

Energy conversion and storage based on hydrogen. State of art and strategized proposals in Mercosur

M.E. Martins¹, H.A. Peretti², E. Spinadel³, C.F. Zinola⁴ y A. Visintin¹

¹Instituto de Investigaciones Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, Argentina. mariaelisamartins@gmail.com

²Centro Atómico Bariloche, CNEA, Argentina. ³Asociación Argentina de Energía Eólica.

⁴Laboratorio de Electroquímica Fundamental, Facultad de Ciencias,
Universidad de la República, Uruguay.

Abstract

Renewable energies are a safe alternative to the socioeconomic problem that the Mercosur region is experiencing. Hydrogen is the ideal medium for wind and electric energy storage. Although hydrogen is the most abundant element in nature, it requires energy for its production, because it seldom occurs free. Pure hydrogen is obtained by water electrolysis. It is for that reason that in the Mercosur regions the ideal scenario that must be exploited is the combination of two elements, wind and hydrogen, inasmuch as the use of fuel cells allows obtaining steady electric energy in isolated places from wind energy, which is intermittent. Methods for obtaining hydrogen by the reforming of natural gas or biofuel with very good results are also being developed. Therefore, the present work focuses on both studies and research on hydrogen energy and its beneficial consequences in relation to renewable and non-renewable resources, and to the mitigation of the environmental impact during its use. The multidisciplinary character of this work has allowed approaching it from a basic and also technological aspect considering different possibilities, such as electricity generation in fuel cells and hydrogen production using wind energy, and their impact on the region.

Key words: Hydrogen, fuel cells, metal hydrides, wind energy.

Conversión y almacenamiento de energía basados en hidrógeno. Estado del arte y propuesta de estrategias en el Mercosur

Resumen

Las energías renovables son una alternativa segura al problema socio-económico que experimenta la región del Mercosur. El hidrógeno es el acumulador ideal para la energía de origen eolo-eléctrica. Si bien el hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza, requiere energía para su producción, pues raras veces se lo encuentra libre. Por electrólisis se obtiene hidrógeno puro. Es por ello que en las regiones del Mercosur la conjunción ideal que debe ser explotada es la unión de dos elementos, el viento y el hidrógeno, por cuanto la utilización de celdas de combustible permite obtener energía eléctrica estable en lugares aislados a partir de energía eólica, que es fluctuante. También se están desarrollando métodos de obtención de hidrógeno por reformado de gas natural o biodiesel con muy buenos resultados. Por lo tanto, el presente trabajo tiene como común denominador estudios e investigaciones sobre la energía del hidrógeno y sus consecuencias benéficas en relación con los recursos renovables y no renovables y con la reducción del impacto ambiental durante su utilización. El carácter multidisciplinario de este trabajo ha permitido abordarlo desde un aspecto básico y también tecnológico contemplando distintas posibilidades,

como la producción de electricidad en celdas de combustible y la producción de hidrógeno empleando energía eólica y su impacto en la región.

Palabras clave: Celdas de combustible, hidrógeno, hidruros metálicos, energía eólica.

Hidrógeno como Vector de Energía

Una de las formas de conversión de energía más ampliamente difundida es la proveniente de la combustión térmica de combustibles fósiles. Es un método indirecto y poco eficiente, pues implica etapas intermedias de conversión de calor en trabajo mecánico con un límite de eficiencia intrínseco dado por ciclos termodinámicos y conversión de energía mecánica en eléctrica. Además, durante ese proceso se generan sustancias provenientes de la combustión incompleta que contaminan el ambiente. La combustión térmica convencional contribuye al aumento de la temperatura media terrestre originando desequilibrios ecológicos y, por otra parte, debido a la baja eficiencia de conversión de la metodología térmica, se desaprovechan las reservas limitadas de combustibles fósiles. Esas dificultades han suscitado gran interés para el desarrollo de otros métodos de conversión de energía desde sus formas primarias a electricidad, evitando la contaminación del ambiente.

Uno de los retos de los científicos que trabajan en diferentes disciplinas es resolver un problema crucial como es la instauración de fuentes alternativas de energía. En este sentido, el hidrógeno representa una alternativa viable al corto plazo para poder reemplazar al petróleo como vector de energía. Así, se ha de cimentar una nueva era energética que tendrá su alcance inmediato en una base económico-social fundamentada en la economía de hidrógeno. La producción de energía eléctrica a través de métodos no convencionales como el eólico o el solar, debe ser complementada con el almacenamiento de esa energía. Los almacenadores deben ser fiables, estables y económicos. Uno de los métodos que ha alcanzado un mayor grado de desarrollo para el almacenamiento y la utilización de energías distribuidas es la conversión electroquímica a través de celdas foto-electroquímicas, celdas de combustible, supercapacitores, etc. Las celdas de combustible constituyen un tipo de conver-

sión electroquímica de energía de aplicación viable y más directa para la región del Mercosur.

Por otra parte, la característica intrínseca de la energía eólica, así como de otras fuentes primarias de energía renovables, es su naturaleza intermitente, debido a que existen periodos en los que no se satisface una demanda firme de potencia. En consecuencia, se ha propuesto el análisis de sistemas de generación de hidrógeno a partir de la energía eléctrica de origen eólico, con el fin de almacenarlo y, mediante su reconversión, lograr una fuente continua de energía.

Para la resolución de estos problemas se han desarrollado sistemas para el aprovechamiento integral de fuentes primarias de energía renovables y no contaminantes. La dificultad radica en el almacenamiento y el transporte de esa energía y la facilidad de su conversión, de acuerdo con la demanda. Bajo estas circunstancias, surgen de inmediato las ventajas y cualidades excepcionales de los combustibles fósiles líquidos, al tiempo que el hidrógeno, también por sus propiedades, se destaca como candidato ideal para su reemplazo.

En sistemas sustentables de energía, la complementación necesaria de dispositivos de funcionamiento aperiódico, como convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas, puede lograrse produciendo hidrógeno por electrólisis y fotoelectrólisis de agua fuera de las horas pico de consumo de electricidad. El hidrógeno así producido y almacenado, puede alimentar a celdas de combustible, generando electricidad durante los periodos de mayor consumo o en ausencia de luz y/o de viento. También es factible, con el excedente de electricidad realizar la carga de baterías electroquímicas de tecnología avanzada, cuya energía se empleará cuando sea requerida.

En este marco conceptual, es imprescindible el desarrollo de un programa de investigación integral sobre sistemas avanzados de producción de energía eléctrica, conversión y almacenamiento de energía por vía electroquímica, basado en tecnologías que comprenden la producción, el al-

macenamiento y la combustión electroquímica del hidrógeno.

La energía eléctrica generada se acumula en baterías recargables para su posterior utilización o bien se transforma en hidrógeno gaseoso mediante electrolizadores, siendo almacenado para su empleo ulterior. En este último caso, un procedimiento sumamente efectivo y promisorio para almacenarlo se basa en su combinación, en forma reversible, con otros elementos químicos en fase sólida. El almacenamiento de hidrógeno puede involucrar la utilización de hidruros metálicos, en los cuales el átomo de hidrógeno es absorbido o desorbido reversiblemente por el material metálico, permitiendo su aplicación en estos dos aspectos de almacenamiento de energía.

