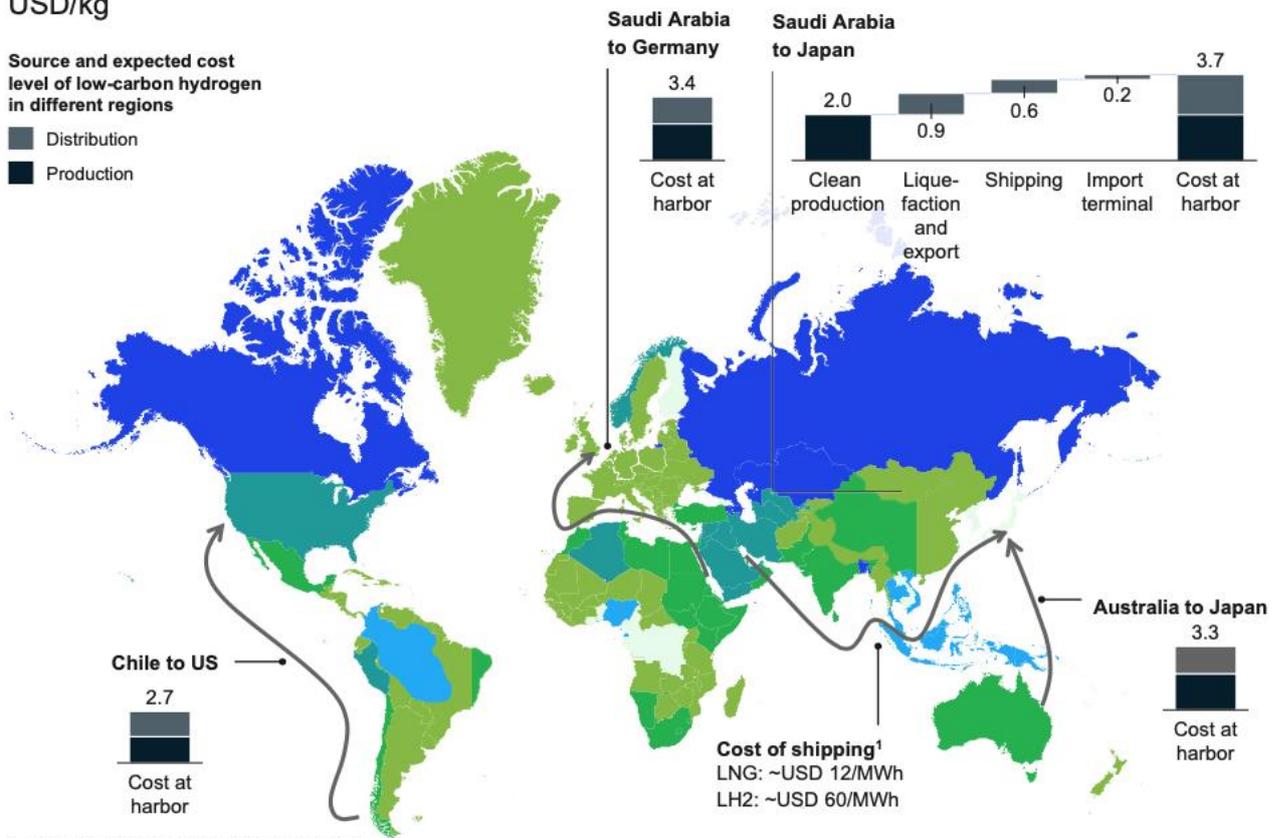
El hidrógeno podría coexistir con las redes de gas natural, pudiendo ser mezclado con éste para su suministro, sin conllevar problemas en una proporción de hasta un tercio de hidrógeno, permitiendo aumentar la ratio de energía procedente de fuentes renovables en el consumo. En 2030, se espera que los costes y la distribución disminuyan de forma importante, con lo que será competitivo para transporte por carretera, excepto para cortas distancias. En 2050, se espera que la mayoría de las aplicaciones consideradas pudieran ser plenamente competitivas frente al resto de alternativas bajas en carbono [7]. En la Figura 7 se muestra un mapa de costes de envío de hidrógeno desde regiones productoras hacia otras consumidoras. En la Figura 8 se refleja un modelo de diferentes tipos de suministro de hidrógeno dependiendo de la cercanía de producción [6].

Cost of shipping liquid hydrogen across regions, 2030

USD/kg

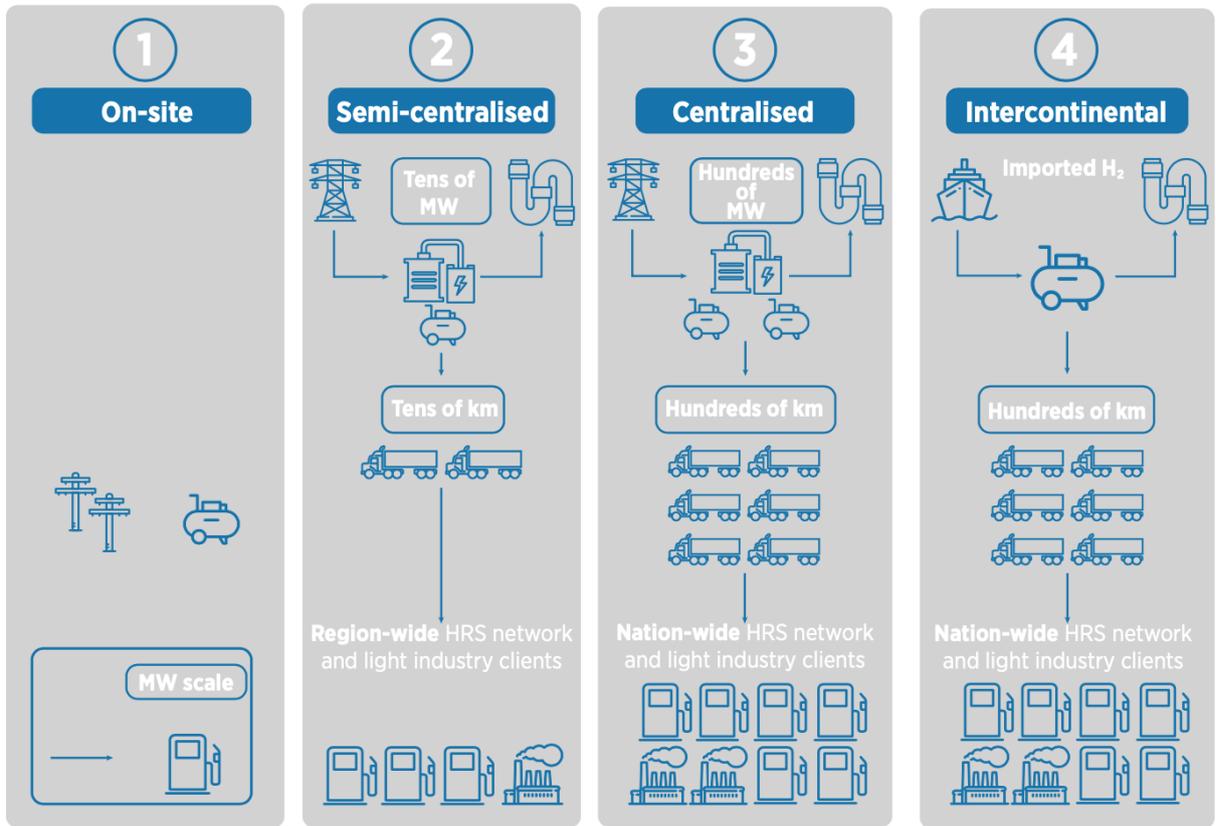
Source and expected cost level of low-carbon hydrogen in different regions

- Distribution
- Production



SOURCE: McKinsey Energy Insights

Figura 7. Mapa de costes de envío de hidrógeno desde regiones productoras hacia otras consumidoras [7].



Note: HRS = hydrogen refuelling station
 Source: IRENA, 2018c

Figura 8. Modelo de diferentes tipos de suministro de hidrógeno dependiendo de la cercanía de producción [6].

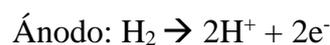
3. Hidrógeno como elemento descarbonizador del transporte

Aunque el hidrógeno ya había sido utilizado a lo largo de la historia, en aviación a lo largo de los años veinte y treinta del siglo pasado, o en el programa espacial de la NASA, actualmente se plantea la opción de utilizarlo para el transporte en general, incluido el terrestre, como una alternativa no contaminante más, como los vehículos de batería eléctrica. El vehículo de hidrógeno funciona gracias a una pila de combustible en la que se utiliza hidrógeno como vector energético. Este tipo de vehículo es un vehículo eléctrico, que a diferencia de los que utilizan una batería en la que hay energía acumulada, almacena hidrógeno para transformarlo en energía a medida que se necesite.

3.1. Celda de hidrógeno

La existencia de la celda de hidrógeno se conoce desde 1839, cuando William Robert Grove hizo un experimento en el que unió cuatro celdas electroquímicas compuestas por un electrodo de hidrógeno y otro de oxígeno separados por un electrolito, y en el que comprobó que la reacción resultante generaba una corriente eléctrica. Este descubrimiento cayó en el olvido debido al inicio de las prospecciones petrolíferas en 1859 y al invento del motor de combustión interna en 1876, siendo el coste de la extracción de petróleo mucho menor que el de la producción de hidrógeno. En la década de 1960, se vuelve a retomar el interés en el hidrógeno como pilas de combustible, cuando la NASA decide emplearlas en las misiones Géminis y Apolo.

Una celda de hidrógeno es un dispositivo electroquímico en el que se produce energía cuando se disocia una molécula de hidrógeno. La reacción que se produce es:



La celda de hidrógeno tiene dos electrodos, una membrana permeable a los protones (que hace de electrolito y separa los gases) y, unas placas bipolares que dirigen los gases y evacúan el agua resultante. Como se muestra en la Figura 9, los protones pasan por el

electrolito, pero los electrones son obligados a pasar por un circuito externo, lo cual genera una corriente eléctrica que puede ser aprovechada. En el cátodo se produce la reducción y en el ánodo la oxidación. La molécula diatómica de hidrógeno se disocia en el ánodo en dos iones de H^+ y dos electrones, mientras que en el cátodo se recombinan con el oxígeno, formando como único residuo moléculas de agua. La Figura 9 muestra un esquema de la celda de hidrógeno [11]. Una sola celda de hidrógeno genera alrededor de 1 V en circuito abierto. Si se necesita un mayor voltaje, basta con colocar en serie varias celdas hasta conseguir el voltaje deseado.

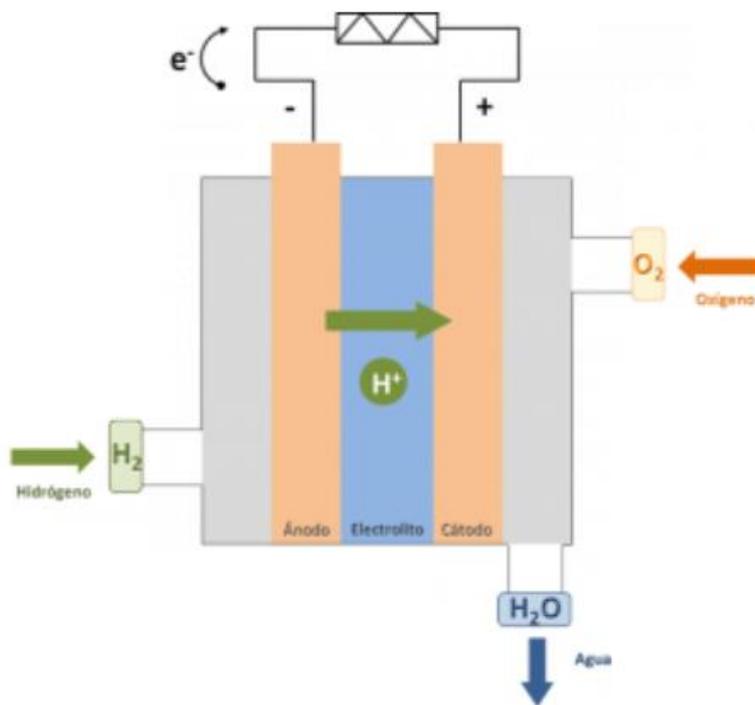


Figura 9. Esquema de una celda de hidrógeno [11].

Existen distintos tipos de celdas de hidrógeno, que se clasifican según el tipo de electrolito que tengan. Principalmente se diferencian en las temperaturas a las que operan y en la pureza del combustible que toleran, como se muestra en la Figura 10.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana de Polímero Sólido	Solución Alcalina	Ácido Fosfórico	Carbonatos Fundidos	Óxido Sólido	Membrana de Polímero Sólido
Temperatura Operación (°C)	60 - 80	100 - 120	200 - 250	600 - 700	800 - 1000	50 - 120
Rango potencia	5 - 250 kW	5 - 150 kW	50 kW - 11 MW	100 kW - 2 MW	100 - 250 kW	5 kW
Ventajas	Baja Temperatura Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta H2 impuro	Reformado interno Cogeneración	Reformado interno Cogeneración	No necesita reformador de combustible
Aplicaciones	Transporte Portátiles Residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor	Generación eléctrica distribuida y calor	Portátiles

Figura 10. Tabla con los diferentes tipos de pilas de combustible [11].

3.2. El vehículo de hidrógeno

Aunque los vehículos de hidrógeno ya son una realidad, siguen siendo más caros que otras alternativas de bajas emisiones o las tradicionales como diésel o gasolina. Además, su implantación en el mercado muy escasa. En España, se han comercializado ya dos modelos de coches de hidrógeno, el Hyundai Nexu y el Toyota Mirai, pero la inexistencia de una estructura con implantación en el territorio impide su expansión como alternativa. A ello hay que añadir el incremento de coste (un 70 % más) que supone con respecto a vehículos de batería eléctrica. También, otras marcas están apostando por la producción de vehículos de hidrógeno, como por ejemplo Renault con la producción de la Renault Master Hidrógeno, que será presentada a finales de este año [13]. En la Figura 11, se muestra un esquema del funcionamiento de un vehículo de hidrógeno [12].

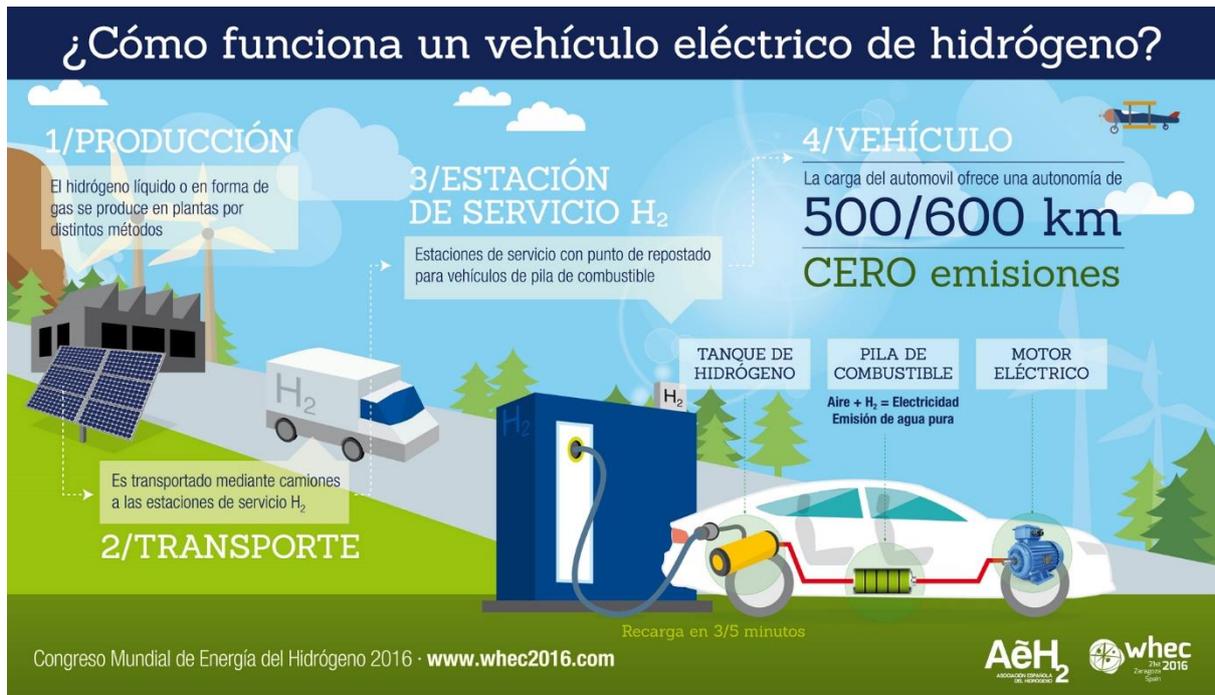


Figura 11. Vehículo de hidrógeno [12].

Las Figuras 12 y 13 enseñan dos vehículos de hidrógeno, el Toyota Mirai y el Hyundai Nexo, respectivamente.



Figura 12. Toyota Mirai [14].

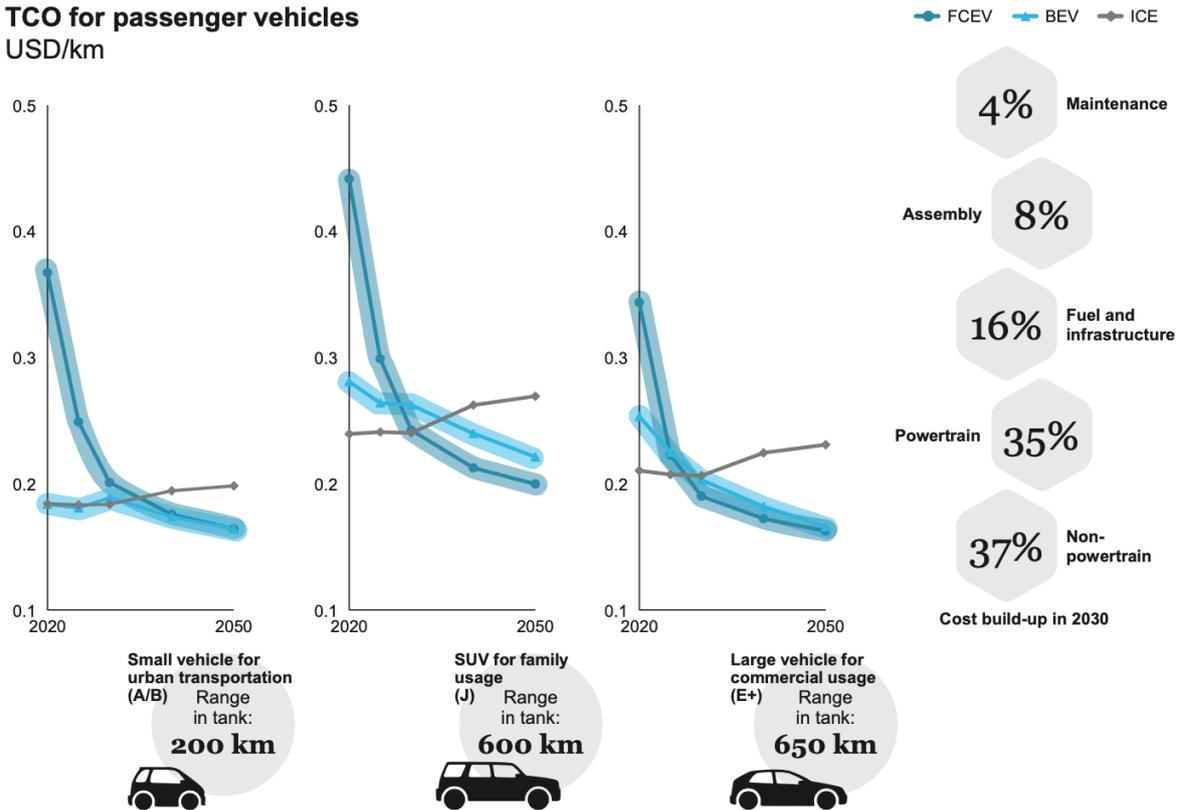


Figura 13. Hyundai Nexo [15].