En el caso de las baterías de níquel-hidruro metálico, su importancia reside en el reemplazo del cadmio debido a su toxicidad y por ende nocivo para el ambiente. Por otra parte, el almacenamiento directo de hidrógeno como hidruro en fase sólida para ser luego utilizado en forma gaseosa, es un procedimiento más seguro que aquél que emplea cilindros a alta presión. Debe destacarse que constituye una forma especialmente adecuada para aplicaciones no estacionarias, como vehículos y pequeños equipos portátiles, en conjunción con celdas de combustible.

El presente trabajo tiene como común denominador estudios e investigaciones sobre la energía del hidrógeno y sus consecuencias benéficas en relación con los recursos renovables y no renovables y con la reducción del impacto ambiental durante su utilización. Se cubren aspectos básicos que involucran el estudio electroquímico de la cinética y el mecanismo de los procesos y su manejo en función de las estructuras de los electrocatalizadores. Asimismo, se incluyen enfoques tecnológicos, como el estudio y la elaboración de aleaciones, la caracterización metalúrgica de los materiales. Se aborda tanto la problemática tecnológica como la económico-social para una conversión eficiente de estos conocimientos en dispositivos tecnológicos.

Almacenamiento de Hidrógeno

Considerando al hidrógeno como combustible, es factible que el mismo accione máquinas, fábricas, casas, vehículos. Surge de inme-

diato la necesidad de encontrar contenedores apropiados para su almacenamiento y transporte, y en particular cuando se trata de vehículos, la forma óptima para llevar a bordo un tanque de combustible.

Si bien desde el punto de vista energético, entre todos los combustibles el hidrógeno es el que posee la máxima relación energía/peso, la relación energía/volumen es baja, dado que la densidad del hidrógeno como gas diatómico en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT = 1 bar y 273 K) es $\delta_{\text{CNPT}}(\text{H}_2) = 0,0898 \text{ g/L}$. Esto significa que 1 Kg de hidrógeno en las condiciones ambientales normales ocupa $11,135 \text{ m}^3$. Resulta luego que el hidrógeno, con relación al volumen, almacena menor cantidad de energía comparado con otros portadores de energía, como por ejemplo, el gas natural o la nafta. En la Tabla 1 se muestran valores de energía específica (kWh/kg) y de densidad de energía (kWh/L) de varios combustibles. El metano, principal componente del gas natural, posee una densidad de $\delta_{\text{CNPT}}(\text{CH}_4) = 0,7167 \text{ g/L}$ y el volumen ocupado por 1 Kg es de $1,40 \text{ m}^3$. Sin embargo, la ventaja de ocupar un volumen ocho veces menor que el hidrógeno, se contrarresta con el hecho de que la energía contenida es unas tres veces menor, con la desventaja adicional que su combustión libera gas carbónico.

El volumen que ocupa un combustible es un factor importante para su almacenamiento y transporte. Con respecto al hidrógeno, la energía consumida para su almacenamiento y transporte debe ser mínima para poder maximizar la energía llevada para realizar trabajo. El almacenamiento es probablemente la etapa más importante y para ello se requiere emplear un método que densifique al hidrógeno para transportarlo en forma segura y poco onerosa. Así podrá ser llevado sin dificultades a bordo de los vehículos evitando agregar peso adicional excesivo.

En la Tabla 2 [1] se muestran los seis métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno. Se indica la capacidad de almacenamiento en cada caso, referida de dos formas, densidad gravimétrica ρ_m (masa de hidrógeno contenida como porcentaje de la masa del elemento contenedor), y como densidad volumétrica ρ_v (masa de hidrógeno almacenada en relación al volumen ocupado por el contenedor). Sólo se

Tabla 1
Densidades de energía de varios combustibles

	Combustible	Energía específica (kWh/kg)	Densidad de Energía (kWh/L)
	Hidrógeno (l) (20 K)	33,33	2,359
	Hidrógeno (g) (150 atm)	33,33	0,449
Gases (CNPT)	Hidrógeno	33,33	0,002993
	Metano	11,39	0,00997
	Gas Natural (82-93% CH ₄)	10,6-13,1	0,0088-0,0104
	Etano	14,42	0,02024
	Propano	12,88	0,02589
	Butano	12,7	0,03439
Líquidos	Gasolina	≈ 12,0	≈ 8,8
	Benceno	11,75	10,33
	Etanol	8,251	6,510
	Metanol	5,47	4,44
	Amoníaco (l)	5,706	3,41
Sólidos	Carbón	8,717	≈ (15-20)
	Madera	4,756	≈ (2,8-5,6)

hará referencia a aquellos métodos que son utilizados en la actualidad, tanto en forma masiva como en prototipos o programas demostrativos. Estos incluyen disponerlo como gas comprimido, como líquido criogénico o absorbido en un sólido como hidruro. Los otros métodos indicados en la Tabla 2 se han comenzado a estudiar recientemente, observándose una gran actividad tendiente a mejorar los actuales y descubrir nuevos, que se ajusten a cada necesidad específica y que sean seguros, eficientes y económicos [1-6].

Gas comprimido

El clásico cilindro de acero, que se prueba a 300 bar y se llena a presiones menores que 200 bar, en la mayoría de los países tiene un contenido de hidrógeno del orden del 1,2% de la masa del cilindro. Para que el tanque de combustible de un vehículo tipo automóvil posea un tamaño razonable, así como una autonomía de 300 a 500 Km, las presiones involucradas deberían ser del orden de 800 atmósferas. De acuerdo con la bibliografía, se han fabricado cilindros de nuevos compuestos livianos que soportan presiones de hasta

800 bar, de modo que el hidrógeno puede alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg.m^{-3} , casi la mitad que la del hidrógeno en forma líquida en el punto de evaporación normal. A medida que se vacía el contenedor, la presión de salida disminuye paulatinamente desde el valor máximo a cero, lo cual hace necesario el uso de un regulador de presión. Conjuntamente con el riesgo de llevar a bordo tan altas presiones, se suma otra desventaja que está asociada a la energía requerida para comprimir el gas, que en la actualidad, gracias al avance en la tecnología de los compresores, se ha podido bajar al orden del 12% de la energía contenida en el hidrógeno. No obstante, la densidad relativamente baja del hidrógeno almacenado, sumado a las altas presiones involucradas en el sistema, constituyen importantes desventajas que se asocian en desmedro de este método de almacenamiento.

Hidrógeno líquido

Esta forma de almacenamiento es particularmente atractiva, pues permite incrementar la masa de hidrógeno con relación al volumen del

Tabla 2
Los seis métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno

Método de almacenamiento	ρ_m [H% masa]	ρ_V [kg H/m ³]	T [°C]	P [bar]	Fenómeno y observaciones
Cilindros de gas a alta presión	<2 a 10	10 a <40	25	130 a 800	Gas comprimido(H ₂ molecular), en cilindros de acero o material compuesto, resistencia a la tracción 2000 Mpa
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	depende del tamaño	70,8	-252	1	H ₂ líquido (molecular), pérdida continua poco% de H ₂ T _{amb}
Hidrógeno Adsorbido [1]	≈ 2	20	-80	100	Fisisorción (H ₂ molecular) sobre materiales de gran área específica totalmente reversible
Absorbido en sitios intersticiales de un metal [2, 3] (Hidruro metálico)	≈ 2	150	25	1	Hidrógeno (H atómico) intercalado en metal anfitrión, los hidruros metálicos a T _{amb} son totalmente reversibles
Compuestos complejos [4, 5]	<18	150	>100	1	Compuestos complejos ([AlH ₄], [BH ₄]). Desorción a T elevada, absorción a altas presiones.
Metales y complejos junto con agua [6]	<40	150	25	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no directamente reversible

ρ_m = densidad gravimétrica; ρ_V = densidad volumétrica

contenedor. Se almacena a presión atmosférica en tanques criogénicos a -252°C. Debido a la baja temperatura crítica del hidrógeno (-241°C), sólo puede almacenarse en forma líquida en sistemas abiertos para evitar una fuerte sobrepresión. Por lo tanto, la transferencia de calor a través de las paredes del contenedor produce una pérdida de hidrógeno por evaporación. Esta pérdida es función del tamaño, la forma y el aislamiento térmico del recipiente. También es proporcional a la relación superficie/volumen, por lo cual la velocidad de evaporación disminuye al aumentar el tamaño del contenedor. Para recipientes térmicos tipo *Dewar* esféricos de doble pared con aislamiento de vacío, las pérdidas por evaporación por día son de 0,4% para los tanques cuyo volumen es de 50 m³, 0,2% para los de 100 m³ y 0,06% para los de 20.000 m³.

La energía teórica necesaria (trabajo) para licuar el hidrógeno desde la temperatura ambiente es 3,23 kWh/kg, pero el trabajo técnico es 15.2

kWh/kg, casi la mitad del valor calórico más bajo de combustión. El gran consumo de energía para la licuefacción y la continua pérdida por evaporación limita los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido para ser usados en aplicaciones donde el costo del hidrógeno no es importante y el gas es consumido en un corto tiempo, como por ejemplo en aplicaciones aéreas o espaciales.

Hidruros metálicos

Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y a presión constante, cercana a la presión atmosférica. Estas propiedades son importantes para el almacenamiento de hidrógeno. El proceso consiste en absorber el gas a baja temperatura y a una presión suficiente para que la aleación se hidrure completamente. Posteriormente se la calienta para dar lugar a la descomposición del hidruro, liberando así el gas a una presión más elevada. Los recipientes de hidruro metálico para al-

macenar hidrógeno deben poseer dispositivos que permitan enfriar y calentar el material. Por razones prácticas y económicas las presiones de carga no deberían ser mayores que 27 bar y las de descarga no menores que 2 bar, mientras que las temperaturas no menores que 10°C ni mayores que 100°C, para la absorción y la desorción, respectivamente. Estas limitaciones de presión y de temperatura se imponen para evitar un aumento indeseable de los requerimientos de energía y equipos de soporte. La energía involucrada para operar con sistemas que emplean hidruros metálicos es relativamente baja, del orden del 12% del calor de combustión del hidrógeno.

Una de las características de los hidruros metálicos es su fragilidad y en algunos casos, el aumento de volumen de hasta un 25% respecto del material no hidrurado. Esto hace que en unos pocos ciclos de absorción-desorción se produzca una decrepitación del material transformándose en polvo con tamaño de partículas del orden del micrón, dificultando el flujo del calor, que es necesario para que el proceso sea cinéticamente eficiente. La velocidad a la cual la aleación hidrurada pueda absorber o liberar hidrógeno depende de la transferencia de calor hacia dentro o fuera de la aleación. Este aspecto es esencial al diseñar los recipientes contenedores de hidruros.

En la Tabla 3 se muestran familias de compuestos intermetálicos y sus características (capacidad de almacenamiento, temperatura y correspondiente presión de equilibrio). Se observa que, en general, la capacidad de almacenamiento gravimétrica de los hidruros de compuestos intermetálicos está limitada a no más de 3% en masa, si bien la densidad volumétrica de hidrógeno es el doble que la del hidrógeno líquido (Ta-

bla 2). Una excepción es el elemento Mg, que por ser un metal liviano, su hidruro (de carácter iónico/covalente) tiene una capacidad de almacenamiento de 7,6% en masa. Pero posee dos grandes desventajas dadas por su cinética lenta y su baja presión de equilibrio a temperatura ambiente, por lo cual para alcanzar presiones útiles de desorción su aplicación resulta práctica sólo a temperaturas del orden de 300°C. Actualmente se trabaja para mejorar su comportamiento adicionando elementos o compuestos catalizadores mediante aleado mecánico con molino de bolas. Se produce un polvo muy fino de compuesto nanoestructurado que incrementa en forma considerable la cinética y permite bajar la temperatura de desorción, sin disminuir apreciablemente la capacidad (~5 a 6% en masa) [1, 7].

Hidruros metálicos y panorama futuro

Son promisorias las investigaciones que emplean hidruro de magnesio o alguno de sus compuestos intermetálicos, logrados mediante el aleado mecánico con fases catalíticas que permitan disminuir la temperatura de desorción a un valor del orden de los 200°C o aún menor, con las correspondientes presiones de equilibrio mayores que la presión atmosférica.

Almacenamiento Electroquímico de Hidrógeno

Entre las tecnologías empleadas para el almacenamiento de hidrógeno, las aleaciones metálicas formadoras de hidruros constituyen uno de los recursos prominentes. En estos sistemas de almacenamiento, el hidrógeno puede ser acumulado con alta densidad, comportando una

Tabla 3
Algunos importantes compuestos intermetálicos formadores de hidruros

Familia	Metal	Hidruro	H% masa	Kg H ₂ m ⁻³	P _{eq.} , T
Elemental	Mg	MgH ₂	7,6	110	1 bar, 573 K
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6,5}	1,37	115	2 bar, 298 K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	3,01		10 ⁻⁸ bar, 323 K
AB	FeTi	FeTiH _{1,9}	1,89	112	5 bar, 303 K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	97	1 bar, 555 K
AB ₂ (b.c.c.)	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	2,6		10 bar, 313

energía volumétrica comparable a la del hidrógeno líquido. Esto permite su aplicación en sistemas de almacenamiento de electricidad avanzados, tales como las baterías de níquel-hidruro metálico que han reemplazado a las de níquel-cadmio. En la actualidad se trabaja en el diseño de aleaciones que son utilizadas como electrodo en medio alcalino y comprenden el estudio de sus propiedades fisicoquímicas para su aplicación en automóviles eléctricos.