En España, se está empezando a difundir el uso del vehículo de hidrógeno, tanto a nivel administrativo, con flotas de autobuses urbanos, como a nivel privado. Hace escasos meses, en enero de 2021, se inauguró una hidrogenera en Madrid para abastecer a 12 Toyota Mirai, capaz de suministrar 10 kilogramos de hidrógeno diarios, lo que equivaldría a llenar dos depósitos de un Toyota Mirai [4]. El repostaje es muy similar al de un coche tradicional, con un consumo equivalente a un diésel que consuma 7,5 litros por cada 100 km. Se espera que en un futuro alcancen una competitividad real frente a otras alternativas, aunque dependiendo de hacia qué uso esté orientado tardará más o menos. Se espera que los vehículos de pila de hidrógeno sean más competitivos para los casos de vehículos pesados o de larga distancia. Bajo los costes predichos anteriormente, los vehículos de pasajeros o *Sport Utility Vehicle* (SUVs) de larga distancia, con rangos de más de 500 km, como las flotas de taxis, serán competitivos para 2030, esperándose una producción mundial de 600.000 vehículos anuales.

Para los SUVs de media distancia, también se alcanzará la competitividad, pero para vehículos urbanos, con distancias de menos de 200 km no se espera que sean más competitivos que los vehículos de batería eléctrica en el futuro, solo que alcance precios parecidos a estos últimos en 2040 [7]. La Figura 14 muestra la evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de pasajeros [7].

TCO for passenger vehicles USD/km



SOURCE: McKinsey Center for Future Mobility

Figura 14. Evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de pasajeros [7].

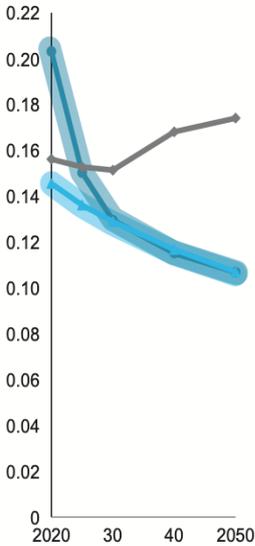
Los componentes del vehículo de pila de hidrógeno suponen alrededor de un 50 % del coste total a lo largo de la vida del vehículo, *Total Cost of Ownership* (TCO), mientras que el hidrógeno supone un 25 %. Para el 2030 se espera que el TCO se reduzca en un 50 % [7].

En el caso de vehículos pesados como camiones, tenemos que esta tecnología es la más barata para su descarbonización, ya que si funcionasen con batería eléctrica, el peso de éstas y su alto coste, además de su elevado tiempo de recarga, las harían menos competitivas. Esto haría que bajo condiciones adecuadas, en zonas con muy bajo coste de hidrógeno, el hidrógeno sería una alternativa más económica que los combustibles fósiles tan pronto como el 2030. La Figura 15 muestra la evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de transporte de mercancías [7].

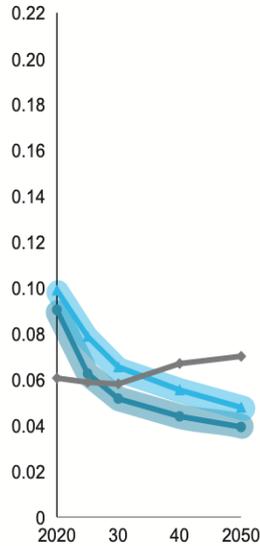
TCO for trucks
USD/ton per km

◆ FCEV ◆ BEV ◆ ICE

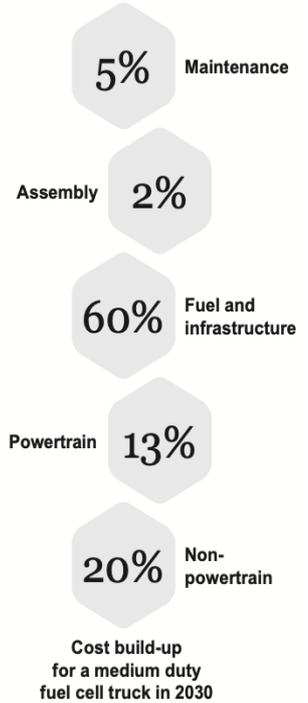
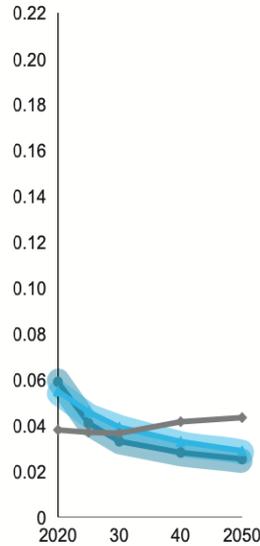
LCV for urban transportation



MDT for regional transportation



HDT for long-haul transportation



SOURCE: McKinsey Center for Future Mobility; CARB Advanced clean truck; ICCT

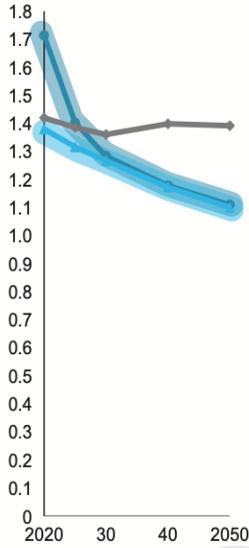
Figura 15. Evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de transporte de mercancías [7].

En el caso de los buses de hidrógeno, serán más competitivos, como elemento descarbonizador a medio plazo, aquellos que recorran medias y largas distancias frente a los que funcionen con batería eléctrica; sin embargo, para el uso urbano alcanzaría la equidad con ellos en 2030, no llegando a ser más competitivos. La Figura 16 muestra la evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de pasajeros [7].

TCO for buses
USD/km

FCEV BEV ICE

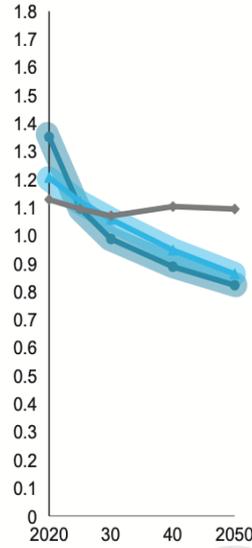
Bus for short-distance urban transportation



Range in tank:
150 km



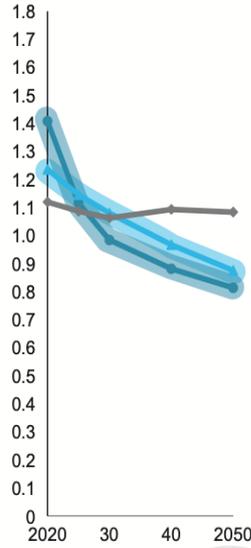
Bus for long-distance urban transportation



Range in tank:
450 km



Long-haul coach for (inter)national transportation



Range in tank:
500 km

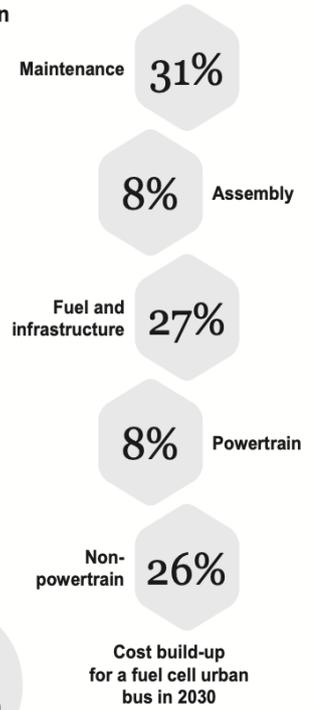


Figura 16. Evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de pasajeros [7].

4. Almacenamiento de hidrógeno

Para el desarrollo de una economía basada en el hidrógeno, es imprescindible conseguir almacenar hidrógeno de forma eficiente. Tanto para poder almacenarlo y transportarlo como para poder utilizarlo como combustible en vehículos de pila de hidrógeno. Se distinguen dos formas de almacenamiento: *in situ* y movable, siendo esta última la utilizada en los vehículos de pila de hidrógeno.

La forma movable, también llamada *on board* supone que tiene que poder almacenar suficiente energía como para que ese vehículo que la almacena pueda desplazarse portando la propia energía, junto con los pasajeros y mercancías que vayan a bordo. Por tanto, es importante conseguir alcanzar una autonomía similar a los coches impulsados mediante diésel o gasolina. Para el almacenamiento *in situ*, puede ser más factible el uso de mayor tamaño y funcionar a unas mayores presiones y temperaturas, que para el almacenamiento movable. El principal obstáculo a superar en el almacenamiento de hidrógeno a bordo es hacerlo de forma eficiente, ya que el hidrógeno presenta una densidad volumétrica de energía muy baja (8,4 MJ/L), mucho menor que la de la gasolina (35 MJ/L) [16]. Consecuentemente, se busca un método de almacenamiento que no aumente en gran medida el peso del vehículo, pero que a su vez no sea muy voluminoso para que no aumente en gran medida sus dimensiones (1 kg de hidrógeno a temperatura ambiente ocuparía 11 m³ a una atmósfera).