Las investigaciones realizadas con aleaciones del tipo intermetálico AB_5 , que se preparan en un horno de arco eléctrico, procuran sustituir parcialmente los elementos constituyentes del $LaNi_5$ por otros elementos químicos que permiten mejorar sus propiedades. Así, se han elaborado aleaciones cuya composición conserva los elementos La y Ni y exhiben mejor comportamiento, como por ejemplo $LaNi_{4,8}Co_{0,5}Sn_{0,25}$, $La_{0,89}Nd_{0,2}Ni_{4,75}Co_{0,5}Sn_{0,25}$ y $La_{0,8}Ce_{0,2}Ni_{4,8}Sn_{0,25}$. De las tres composiciones, la última es la que presenta una presión de equilibrio razonablemente baja y una histéresis mínima, además de un amplio intervalo de absorción de hidrógeno que corresponde aproximadamente a un átomo de hidrógeno por cada átomo del metal. Con fines comparativos se reemplazó el método de preparación de la aleación por la técnica de aleado mecánico empleando un molino de bolas, obteniéndose una aleación de naturaleza nanocristalina con partículas fuertemente deformadas. La aleación $La_{0,8}Ce_{0,2}Ni_{4,8}Sn_{0,25}$, preparada por esta técnica, muestra diferencias muy grandes en la absorción de hidrógeno, según se trate o no térmicamente en atmósfera inerte. Las muestras sin tratamiento térmico exhiben muy baja absorción debido a su naturaleza cuasi-amorfa. El tratamiento térmico de las aleaciones obtenidas por aleado mecánico produce una transformación de la estructura amorfa a otra cristalina con bordes de grano, los cuales favorecen la migración del hidrógeno al seno de la aleación. De esta manera se mejoran notablemente las características de absorción-desorción de la aleación con respecto a las aleaciones obtenidas por fusión [8, 9].

Por otra parte, las investigaciones realizadas con aleaciones Zr-Cr-Ni del tipo fase de Laves AB_2 , muestran que la presencia de fases secundarias del sistema Zr-Ni, debido a sus buenas características superficiales, favorecen la cinética

de absorción de hidrógeno. En estos estudios, efectuados mediante variaciones de composición y en condiciones de equilibrio obtenidas por tratamientos térmicos, se concluye que la proporción óptima de fases minoritarias de Zr-Ni es del orden del 15-20% en peso. Sobre la base de estos resultados, surgió la idea de intentar mejorar las propiedades de la aleación $Zr_{0,9}Ti_{0,1}(Ni_{0,5}Mn_{0,25}Cr_{0,2}V_{0,05})_2$, la cual presenta buenas características para la formación de hidruros en electrodos de baterías alcalinas recargables [10-13].

Por otra parte, se ha desarrollado un modelo fisicoquímico que describe el comportamiento de electrodos porosos constituidos por partículas de aleaciones formadoras de hidruro del tipo AB_2 y también AB_5 , empleando carbón parcialmente recubierto con Teflon como ligante [14]. Este modelo interpreta la respuesta de impedancia de electrodos de hidruro metálico en condiciones de diferentes estados de descarga. La función de transferencia tiene en cuenta la naturaleza porosa del electrodo, considerándose una conductividad finita tanto para el material sólido como para el electrolito. La reacción de absorción/desorción de hidrógeno se asume que ocurre sobre la superficie de partículas esféricas de la aleación. El proceso de intercalación se describe en términos de un mecanismo cinético para la absorción de hidrógeno acoplado a su difusión en el material de la aleación. El estado de descarga del material está relacionado con las condiciones de contorno necesarias para resolver las ecuaciones de transporte. Los datos obtenidos del modelo propuesto se podrán utilizar para predecir el comportamiento de electrodos en baterías alcalinas en operación, sea la velocidad de carga-descarga como así también la duración de la batería en operación.

Celdas de Combustible: Aspectos Básicos y Aplicados

La energía química del hidrógeno puede convertirse directamente en electricidad en reactores electroquímicos denominados celdas de combustible [15]. Estos dispositivos operan con alta eficiencia de conversión no limitada por la restricción del ciclo térmico de Carnot, pues no existen etapas intermedias de conversión de calor en trabajo mecánico, y éste a su vez en electricidad.

En una celda de combustible (Figura 1), los reactivos, hidrógeno y oxígeno del aire, alimentan a los correspondientes electrodos que se fabrican con materiales porosos y se encuentran en un electrolito adecuado, estableciéndose una diferencia de potencial que mantiene un flujo de electrones, esto es, una corriente eléctrica, que puede efectuar trabajo útil.

En la práctica, cuando se drenan corrientes apreciables, existen otras pérdidas de energía, como el calor liberado o los sobrepotenciales, que están asociados a la irreversibilidad de las reacciones que ocurren en la celda y a caídas óhmicas, que disminuyen la eficiencia a valores de 60-80%, según las condiciones de operación. Estas características determinan que las celdas de combustible sean útiles también como sistemas de cogeneración de electricidad y calor. El producto de reacción es agua, que no contamina el ambiente. Además, las celdas de combustible carecen de partes móviles, por lo que funcionan en forma silenciosa y sin desgaste mecánico.

La clasificación de las celdas de combustible depende fundamentalmente de la temperatura de operación (se clasifican en PEM, AFC, PAFC, SOFC, MCFC) y del tipo de electrolito que ésta utilice, básico o ácido. En el caso de utilizar naftion sólido como electrolito, la celda recibe el nombre de PEMFC que operan a temperatura entre 60 y 100°C (*Proton exchange membrane fuel cell*, que se traduce por pila de intercambio de

protón o de membrana de intercambio de protón) [16, 17]. A cada lado de la membrana se deposita uno de los dos electrodos que son soportes carbonados con partículas de platino de gran área. Luego se colocan capas difusoras para la distribución homogénea de los gases reactivos y la correcta colección de la corriente.

La crisis energética mundial ha conducido al desarrollo de sistemas más eficientes para la conversión de energía, como las celdas de combustible de hidrógeno de baja temperatura [15]. En estos dispositivos se convierte la energía química directamente en eléctrica por medio de reacciones llamadas electrocatalíticas. Estas reacciones del tipo electroquímico tienen lugar por medio de compuestos adsorbidos, que son los responsables de definir la velocidad final del proceso y por ende la eficiencia energética en la conversión de energía. Estas eficiencias pueden ser mejoradas mediante una adecuada formulación de la superficie en la que tiene lugar la reacción. El diseño de la superficie electrocatalizadora se realiza definiendo la morfología y composición química del catalizador y la naturaleza del sustrato. El proceso de diseño debe realizarse tanto para la reacción anódica como para la catódica. Se toma como base para el caso de celdas de uso tecnológico los sustratos de carbono y platino como electrocatalizador de base. Sin embargo, la inclusión de otros metales como rutenio, vanadio, osmio, iridio y molibdeno [18], producen

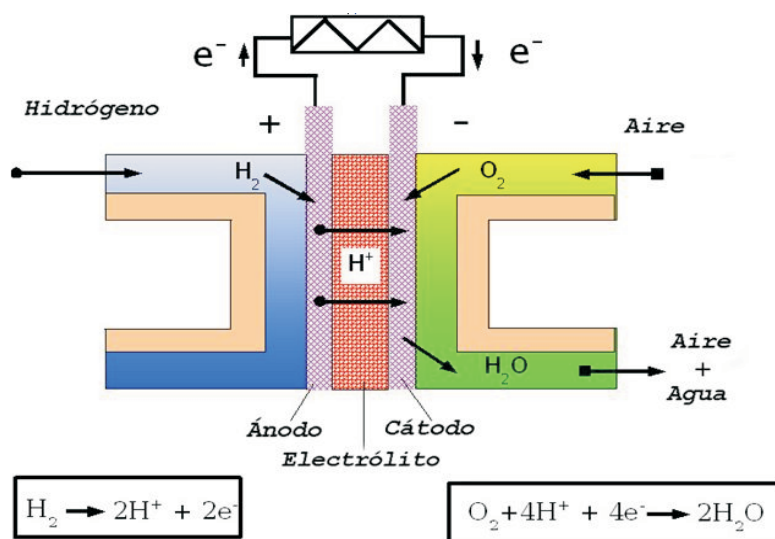


Figura 1. Esquema de una celda de combustible.

cambios significativos en la cinética de formación de los compuestos intermediarios y en su descomposición en el curso de la reacción. Para el caso de la reducción de oxígeno, el estudio de la optimización en el diseño sigue aún sin resolverse completamente [19].

Para lograr una alta eficiencia energética en las reacciones que tienen lugar en una celda de hidrógeno, se implementan nuevos catalizadores optimizando la cristalografía y rugosidad de los mismos con elementos multimetálicos. Los catalizadores en base platino se preparan utilizando el método de deposición a subpotenciales o por deposición espontánea de los metales extraños (osmio, rutenio, etc.) sobre superficies monocristalinas de platino. El análisis de la estabilidad de las superficies en los medios electrolíticos propios de la celda de combustible se realiza mediante la formación de aleaciones superficiales de esos metales con platino.

Se estudian las respuestas electroquímicas de los catalizadores diseñados mediante técnicas convencionales y técnicas híbridas. Para las técnicas híbridas se desarrollan sistemas que permiten el control de dos variables de naturaleza totalmente diferentes. En un caso se utiliza la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier *in-situ* en la celda electroquímica. En ella, al banco óptico del equipo de infrarrojo se acopla una celda electroquímica en la que, independientemente del control de incidencia de luz polarizada *s* o *p*, se permite un control tanto del potencial eléctrico o de la corriente para la reacción a estudiar en la nueva superficie catalizadora. Seleccionando el tipo de luz es posible identificar el compuesto intermediario adsorbido (mediante luz *p*) o del compuesto en disolución (luz *s*) en el momento de su formación potencioestática para utilizar la espectroscopia infrarroja en su modalidad *in-situ* [20, 21]. Por otro lado, la otra técnica híbrida que permite la detección y cuantificación de los productos volátiles formados en el curso de la reacción de oxidación es la espectrometría de masas en su modalidad *in-situ*. Mediante esta técnica se logra determinar la relación carga/masa para el compuesto que se forma por vía electroquímica durante su oxidación (o reducción) en la cámara de ionización. Se puede determinar el número de electrones que se intercambian en el proceso y por ende, integrando las car-

gas faradaicas y las de ionización de las masas detectadas, también el número de sitios ocupados por las sustancias combustibles en el catalizador de platino con la inclusión (o aleación) de los nuevos metales [22].

Finalmente, el diseño del electrocatalizador se completa mediante un modelado de la superficie porosa del sustrato para determinar las propiedades físicas adecuadas que definen la cantidad de catalizador mínima y máxima requeridas dentro del poro. Por otro lado, se calcula la ecuación adimensional propia de la reacción sobre esa superficie, considerando la transferencia de carga y masa que describen la cinética de las reacciones electroquímicas. Se modifica el modelo del reactor clásico en la celda de combustible para calcular efectivamente el factor de conversión y eficiencias energéticas. En este caso se diseña el reactor flujo-pistón pero en forma tridimensional para poder simular las reacciones en las interfases trifásicas propias de las celdas: catalizador sólido, combustible líquido y vapores o gases (oxígeno y dióxido de carbono). Para la completa representación del sistema se estudia el reactor anterior incluyendo la descripción por medio de un lecho electrocatalítico para optimizar tanto las ecuaciones adimensionales del reactor como las dimensiones adecuadas de las partículas del catalizador en el sustrato [23].

La electro-oxidación de hidrógeno se lleva a cabo a mayor velocidad en medio alcalino que en medio ácido, esto es, se genera mayor densidad de corriente debido a cambios en su mecanismo, lo cual permite utilizar menor cantidad de platino como catalizador. La experiencia indica que los mejores electrocatalizadores para la mayoría de las reacciones en la conversión de energía a temperaturas intermedias son los metales nobles como platino, rodio, iridio, etc. Sin embargo, debido a su menor costo, bajo ciertas condiciones es posible emplear catalizadores de níquel en lugar de los metales nobles. En este sentido, deben destacarse los esfuerzos realizados para encontrar sustitutos adecuados de estos materiales que sean menos costosos y asequibles.

La morfología del catalizador juega también un papel fundamental en la optimización del proceso de producción de electricidad [24, 25]. Así, debe destacarse el desarrollo de electrodos poro-

que permiten optimizar los efectos de transferencia de materia (menor espesor de difusión en el poro y cambios en los coeficientes de difusión-migración) y, debido a sus propiedades cristalógraficas, son capaces de mejorar los aspectos cinético-electroquímicos. La morfología superficial, en la cual se involucran características cristalógraficas, rugosidad, porosidad, reviste importancia para la definición del mecanismo de cada proceso de la celda, puesto que la estabilidad de los intermediarios de reacción depende de la interacción adsorbato-sustrato, es decir, intermediario-catalizador. Se han empleado dos tipos de superficies, i) las monocristalinas, de ordenamiento unidireccional a un sólo polo cristalográfico en ausencia de rugosidad atómica. Estas superficies se caracterizan por su aplicabilidad para la deducción de los mecanismos de reacción [26-28]; ii) las de orientación preferencial, como aproximación útil para estudios tecnológicos (electrodos técnicos) [29].

A pesar de los conceptos expuestos, es importante destacar que el éxito en el avance de la reacción de electro-oxidación de hidrógeno sobre cualquiera de estas superficies radica en evitar la formación de compuestos intermediarios que interfieran para subsecuentes actos de reacción o en su defecto aumentar la velocidad de desorción de los mismos [24, 25]. El conocimiento de la estructura y de la configuración de las especies que bloquean la superficie no constituye una tarea sencilla. No obstante, pudo ser predeterminada empleando técnicas espectro-electroquímicas para la electrooxidación de metanol, otro combustible frecuentemente empleado.