Los dos aspectos más buscados en el almacenamiento de hidrógeno son una gran capacidad volumétrica, lo que supone una gran cantidad de hidrógeno almacenado en un espacio determinado, y una gran capacidad gravimétrica, lo que supone una gran cantidad de hidrógeno almacenado respecto al peso del material que lo almacena, de acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos. Además, también se busca que se cumplan ciertos parámetros como que haya una baja pérdida de energía durante la recarga, poder operar a bajas temperaturas, reversibilidad del proceso o estabilidad del almacenamiento frente a las condiciones ambientales entre otros, aunque el aspecto más importante sería la seguridad del almacenamiento para su uso bajo condiciones de uso.

Podemos diferenciar varios tipos de almacenamiento de hidrógeno según la interacción del hidrógeno con el material que lo contiene, si bien los principales métodos de almacenamiento serían: almacenamiento en estado gaseoso, líquido o sólido.

4.1. Almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido

Es el tipo de almacenamiento más utilizado actualmente. Requiere presiones entre 35 y 70 Mpa y utiliza contenedores de acero o aluminio, aunque también el uso de resinas reforzadas con fibra de carbono puede ser una alternativa con un peso menor (aunque con un coste mucho mayor). El gasto de la compresión del hidrógeno supondría entre un 11 y un 13 % de la energía contenida en el hidrógeno.

Para grandes cantidades de hidrógeno, se podría almacenar en cavidades subterráneas como pozos de petróleo o depósitos de gas agotados, aunque no todas las regiones dispondrían de estos elementos, y no estaría libre de pérdidas de energía por disipación de hidrógeno.

4.2. Almacenamiento de hidrógeno líquido

Consiste en llevar el hidrógeno a temperaturas criogénicas, llegando a altas densidades de almacenamiento de hidrógeno, incluso a presión atmosférica, llegando a 70 kg/m³ a 1 bar. La bajísima temperatura de licuefacción (-253 °C, P =1 bar) y el hecho de que el hidrógeno no se enfríe durante el proceso de cambio de fase a temperaturas menores de -73 °C, hace que requiera una gran cantidad de energía para este proceso.

Una vez licuado el hidrógeno, es esencial evitar la evaporación, que implicaría una pérdida energética. Para ello, se reduce la ratio de superficie-volumen haciendo esférico el contenedor y aislando el tanque mediante paredes dobles con vacío aplicado entre ellas, minimizando las transferencias de calor.

4.3. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos

Algunos materiales de estado sólido, permiten absorber y liberar hidrógeno de forma reversible, lo que supone una ventaja. Se distingue entre absorción y adsorción:

- Absorción: se trata del proceso de absorción de un material por parte de otro, atravesando este primero la superficie del último y cambiando su estructura.
- Adsorción: proceso en el que una sustancia retiene en su propia superficie moléculas de otra sustancia.

En los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en sólidos, éste es almacenado bien por fisorción o bien por quimisorción, procesos explicados a continuación.

4.3.1. Fisorción

En la fisorción, las moléculas de hidrógeno son adsorbidas en las superficies de los sólidos mediante interacciones de van der Waals, como en nanotubos de carbono, *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) o con los PIMs. En este tipo de almacenamiento, el adsorbato conserva su identidad y cobra una alta importancia la superficie específica, que implica un mayor almacenamiento de hidrógeno, cuanto mayor sea.

El hidrógeno puede ser liberado cuando se necesite mediante técnicas como la estimulación térmica. Pese a que las características cinéticas y de reversibilidad de estos materiales les hagan parecer atractivos, aún tienen una capacidad de almacenamiento de hidrógeno baja a temperatura ambiente, requiriendo muy bajas temperaturas para almacenar grandes cantidades de hidrógeno. En este contexto, hay una investigación muy activa en la búsqueda de nuevos materiales y es donde este TFG se ha centrado.

4.3.2. Quimisorción

En la quimisorción, el adsorbato reacciona químicamente con un material sólido, reaccionando con éste y formando hidruros. El hidrógeno molecular se disocia y posteriormente, sus átomos se enlazan con los átomos del sólido. Se consiguen altas densidades de energía. En esta reacción el adsorbato pierde su identidad. En estos hidruros, nos encontramos que son más ligeros que otros, al estar formados por elementos más ligeros, además de que pueden liberar el hidrógeno que contienen mediante condiciones de operación moderadas.

La utilización de estos hidruros presenta ventajas, como conseguir alcanzar una densidad de hidrógeno elevada en su interior o tener una gran seguridad, al poder almacenarse en depósitos usados por vehículos de gasolina.

5. Polímeros de microporosidad intrínseca

Los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs), son una clase de sólidos microporosos amorfos formados por materiales orgánicos, que poseen una microporosidad intrínseca debida a la existencia de poros interconectados de diámetro menor o igual a 2 nm y que surgieron como resultado a una serie de experimentos en material de ftalocianina en los años noventa. Podemos ver un modelo en la Figura 17.

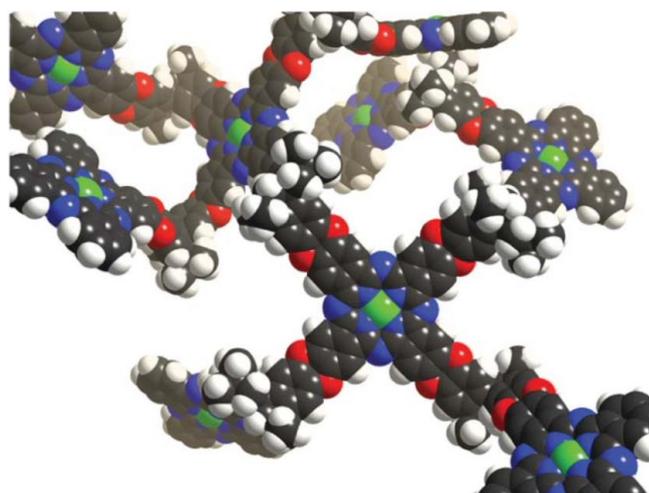


Figura 17. Modelo molecular de un PIM basado en la ftalocianina. [17]

La Figura 18 muestra una clasificación de materiales microporosos basada en sus estructuras y componentes [18]. De entre los materiales microporosos que se distinguen en ella, compararemos los PIMs con las de varios *Hypercrosslinked polymers* (HCPs) y *Metal Organic Frameworks* (MOFs), ambos materiales orgánicos, presentando los HCPs estructura amorfa como los PIMs, mientras que los MOFs presentan estructura cristalina.

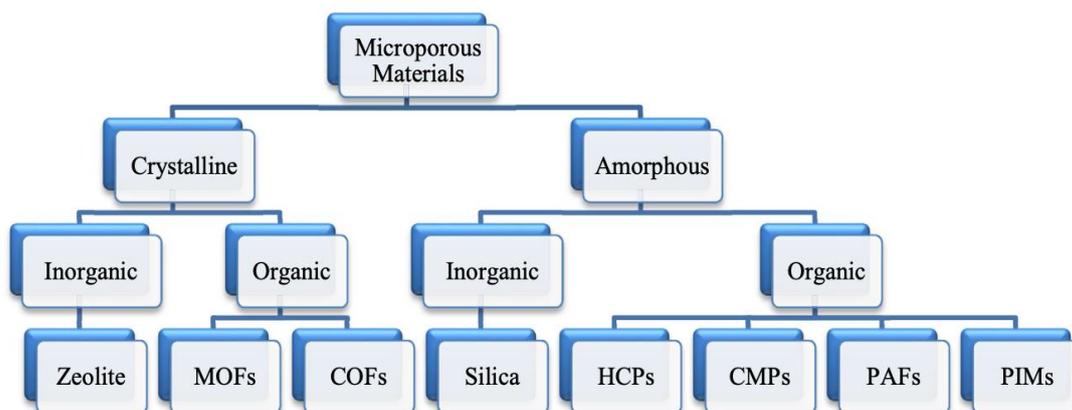


Figura 18. Clasificación de materiales microporosos basada en sus estructuras y componentes [18].

La porosidad de los PIMs se debe a la no eficiencia en el empaquetamiento en el estado sólido, generando cadenas macromoleculares compuestas por anillos fusionados que proveen una estructura retorcida y rígida que impide que se forme una estructura de red, almacenándose el espacio de forma ineficiente. Además, suelen ser solubles en disolventes orgánicos, lo que permite hacer películas del material. Por tanto, los PIMs son sólidos con grandes cantidades de volumen libre, debido a la gran cantidad de poros interconectados que dan acceso a áreas superficiales internas del orden de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [18]. Tienen una ventaja frente a otros materiales microporosos más convencionales, ya que están constituidos por elementos más ligeros, y poseen altas estabilidades química y térmica, además de la homogeneidad que presentan.

Podemos ver la estructura química de un PIM-1 y un modelo de dicha estructura en la Figura 19, mientras que en la Figura 20 podemos ver la estructura química del PIM-7.