Aplicaciones de celdas de combustible

Las celdas de combustible para aplicaciones estacionarias están en plena vigencia. Existen plantas generadoras de electricidad desde lugares fijos con capacidades que involucran desde unos pocos kilovatios hasta multi-kilovatios. Algunas de estas tecnologías se encuentran en condiciones de uso, pero los costos hacen que su empleo sea prohibitivo en forma masiva a lo cual se agrega la necesidad de mejorar algunas fallencias, como por ejemplo el tiempo de vida.

Por otra parte, las celdas de combustible ya están en condiciones para ser utilizadas en

vehículos eléctricos como lo demuestran los últimos prototipos existentes en el mercado.

Las celdas de combustible producen electricidad a partir de hidrógeno y de oxígeno en un proceso limpio que excluye el proceso de la combustión clásica. La eficiencia es del 40 al 65% y con la recuperación del calor llega al 85%. Las celdas de combustible se clasifican según el tipo de electrolito, las más comunes son las celdas PEM en vehículos eléctricos y las de ácido fosfórico para sistemas estacionarios, junto con las de alta temperatura que aún se encuentran en una etapa de investigación y desarrollo.

Algunas empresas petroleras han ingresado en el mercado de hidrógeno. Las pioneras son la British Petroleum y Shell en Europa y ChevronTexaco en Estados Unidos. British Petroleum cambió su nombre por el de Beyond Petroleum. Produce cerca de 5.000 toneladas de hidrógeno por día para usos industriales y posee vehículos de demostración que funcionan con celdas de combustible en Europa, Asia, Australia y Estados Unidos. Asimismo, esta empresa construirá estaciones para proveer hidrógeno para vehículos en Beijing y Shanghai [30].

En el período 2001-2006 la empresa Shell ha invertido en hidrógeno 1000 millones de dólares. Shell junto con GM provee hidrógeno a una flota de seis minivans en Washington, DC. Asimismo, Shell también es parte del proyecto Economía de hidrógeno Iceland y junto con HERA Hydrogen Storage Systems trabajan en almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos para operar celdas de combustible tipo PEM.

Por otra parte, ChevronTexaco, Hyundai y UTC. diseñaron y construyeron seis estaciones de distribución de hidrógeno por reformado de gas natural con una capacidad de 150 kg/día de hidrógeno y el exceso se utilizará para producir electricidad mediante celdas de combustible estacionarias. Este hidrógeno se empleará para alimentar tres colectivos a celdas de combustible en California. Los vehículos con celdas de combustible y las estaciones de hidrógeno son parte de un programa de demostración de cinco años fundada por el DOE de USA junto con Hyundai Motor Co., que suplirá una flota de 32 unidades con celdas de combustible hechas por United Technologies Co. (UTC).

Vehículos que funcionan con celdas de combustible

En 2004 General Motors logró un record mundial para celdas de combustible con la Hydrogen3 Fuel Cell, recorriendo 9700 Km a través de 14 países con el objetivo de comercializarlas en el año 2010. Previamente, en 2002, se recorrieron 5280 Km desde San Francisco a Washington DC con auto a celdas de combustible de DaimlerChrysler. GM desarrolló el Sequel Concept Car el cual puede acelerar 95 km/h en 10 s y tiene una autonomía de 500 km [31]. El Sequel tiene tres tanques conteniendo hidrógeno gaseoso a 10.000 psi y celdas de combustible que proveen 73 Kw de potencia.

Ford Motor Co. comenzó a fabricar su vehículo a celda de combustible, Foccus Sedan, a fines del 2004, el cual recorrió varias ciudades del mundo. Uno de ellos se usa para el correo en varias localidades de EEUU [32]. Además, Ford y su socio BP desarrollaron 30 vehículos a celda de combustible para ser usadas en Sacramento, CA. Vancouver y Berlín con hidrógeno proveniente de estaciones operadas por BP [33]. El Sedan Foccus Fuel Cell posee una autonomía de 160 Km a una velocidad de 130 Km/h. El motor eléctrico presenta eficiencias de un 91% y tiene 67 Kw de potencia proveniente de celdas de combustible PEM. Las celdas de combustible construidas por Ballard Power Systems, almacenan el hidrógeno en un tanque a 3600 psi.

La empresa Honda construyó automóviles en 2004 empleando dos celdas de 78 Kw tipo PEM de Ballard, con una autonomía de 270 km y una velocidad máxima de 150 km /h. El hidrógeno se almacena a 5000 psi. En 2005 Honda mejoró las prestaciones en un 33% más de potencia (107 CV versus 80) y 20% más de eficiencia. En la feria del automóvil en Los Ángeles se presentó el Honda FCX Clarity, que saldrá a la venta a mediados de 2008, con una celda de combustible del tamaño de una computadora portátil y una reducción del peso de 180 Kg [34].

Toyota ha desarrollado un automóvil híbrido a hidrógeno con celdas de combustible y baterías, el SUV que usa celdas de combustible de 90 Kw. El hidrógeno es almacenado en tanques de 5000 psi. Se usan baterías de níquel metal hidruros que almacenan la energía y alimentan las de-

mandas del motor. Toyota está trabajando con Energy Conversion Devices Inc. (ECD Ovonic) en un auto Prius híbrido a celdas de combustible, con hidrógeno almacenado en forma de hidruros. La Fuel Cell Prius con almacenamiento de hidrógeno como hidruros puede recorrer hasta 240 Km y requiere unos 10 minutos para cargar el hidrógeno a 1500 psi. El tanque de 50 litros contiene 3Kg de hidrógeno (equivalente a 12 litros de nafta).

Estrategias para la Producción de Hidrógeno a Partir de la Energía Eólica [35-37]

El Mercosur posee recursos interesantes en materia eólica. Los vientos de la Región Patagónica, única región continental al sur del paralelo 40, son un ejemplo de ello. Estos vientos se destacan por ser de carácter casi permanente y su velocidad, en promedio, es de 11 m/seg. Estas dos condiciones en forma simultánea se cumplen en pocas regiones del planeta. Existe aquí un potencial energético explotable de magnitud. Como es habitual en zonas de fuertes vientos, esta región austral y otras de Argentina poseen una escasa densidad poblacional que redundan en un magro mercado para este potencial.

En los países desarrollados se observa un elevado consumo de energía por habitante y, en muchos casos, no cuentan con recursos energéticos primarios propios suficientes para su autoabastecimiento. En general, en estos países se implementan políticas de uso racional de la energía y de conservación energética, merced a que la demanda energética crece mucho menos que en los países en vías de desarrollo. Además, en los desarrollados, la población en promedio se mantiene estacionaria. Zonas como la Patagónica y otras en el mundo resultan por eso promisorias para un abastecimiento energético a partir de fuentes primarias de bajo impacto ambiental, siempre y cuando el aprovechamiento de este recurso permita de alguna manera ser acumulado y luego transferido a los países de alto desarrollo.