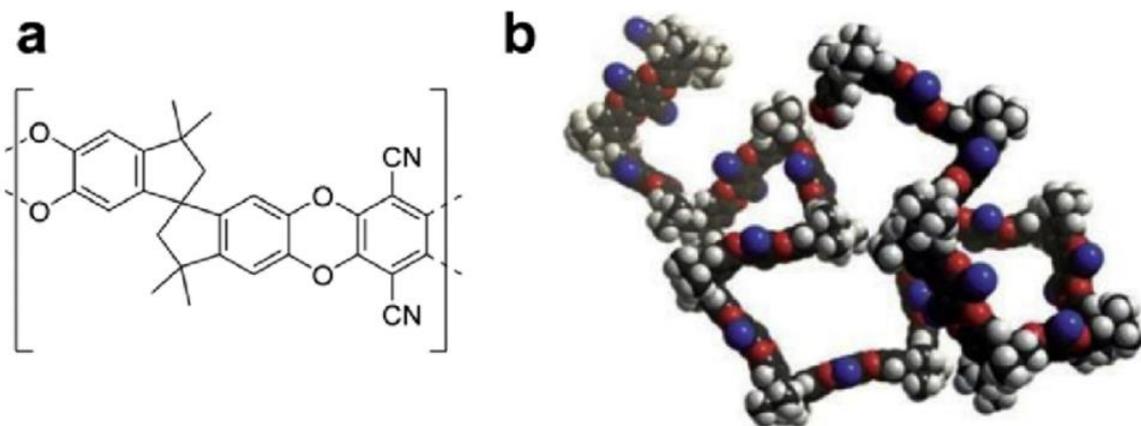


Figura 19. a) Estructura química del PIM-1; b) Modelo de la estructura del PIM-1, en el que se puede ver su estructura retorcida. [19]

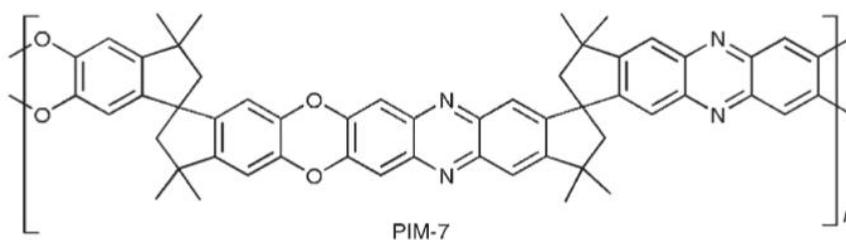


Figura 20. Estructura molecular del PIM-7. [17]

A la hora de evaluar la capacidad de almacenar hidrógeno de los distintos materiales, nos fijaremos en las capacidades gravimétrica y volumétrica que presenten, ya que será necesaria una alta capacidad gravimétrica para almacenar hidrógeno, pero también habrá que tener en cuenta que si la capacidad volumétrica es demasiado baja, podría requerir demasiado espacio en el vehículo como para resultar viable como almacenamiento en él.

La capacidad gravimétrica total de almacenamiento, *hydrogen total uptake*, está en unidades de porcentaje de masa, en la Figura 21 en *wt. %*, (*wt.* es la abreviatura de *weight*, masa en inglés). La capacidad gravimétrica total en *wt. %* es igual a 100 veces la masa de hidrógeno almacenado, dividida por la masa total (*M*) suma de la del material adsorbente más la masa del hidrógeno almacenado

$$\% \text{ masa} = \frac{\text{masa de hidrógeno almacenado}}{M} \cdot 100$$

La capacidad volumétrica viene dada por la masa de hidrógeno por unidad de volumen.

$$\text{Capacidad volumétrica} = \frac{\text{masa de hidrógeno almacenado}}{\text{Volumen del sistema}}$$

En cuanto a la estabilidad temporal de los PIMs, nos encontramos que para el PIM-1, las propiedades mecánicas y área superficial se mantuvieron constantes a lo largo de más de 400 días [19]. Sin embargo, su capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno disminuyó lentamente a medida que transcurría el tiempo del estudio, aunque a baja presión no se veía muy afectada (Figura 21). Esta disminución de la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno con el tiempo debería ser un factor a tener en cuenta para su posterior uso [19].

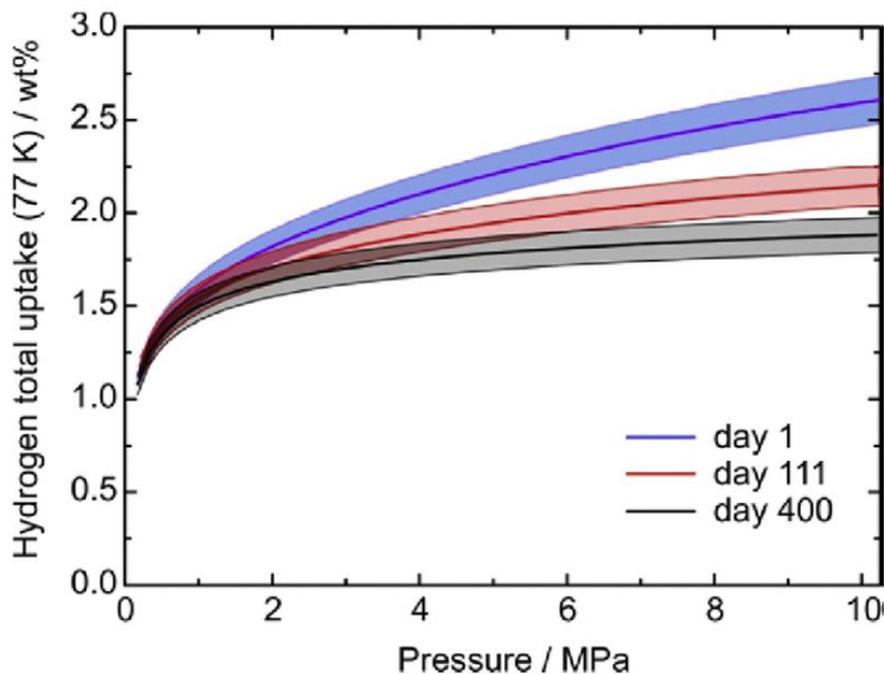


Figura 21. Evolución a lo largo del tiempo de la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno de películas de PIM-1 a 77 K, en función de la presión [19].

5.1. Síntesis

Para mantener la microporosidad de forma permanente, es crucial asegurar que la rotación a lo largo de la cadena del polímero no se pueda realizar mediante una estructura

de anillo fusionada; o mediante inhibición estérica de la rotación, para evitar que el sólido se empaquete de forma correcta. Cabe destacar el potencial para personalizar la estructura microporosa, mediante la elección de los monómeros precursores, como podemos ver en la Figura 22.

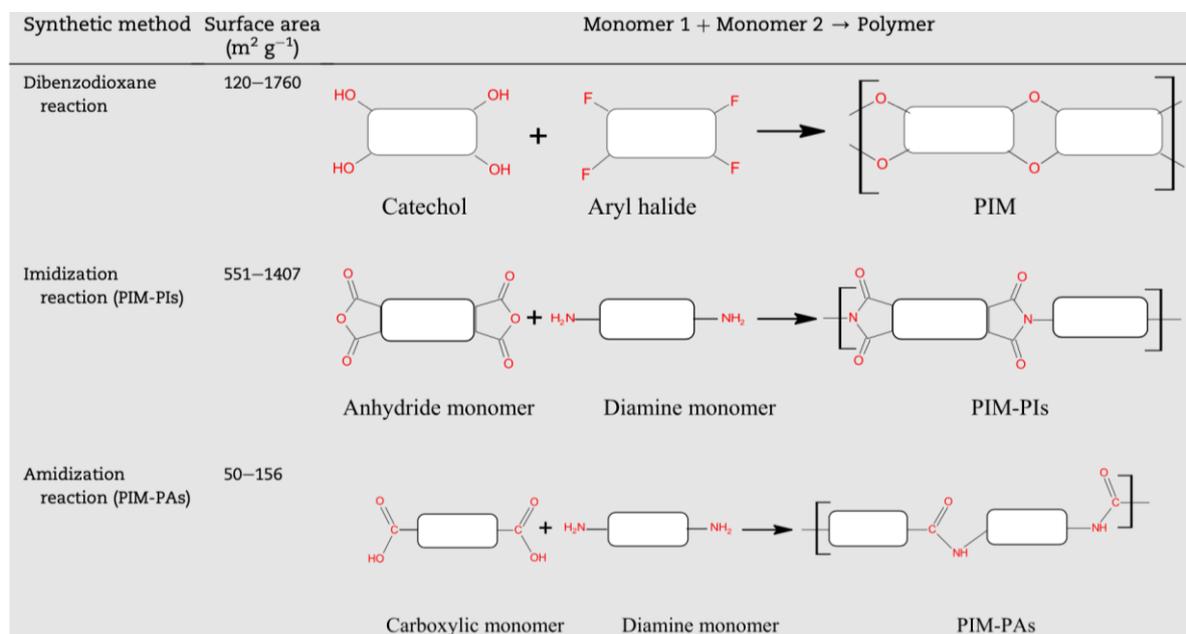


Figura 22. Esquema de los diferentes métodos de síntesis de PIMs [18].

Los PIMs son sintetizados por policondensación o reacciones de condensación en cadena en que las moléculas pequeñas son eliminadas durante la reacción. Esto implica la reacción de monómeros multifuncionales, generando dímeros, trímeros, oligómeros y finalmente polímeros. En estas reacciones, cada par de grupos hidroxilo y haluro adyacentes es considerado un solo grupo funcional. El número de grupos funcionales se define como funcionalidad y si es igual a 2, el PIM será soluble (lo que permitiría crear películas de este material, como la que se puede ver en la Figura 23 [20]), mientras que si es mayor será insoluble. Para que una polimerización sea exitosa, se requiere una funcionalidad de al menos dos.