La idea rectora de esta parte del trabajo es poder transformar el potencial eólico en una forma de energía acumulable, fácilmente transportable y que pueda utilizarse en el momento requerido. La energía cinética del viento puede ser

transformada en mecánica y a su vez en eléctrica mediante turbinas eólicas. Pero la energía eléctrica, si bien presenta varias ventajas, adolece de un defecto fundamental que radica en no ser acumulable en gran escala por las formas habituales y por ello, su producción debe adecuarse a la demanda en cada momento. Surge luego la idea de producir con esa energía un vector que cumpla con todas las condiciones requeridas, que es el hidrógeno. Si bien es el elemento más abundante en la naturaleza, muy raras veces se lo encuentra libre. El hidrógeno se puede obtener en grandes cantidades y en forma gaseosa, sin impurezas, solamente mediante el proceso de electrólisis del agua. Es acumulable, transportable, si bien no tan fácilmente como el gas natural y el petróleo, pero posee la ventaja de tener alto poder calorífico, y lo único que libera una pila de combustible alimentada por hidrógeno es vapor de agua. La energía eléctrica requerida para este proceso de electrólisis puede ser obtenida de diferentes maneras, pero para que el proceso global esté exento de impacto ambiental nocivo, esa energía eléctrica debe generarse desde una fuente energética primaria renovable como la eólica. La Argentina, el Brasil y otras regiones del Mercosur tienen el recurso, el Mundo es el mercado.

La demanda de energía y agua en muchos países puede ser cubierta con el hidrógeno producido y enviado desde el Mercosur, pudiendo algunos de ellos en compensación a su vez, en forma de *joint ventures*, proveer del recurso técnico-financiero necesario para su producción. Asimismo, esta alianza estratégica representaría una fuente de ingresos, de trabajo y de progreso.

Sistemas eólicos

Los sistemas eólicos se diseñan para distintas potencias. Actualmente, las máquinas en fabricación seriada son de potencias unitarias de 300 kW en adelante, esencialmente aún mayores, de varios MW, con diámetros de rotor superiores a los 100 metros.

Los sistemas eólicos poseen generadores de tipo sincrónico y asincrónico. Para su funcionamiento, este último tipo depende de la potencia reactiva disponible en la red, que también es la encargada de mantener tensión y frecuencia. A los fines prácticos, no más del 10 al 15% de la energía eléctrica presente en la red en cada ins-

tante puede provenir de turbinas eólicas de este tipo. Además, es obvio que el tema de despacho de centrales eólicas es en sí mismo un problema si su porcentaje de penetración en la red es importante, pues, ante la dificultad de predicción de vientos, obliga a mantener una reserva convencional caliente para entrar rápidamente en servicio en caso de una disminución repentina de la intensidad del viento.

También debe diferenciarse entre turbinas eólicas de paso fijo (*stall control*) cada vez menos usadas y paso variable (*pitch control*). La potencia entregada por uno y otro sistema son diferentes. Los de paso fijo entregan una potencia ligeramente superior a la nominal para velocidades de viento entre 11 y 12 m/s y luego decae por debajo de la potencia nominal, P_n . Los de paso variable mantienen la P_n desde 11-12 m/s hasta 25 m/s, velocidad en que normalmente todos los molinos salen de servicio. Estas últimas son más flexibles a las variaciones temporales de las velocidades del viento y con mejor rendimiento, en particular, para vientos fuertes.

El arranque se produce con vientos cuya velocidad mínima es de 2,5 m/s cuando la turbina no posee caja multiplicadora, en tanto que los que están equipados con caja lo hacen con vientos de 3,5 m/s. La P_n se alcanza a 11-12 m/s y salen de servicio con vientos superiores a 25 m/s. Los molinos de última generación utilizan generadores sincrónicos multipolares, pudiendo prescindir de la caja multiplicadora y además operar a velocidad variable merced a un adecuado uso de la electrónica de potencia. Los distintos tipos de tecnologías empleadas en la actualidad utilizan molinos tripala. Detallados en orden creciente de generación tecnológica, son: i) Generador asincrónico, paso de pala fijo, caja multiplicadora, entrada en red; ii) Generador asincrónico, paso de pala variable, caja multiplicadora, entrada en red; iii) Generador asincrónico operando a resbalamiento variable, paso de pala fijo, caja multiplicadora, entrada en red; iv) Generador sincrónico, paso de pala variable con regulación independiente en cada una de ellas, sin caja multiplicadora, operando a velocidad variable, entrada en red. Con esta última tecnología, es posible aumentar la participación de energía eólica en el balance total de energía en cada instante, ya que merced a la electrónica de potencia generan a

tensión constante a cualquier velocidad, si bien a frecuencia variables según la velocidad de rotación. Pero al rectificar y luego ondular, es posible entrar a la frecuencia que la red demanda.

Las potencias individuales aumentan continuamente, siendo pocos los fabricantes que en la actualidad producen molinos de menos de 300 kW, con valores normales en el orden de los MW, principalmente con potencias individuales de 2 a 6 MW y prototipos de potencias aún mayores. Los diámetros de los rotores superan holgadamente los 100 metros.

Potencias instaladas a fines de 2006

Los países que presentan el mayor desarrollo en el área son países de Europa Occidental y EE.UU. La India presenta un importante desarrollo en los últimos años, que la posicionan en el quinto lugar. Los países de Sudamérica presentan muy bajos niveles relativos de potencias instaladas. La Tabla 4 [35] es una recopilación de datos efectuado por la WWEA (World Wind Energy Association) de la que uno de los autores es vicepresidente para Hispanoamérica, ilustra sobre la situación comprobada de fines de 2006.

Tabla 4
Listado de los países que presentan el mayor desarrollo en el área

Ranking total 2006	Country	Additional capacity 2006	Growth rate 2006	Total capacity end 2006	Total capacity end 2005	Ranking total 2005
		[MW]	%	[MW]	[MW]	
1	Germany	2.194	11,9	20.622	18.428	1
2	Spain	1.587	15,8	11.615	10.028	2
3	USA	2.454	26,8	11.603	9.149	3
4	India	1.840	41,5	6.270	4.430	4
5	Denmark	8	0,3	3.136	3.128	5
6	China	1.145	90,9	2.405	1.260	8
7	Italy	405	23,6	2.123	1.718	6
8	Unit. Kingd.	610	45,1	1.963	1.353	7
9	Portugal	628	61,4	1.650	1.022	11
10	France	810	106,9	1.567	757	13
11	Netherlands	336	27,5	1.560	1.224	9
12	Canada	768	112,4	1.451	683	14
13	Japan	354	34,0	1.394	1.040	10
14	Austria	146	17,8	965	819	12
15	Australia	238	41,1	817	579	15
16	Greece	183	31,9	756	573	16
17	Ireland	147	29,6	643	496	18
18	Sweden	54	10,6	564	510	17
19	Norway	55	20,4	325	270	19
20	Brazil	208	729,6	237	29	34
	Rest	730	48,4	2.238	1.508	
Total		14.900	25,3	73.904	59.004	

WWEA (World Wind Energy Association).



Figura 2. Energía eólica mundial. Capacidad total instalada (MW) y predicción (1997-2010).

Es importante destacar que los países que encabezan esta tabla son los que disponen de una legislación adecuada destinada a favorecer la inversión, conocida como Feed-in Tariff. En ella se garantiza al generador eolo-eléctrico un valor fijo por kWh entregado a la red, variable según las zonas en función de las características de los vientos imperantes. De esta manera, se independiza la remuneración de los valores de energía en el mercado, muchas veces irreales por razones políticas. Por último y también debido a la misma fuente, se indica una proyección probable (Figura 2) de las capacidades instaladas durante los próximos años. Inclusive, estos pronósticos pueden llegar a ser más favorables aún, vista la continua suba de los precios del barril de crudo.

Referencias Bibliográficas

- Züttel A.: "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, Vol 6 No.9, (2003) 24.
- Williams K.A., Eklund P.C.: "Monte Carlo simulations of H physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes". *Chem. Phys. Lett.* 320 (2000) 352-358
- Seung M.L., Young H.L.: "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes". *App. Phys. Lett.* 76, (2000) 2877.
- Bogdanovic B, Brand R.A., Marjanovic A., Schwickardi M., Tolle J.: "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials". *J. Alloys Compounds*, 302 (2000) 36-58.
- Züttel A., Wenger P., Rentsch S., Sudan P., Mauron Ph., Emmenegger Ch.: "LiBH₄ a new hydrogen storage material". *J. Power Sources*, 118 (2003) 1-7.
- Steinfeld A.: "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions". *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 611-619.
- De Piccoli C., Dal Toé S., Lo Russo S., Maddalena A., Palade P., Saber A., Sartori S., Principi G.: "Hydrogen storage in magnesium hydride doped with niobium pentoxide and graphite". *International Conference H₂-age: When, Where, Why, Pisa (Italia), May 16-19, 2004.*
- Anani A., Visintin A., Petrov K., Srinivasan S., Reilly J., Jonson J., Schwarz R, Desch P.: "Alloys for hydrogen storage in nickel/hydrogen and nickel/metal hydride batteries". *J. Power Sources*, 47 (1994) 261-275.
- Petrov K., Rostami A., Visintin A., Srinivasan S... "Optimization of Composition and Structure of a Metal-Hydride Electrode". *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1747-1750.
- Visintin A., Peretti H., Tori C.A., Triaca W.E.: "Hydrogen absorption characteristics and electrochemical properties of Ti substituted Zr-based AB₂ alloys". *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 683.
- Triaca W.E., Peretti H.A., Corso H.L., Bonesi A., Visintin A.: "Hydrogen absorption studies of an over-stoichiometric zirconium-based AB₂ alloy". *J. Power Sources*, 113, (2003) 151-156.

12. Peretti H.A., Visintin A., Moggi L.V., Corso H.L., Andrade Gamboa J., Serafini D., Triaca W.E.: "Hydrogen absorption behavior of multicomponent zirconium based AB₂ alloys with different chromium-vanadium ratio". *J. Alloys Compounds*, 354 N°1-2, (2003) 181-186.
13. Barsellini D.R., Visintin A., Triaca W.E., Soriaga M.P.: "Electrochemical characterization of a hydride-forming metal alloy surface-modified with palladium". *J. Power Sources*, 124 (2003) 309-313.
14. Castro E.B., Real S.G., Bonesi A., Visintin A., Triaca W.E.: "Electrochemical impedance characterization of porous metal hydride electrodes". *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3879-3890.
15. Breiter, M.W.: *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Caps. 6-10, Springer Verlag (Ed.), New York. (1969).
16. Oetjen H.S., Schmidt V.M., Stimming U., Trila F.: "Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel Gas". *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3838-3841.
17. Tori C.A., Visintin A., Triaca W.E.: "Celda de Combustible Unitaria de Tecnología PEM operada con hidrógeno-oxígeno". XXV Congreso Argentino de Química, Olavarría, Argentina, 22-24 de Septiembre de 2004.
18. Uribe, F.A.; Gottesfeld, S.; Zawodzinsky, T.A.: "Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance" *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A293-A296.
19. Zinola C.F., Castro Luna A.M., Triaca W.E., Arvia A.J.: "Electroreduction of molecular oxygen on preferentially oriented platinum electrodes in acid solution". *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 119-125.
20. Bewick A., Pons B. S., en *Infrared and Raman Spectroscopy* (R. J. H. Clark & R. E. Hester, eds), Vol. 12, Cap. 1, Wiley Heyden London (1985).
21. Iwasita T., Dalbeck R., Pastor E., Xia X.: "Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species". *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1817-1823.
22. Zinola C.F., Vasini E.J., Mueller U., Baltruschat H., Arvia A.J.: "Detection of CO desorbing from the Ni electrode surface by DEMS". *J. Electroanal. Chem.* 415 (1996) 165-167.
23. Coeuret F., Storck A. *Eléments de Génie Électrochimique*, Ed. Lavoisier TEC & Doc (1984).
24. Sobkowski J., Czerwinski A.: "Voltammetric study of carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on smooth and platinized platinum electrodes". *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 365-369.
25. Watanabe M., Motoo S.: "Chemisorbed CO on a polycrystalline platinum electrode. The effect of conditioning of the surface and of partial pressure of CO". *J. Electroanal. Chem.*, 206 (1986) 197-208.
26. Martins M.E., Zinola C.F., Andreasen G., Salvarezza R.C., Arvia A.J.: "The possible existence of subsurface H-atom adsorbates and H₂ electrochemical evolution reaction intermediates on platinum in acid solutions". *J. Electroanal. Chem.* 445 (1998) 135-154.
27. Clavilier J., Faure R., Guinet G., Durand R.: "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes". *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205-209.
28. Somorjai G.A. en *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, J. Wiley & Sons Ed. New York, Cap. 2, (1994).
29. Cerviño M., Triaca W. E., Arvia A.J.: "Electrochemical preparation and characteristics of platinum electrode surfaces with preferred orientations". *J. Electroanal. Chem.* 182 (1985) 51-60.
30. *Hydrogen and Fuel Cells. A Comprehensive Guide*, Rebecca L. Busby, PennWell Corporation, (2005).
31. General Motors Corp. www.gm.com, (2008)
32. Ford Motors Co. www.ford.com, (2008)
33. Glover Mark, "Hydrogen powered Fords set for test-drive in capital". *Sacramento Bee*, 28 de abril de 2004, www.sacbee.com

-
34. Electric & Hybrid Vehicle Technology International, Dean Slavnich Editor, 2008.
35. Portal de la Asociación Mundial de Energía Eólica, World Wind Energy Association (WWEA) www.wwindea.org.
36. Portal de la Asociación Argentina de Energía Eólica (AAEE), www.argentinaeolica.org.ar.
37. Publicaciones WindTech International www.windtech-international.com.

Recibido el 06 de Marzo de 2007
En forma revisada el 24 de Marzo de 2008