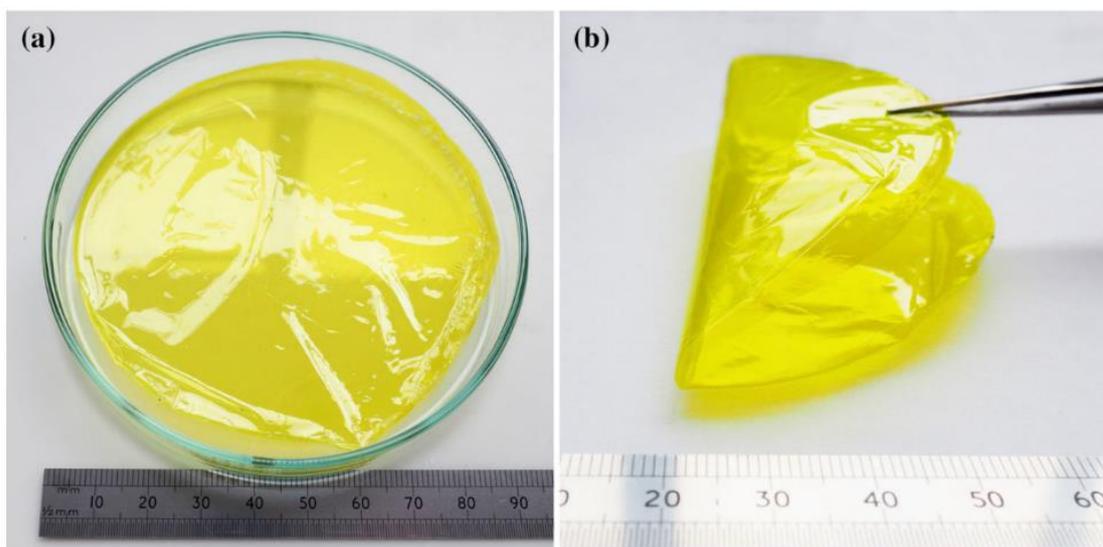


Figura 23. a) Imagen de una película de PIM-1 en una placa de Petri; b) Imagen de esa misma película doblándose (espesor de 37 μm). [20]

Las principales rutas para la síntesis de los PIMs son la reacción de dibenzo dioxano, imidización y amidización.

5.1.1. Reacción dibenzo dioxano

La primera polimerización que produjo un PIM soluble se produjo al mezclar dos monómeros, catecol y haluro de arilo a cantidades iguales, mezclados a su vez en una solución de dimetilformamida con el doble de cantidad de carbonato potásico a temperaturas de entre 50 y 60 $^{\circ}\text{C}$ por entre 24 y 72 horas. Este proceso es denominado como de baja temperatura [18].

Así mismo, existe un método similar de alta temperatura, que es mucho más rápido. En él se introduce la mezcla de monómeros en una solución de dimetilacetamida y tolueno a altas velocidad y temperatura (150 $^{\circ}\text{C}$) durante 8 minutos. Se trata de un proceso con un control más simple y mayores facilidades para escalar su producción [18]. Este método de alta temperatura sería mejorado posteriormente para la fabricación del mismo material, produciendo PIM-1 de forma continua en una reacción de flujo, pero con un moderado peso molecular, almacenando menos moléculas, lo que no suponía un avance [18].

5.1.2. Imidización

Se trata de una técnica de polimerización más tradicional. La imidización ocurre entre dos monómeros que contengan grupos funcionales anhídrido y diamina, respectivamente. El tipo de polímeros microporosos obtenidos son los PIM-PIs.

5.1.3. Amidización

Ocurre a través de una reacción de condensación entre dos monómeros aromáticos que contienen grupos funcionales diamina y carboxilo. La microporosidad producida en poliamidas y poliaminas, resulta ser extremadamente dependiente de la técnica de procesado, en los que los disolventes de baja polaridad producen polímeros con altas áreas superficiales.

5.1.4. Modificación sintética de PIMs

Es posible modificar la estructura de los PIMs a través de reacciones posteriores a su creación. Principalmente se centran en realizar reacciones químicas en el grupo nitrilo de los PIM-1 y generalmente resultan en una reducción de la microporosidad intrínseca, presumiblemente debido a la adición de interacciones cohesivas internas debidas a los enlaces de hidrógeno.

Las modificaciones estructurales debidas a procesos térmicos y foto-oxidativos generalmente reducen la microporosidad intrínseca, pero por contra, permite aumentar la selectividad del gas a contener frente a otros gases.

5.1.5. Mecano-química

Se trata de una técnica rápida que no requiere disolvente, en el que los reactivos pueden ser mezclados directamente con mortero. Esta técnica, con una duración de 15 minutos, puede producir PIM-1 y PIM-4, además de PIM-1-MS y PIM-4-MS; resultando estos últimos en un alto peso molecular y baja polidispersidad, con áreas superficiales de 520 m²/g y 179 m²/g, respectivamente [18].

En la Tabla 1 tenemos una comparativa de las superficies específicas de distintos PIMs.

Nombre	Superficie específica (m ² /g)
PIM-1	760-850
PIM-4	440
PIM-7	680
PIM-1-MS	520
PIM-4-MS	179
PIM-PI-1	680
PIM-PI-4	486
PIM-PI-7	485
Trip-PIM (Me)	1760

Tabla 1. Superficies específicas de los PIMs [18,21] que son mencionados en este TFG.

5.2. Aplicaciones de los PIMs. Almacenamiento de hidrógeno

Los PIMs tienen una gran variedad de aplicaciones, entre las que destacan: catálisis, separación de fases gaseosas, separación de fases líquidas, sensor de vapor orgánico o el almacenamiento de hidrógeno, en el que nos centramos en este trabajo.

La baja densidad intrínseca de los PIMs, debida a estar compuestos por materiales ligeros, su estabilidad química, térmica y temporal, su homogeneidad química y su reproducibilidad o posibilidad de personalización de los polímeros a través de la elección de monómeros, hacen que sean materiales ventajosos para su uso en el almacenamiento de hidrógeno. Nos centraremos en sus ventajas a la hora de este almacenamiento mediante fisisorción. A la hora de evaluar los PIMs, una de las características fundamentales para su uso en el almacenamiento de hidrógeno por fisisorción es la presencia de microporosidad intrínseca, que es medida en términos de superficie específica y adsorción de gas. La presencia de poros hace que esta primera aumente.

Actualmente, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de forma reversible identificada para los PIMs se mueve entre 1,92 y 3,94 % de masa de hidrógeno a 77 K y a 1 y 10 bar, respectivamente, con áreas de superficie de entre 1000 y 2000 m²/g [18]. La presencia de esos microporos (Figura 24) permite almacenar hidrógeno por este método. El almacenamiento de las moléculas de hidrógeno viene caracterizado en exclusiva por los microporos. La presencia de poros de mayor tamaño (del rango de 0,1-1 μm) no permite aumentar el área superficial, pero sí permite el acceso de forma eficiente a los microporos en el interior del material, lo que aumenta la adsorción de hidrógeno. En la Figura 24, podemos observar la estructura porosa del compuesto PIM-1, mediante microscopía electrónica de barrido. La Tabla 2 muestra la clasificación de los poros de acuerdo con la IUPAC [22].

Nombre	Tamaño (Å)
Microporo	< 20
Mesoporo	20-500
Macroporo	> 500

Tabla 2. Clasificación de poros de acuerdo con la IUPAC [22].

Los principales retos a la hora de crear o modificar PIMs es mantener la microporosidad, pero aumentando su área superficial. Para ello, un método es utilizar monómeros con cavidades bien definidas previamente, sabiendo que un incremento en la concentración de ultramicroporos (menos de 0,7 nm), incrementa la adsorción de hidrógeno a bajas presiones y a 77 K [18].

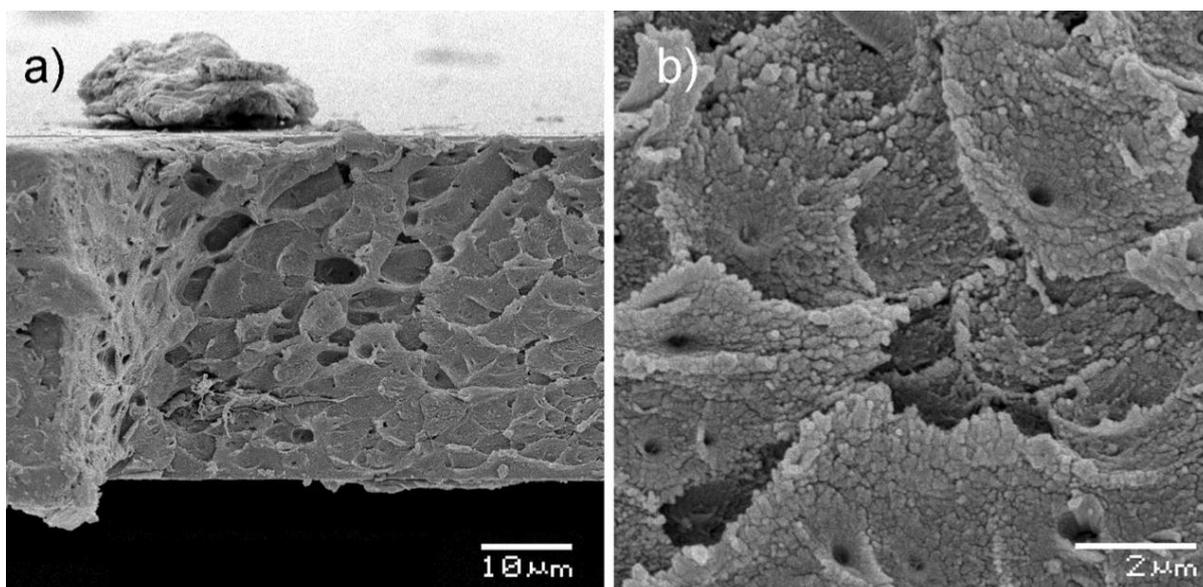


Figura 24. Microscopía electrónica de barrido, *Scanning Electron Microscopy* (SEM), de PIM-1, a) bajo aumento, b) gran aumento [20].

Con el descubrimiento del resto de tripticeno y la síntesis con él del Trip-PIM, formado por la reacción de dibenzo dioxano, encontramos un buen ejemplo de volumen molecular interno libre, debido a su estructura simétrica en tres direcciones, rígida y con una estructura fija de anillos fusionados. El Trip-PIM (He) presenta la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno reversible entre los PIMs que presentan una estructura de red, con 1,65 y 2,71 % de masa de hidrógeno a 1 y 10 bar, respectivamente, a 77 K. Podemos ver la estructura molecular que presenta este tipo de PIMs en la Figura 25.

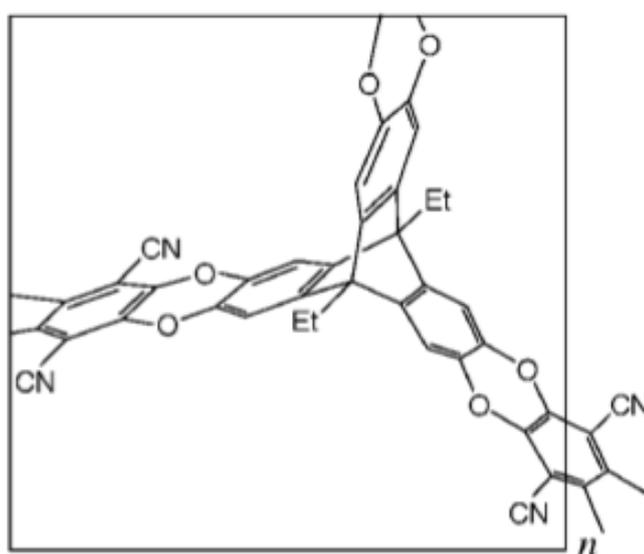


Figura 25. Estructura molecular del Trip-PIM. [23]

La capacidad de almacenamiento del gas presentada por este PIM puede ser optimizada distinguiendo la longitud de la cadena y la ramificación de las unidades alcalinas. Cuanto más cortas o ramificadas estén las cadenas alcalinas, encontraremos una mayor capacidad de almacenamiento de gas. Cuanto más largas o menos ramificadas estén, menor capacidad de almacenamiento, habiéndose alcanzado 1,83 y 3,20 % de masa de hidrógeno almacenada en estos materiales a 77 K y a 1 y 10 bar, respectivamente [18].

En algunos PIMs, que son susceptibles a ser funcionalizados, se pueden conseguir grandes cantidades de espacio accesible para almacenar un gas. La funcionalización puede ser llevada a cabo a través de la eliminación de una subunidad con un grupo funcional en la estructura del PIM.

En la Figura 26 se muestra la correlación entre el volumen del microporo de diversos PIMs y su capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno a 1 bar y 77 K. Esta correlación muestra un comportamiento lineal con el volumen de los poros, con resultados similares a materiales carbonosos.

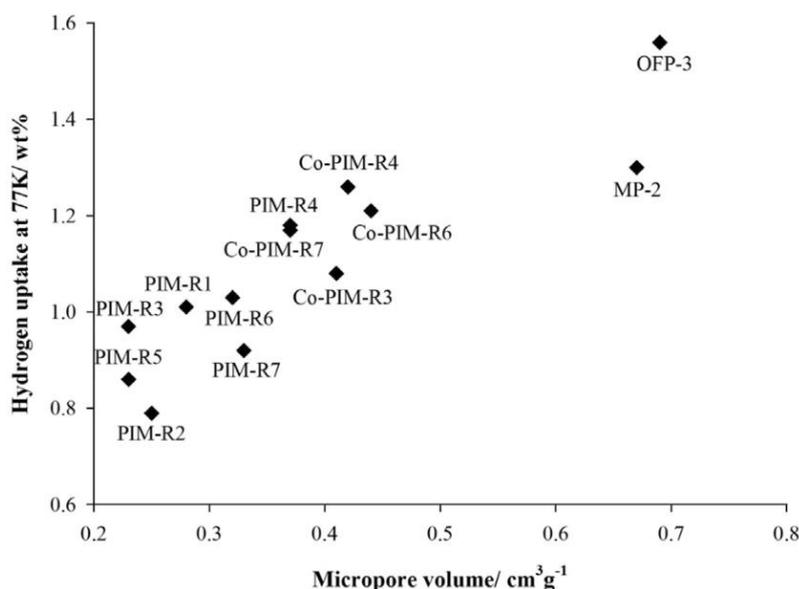


Figura 26. Dependencia de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno con el volumen del microporo de los PIMs a 1 bar y 77 K [18].

La optimización de la superficie específica emparejada al incremento al acceso a ultramicroporos, podría permitir aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en el material. La estructura porosa ha de mantenerse al tiempo que se incrementa el área superficial. Para realizarlo, lo primero que se debería hacer es diseñar y modelar nuevos

polímeros que posean microporosidad intrínseca y una estructura bien definida. Esto se consigue mediante:

- La elección de monómeros con hélices o subunidades que impidan un empaquetamiento eficiente o en su defecto posea cavidades predefinidas.
- El diseño o modificación de los lugares en los que rotaría y se retorcería el monómero a la hora de formar el polímero.

Las entalpías de adsorción de hidrógeno en la mayoría de los materiales microporosos se pueden llegar a entre 4 y 7 kJ/mol en condiciones adecuadas, mientras que a temperatura ambiente se encuentran entre 13 y 20 kJ/mol [18]. La mayor parte de los estudios de almacenamiento de hidrógeno se llevan a cabo a 77 K, pero mantener esas temperaturas a la hora de almacenarlo en ciertas aplicaciones como el vehículo de hidrógeno puede ser complicado, ya que no hay garantías de que si se consigue almacenar hidrógeno en PIMs para su uso se pueda mantener a esta temperatura.

Si se compara la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los PIMs con otros materiales, nos encontramos que es comparable con la de otros materiales como los **MOFs** o algunos materiales carbonosos con áreas superficiales similares. Estas superficies específicas que presentan los PIMs son menores que otros materiales como los MOFs (el MOF-210 presenta una superficie específica de más de 6000 m²/g), **con lo que su densidad gravimétrica es menor.**

A la hora de medir la superficie específica, el método más común para evaluar la superficie específica de materiales porosos es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que obtiene los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77,3 K. La Figura 27 muestra la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno en función del área para diversos PIMs y hypercrosslinked polymers (HCPs).

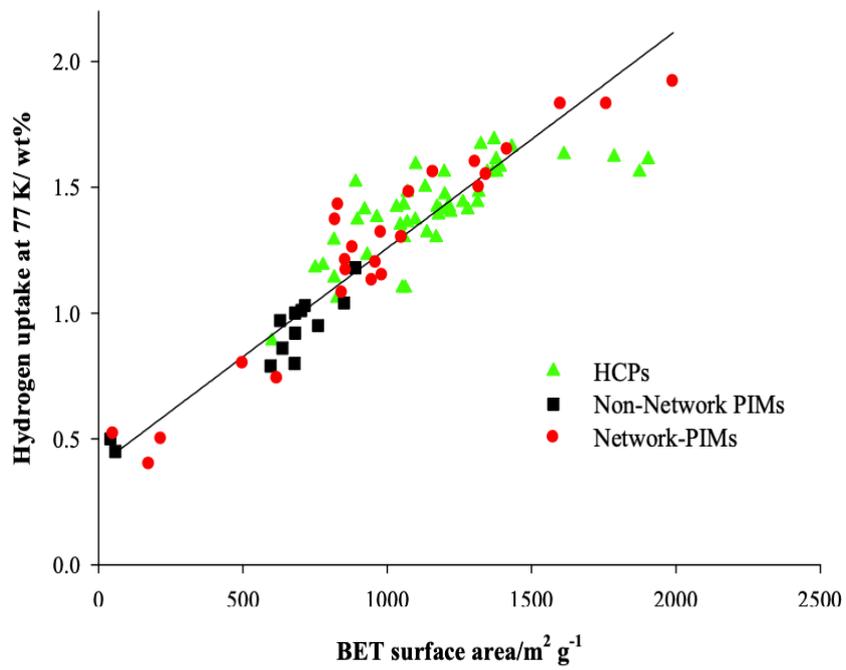


Figura 27. Dependencia de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno para diferentes PIMs y *hypercrosslinked polymers* (HCPs) con el área de superficie a 1,13 bar y 77 K [18].

6. Conclusiones

La economía del hidrógeno se presenta como una alternativa real y de futuro para hacer frente al desafío del cambio climático. La economía de hidrógeno debe llevar aparejada un mercado competitivo, para generar oportunidades de inversión y de crecimiento económico, con regiones productoras, que puedan exportar un excedente hidrógeno a precios económicos, a regiones de mayor consumo con mayores costes de producción de energía vinculados a las renovables. La oportunidad de crear una industria hidrogenera, que solo necesite agua y energía para crear hidrógeno, y el que el agua no requiera ni tan siquiera de ser dulce, permite que haya regiones que puedan llegar a la independencia energética con una difusión de energías renovables suficiente como para abastecerse.

Incentivando este mercado, se espera que bajen los precios por la mayor difusión del uso del hidrógeno como alternativa no contaminante, disminuyendo los costes de abastecimiento, lo que unido a la bajada de precios de las renovables, podría llevar a una competitividad real en un futuro cercano con un abastecimiento de hidrógeno puramente proveniente de fuentes renovables. Hasta ese momento, la opción de hidrógeno proveniente de combustibles fósiles aplicándose un sistema de retención de dióxido de carbono, podría suponer una alternativa eficaz y competitiva para alcanzar los objetivos climáticos a corto plazo, si bien no podría pasar de ser una solución de transición hasta que los precios del hidrógeno verde bajen y sean plenamente competitivos.

El hidrógeno como alternativa de transporte, se espera que sea plenamente competitivo frente a vehículos de batería eléctrica para transportes pesados y SUVs, y que alcance paridad de costes con los autobuses de corta distancia en el ámbito urbano. Para el desarrollo de estos vehículos se requieren condiciones como autonomía similar a otros vehículos diésel, bajo tiempo de recarga, estabilidad térmica o ciertas condiciones de seguridad.

La búsqueda de unas mayores condiciones de seguridad y con un peso del sistema de almacenamiento no muy elevado, hace que el almacenamiento de hidrógeno en sólidos sea una alternativa deseable, ya que de conseguir unas densidades volumétrica y gravimétrica suficiente, ente altas, se podría alcanzar una autonomía satisfactoria con menores presiones con respecto a los tanques de hidrógeno comprimido.

Los PIMs se presentan como alternativa de almacenamiento de hidrógeno en sólidos debido a que están compuestos por elementos ligeros, lo que disminuye su peso, y poseen una estabilidad térmica y homogeneidad elevadas. Pese a esto, aún presentan capacidades gravimétricas de almacenamiento de hidrógeno menores que otros materiales microporosos como los MOFs. Esto se debe a que la capacidad gravimétrica de almacenamiento está relacionada con la presencia de porosidad en el material, y como las superficies específicas de los PIMs aún son menores que las de muchos de estos últimos, la capacidad gravimétrica es menor.

El uso de técnicas como la funcionalización o la mecano-química se pueden conseguir aumentar las superficies específicas de los PIMs, lo que podría propiciar su uso como material para almacenar hidrógeno en su interior o para cubrir las paredes de depósitos en donde se almacenará hidrógeno gaseoso comprimido, permitiendo disminuir la presión necesaria para obtener la autonomía buscada.

Bibliografía

- [1] <https://www.accion.com/es/cambio-climatico>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [2] <https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [3] <https://news.un.org/es/story/2020/12/1485312>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [4] <https://www.motor.es/noticias/toyota-mirai-2021-autonomia-202074051.html>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [5] <https://www.toyota.es/coches/mirai>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [6] International Renewable Energy Agency, *Hydrogen: A renewable energy perspective (2019)*
- [7] Hydrogen Council. *Path to Hydrogen Competitiveness. A cost perspective (2020)*
- [8] <https://www.cnh2.es/mapa-hidrogenas>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [9] International Renewable Energy Agency, *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.50C Climate Goal (2020)*
- [10] <https://www.motorpasion.com/coches-electricos/este-optimista-mapa-muestra-que-recorrer-espana-coche-electrico-hidrogeno-sera-posible-2025>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [11] <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [12] <https://www.aeh2.org/documentacion>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [13] <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/mercado/nueva-renault-master-ze-hidrogeno-lanzamiento-mismo-ano/20210324180534043645.html>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [14] <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/mercado/nuevo-toyota-mirai-hidrogeno-precio-espana/20210225131747042862.html>. Último acceso: 25 de mayo de 2021
- [15] <https://www.diariomotor.com/coche/hyundai-nexo>. Último acceso: 25 de mayo de 2021

- [16] Cabria Álvaro, I., *Una economía basada en el hidrógeno*, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid. Documento no publicado (2019)
- [17] McKeown, N. B., Budd, P.M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 35(8), 675 (2006)
- [18] Ramimoghadam D, et al., *Review of polymers of intrinsic microporosity for hydrogen storage applications*, Int. J. Hydrog. Energy (2016)
- [19] Rochat S, et al., *Assessment of the long-term stability of the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for hydrogen storage applications*, Int. J. Hydrog. Energy (2018)
- [20] Polak-Kraśna, K., Dawson, R., Holyfield, L.T. et al., *Mechanical characterisation of polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for hydrogen storage applications*. *J Mater Sci* **52**, 3862–3875 (2017)
- [21] McKeown, N.B. The synthesis of polymers of intrinsic microporosity (PIMs). *Sci. China Chem.* **60**, 1023–1032 (2017)
- [22] Thommes, M., et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem, **87**, 1051-1069 (2015)
- [23] Budd, P. M., et al. The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(15), 1802. (2007)
- [24] Rifkin, J., *La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra*, Barcelona: Paidós (2002)
- [25] Germain, J., et al. *High surface area nanoporous polymers for reversible hydrogen storage*. *Chemistry of Materials* **18**, 4430-4435 (2006)
- [26] Kato, R., Nishide, H. *Polymers for carrying and storing hydrogen*. *Polym J* **50**, 77–82 (2018)
- [27] Gallardo, F., et al. *A Techno-Economic Analysis of solar hydrogen production by electrolysis in the north of Chile and the case of exportation from Atacama Desert to Japan*. Int. J. Hydrog. Energy (2020)

- [28] Andersson, J., & Grönkvist, S. *Large-scale storage of hydrogen*. Int. J. Hydrog. Energy **44**, 11901-11919 (2019)
- [29] International Renewable Energy Agency, *Green Hydrogen: A guide to policy making* (2020)
- [30] International Renewable Energy Agency, *Reaching zero with renewables: Eliminating CO₂ emissions from industry and transport in line with the 1,5 °C climate goal* (2020)
- [31] International Renewable Energy Agency, *World Energy Transitions Outlook: 1.5°C Pathway* (2021)
- [32] Thommes, M., et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry **87**, 1051-1069 (2015)
- [33] Energy Sector Management Assistance Program. *Green Hydrogen in Developing Countries*. Washington, DC: World Bank (2020)
- [34] Abe, J.O., Popoola, A., Ajenifuja, E., & Popoola, O. *Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*. Int. J. Hydrog. Energy **44**, 15072-15086 (2019)
- [35] Estrada, C.A., Meneses, A.Z. *Gasificación de biomasa para producción de combustibles de bajo poder calorífico y su utilización en generación de potencia y calor*, Ciencia et Technica **25**, 155-159 (2004)
- [36] Cousins, K., & Zhang, R. *Highly Porous Organic Polymers for Hydrogen Fuel Storage*. Polymers **11** (2019)
- [37] Cychosz, K.A., Thommes, M. *Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials*. Engineering **4**, 559-566 (2018)
- [36] Edwards, P., et al. *Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future*. Energy Policy **36**, 4356-4362 (2008)
- [38] McKeown, N., et al., A. *Towards polymer-based hydrogen storage materials: engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity*. Angewandte Chemie **45**, 1804-7 (2006)

[39] Hydrogen Roadmap Europe. A sustainable pathway for the European energy transition. FCH (2019)

[40] http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion. Último acceso: 25 de mayo de 2021

[41] <https://www.diariomotor.com/noticia/toyota-hidrogena-hidrogeno-madrid>. Último acceso: 25 de mayo de 2021

[42] <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/actualidad/barecelona-preve-incorporar-mas-400-autobuses-electricos-hidrogeno-hibridos-2024/20210102181417041257.html>. Último acceso: 25 de mayo de 2021

Índice de figuras

Figura 1. Perspectivas del hidrógeno como alternativa para descarbonizar la sociedad en diferentes sectores. En azul oscuro, el hidrógeno es la alternativa más competitiva frente a otras de bajas emisiones y también frente a las convencionales; en azul claro, el hidrógeno es la alternativa más competitiva con bajas emisiones, pero no frente a alternativas convencionales; y por último, en gris las aplicaciones para las que el hidrógeno no es una alternativa competitiva frente a otras de bajas emisiones. Aquellas destacadas en amarillo, dependerán de la presencia de elementos de captura de emisiones de carbono (CCS). [7].....	8
Figura 2. Comparativa de los diferentes tipos de electrolizadores comerciales [9].	11
Figura 3. Esquema de un electrolizador [9].....	12
Figura 4. Expectativa de producción energética a lo largo del año en el escenario de un 95 % de descarbonización en 2050 en Alemania [6].....	13
Figura 5. Mapa sugerido para la fabricación de hidrogeneras en España en 2025 [10]..	15
Figura 6. Mapa comparativo de la producción de hidrógeno más adecuada en cada región en función de los recursos energéticos locales [7].....	17
Figura 7. Mapa de costes de envío de hidrógeno desde regiones productoras hacia otras consumidoras [7].....	19
Figura 8. Modelo de diferentes tipos de suministro de hidrógeno dependiendo de la cercanía de producción [6].....	20
Figura 9. Esquema de una celda de hidrógeno [11].	22
Figura 10. Tabla con los diferentes tipos de pilas de combustible [11].	23
Figura 11. Vehículo de hidrógeno [12].	24
Figura 12. Toyota Mirai [14].....	24
Figura 13. Hyundai Nexi [15].....	25
Figura 14. Evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de pasajeros [7]..	26
Figura 15. Evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de transporte de mercancías [7].....	27
Figura 16. Evolución de costes por kilómetro prevista para vehículos de pasajeros [7]..	28

Figura 17. Modelo molecular de un PIM basado en la ftalocianina. [17]	33
Figura 18. Clasificación de materiales microporosos basada en sus estructuras y componentes [18].....	34
Figura 19. a) Estructura química del PIM-1; b) Modelo de la estructura del PIM-1, en el que se puede ver su estructura retorcida. [19]	35
Figura 20. Estructura molecular del PIM-7. [17]	35
Figura 21. Evolución a lo largo del tiempo de <i>la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno</i> de películas de PIM-1 a 77 K, <i>en función de la presión</i> [19].....	36
Figura 22. Esquema de los diferentes métodos de síntesis de PIMs [18].....	37
Figura 23. a) Imagen de una película de PIM-1 en una placa de Petri; b) Imagen de esa misma película doblándose (espesor de 37 μm). [20]	38
Figura 24. Microscopía electrónica de barrido, Scanning Electron Microscopy (SEM), de PIM-1, a) bajo aumento, b) gran aumento [20].	42
Figura 25. Estructura molecular del Trip-PIM. [23]	42
Figura 26. Dependencia de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno con el volumen del microporo de los PIMs a 1 bar y 77 K [18].	43
Figura 27. Dependencia de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno para diferentes PIMs y hypercrosslinked polymers (HCPs) con el área de superficie a 1,13 bar y 77 K [18].....	45

Índice de tablas

Tabla 1. PIMs que son mencionados en este TFG, con sus superficies específicas. [18,21]	40
Tabla 2. Clasificación de poros de acuerdo con la IUPAC [22].....	41