

Novedades científicas en Química en el año 2003

LA "ECONOMÍA" DEL HIDRÓGENO: ASPECTOS TECNOLÓGICOS Y RETOS CIENTÍFICOS

Aparecen con cierta frecuencia en los medios de comunicación, y también en la literatura científico-tecnológica conceptos como: "economía del hidrógeno", "el vector energético hidrógeno", "producción de energía limpia a partir del H₂" o lo que es peor "el hidrógeno como fuente de energía". Aparte de ciertas obviedades como que el elemento hidrógeno es el más abundante en el universo, o que en nuestro planeta se encuentra fundamentalmente concentrado en moléculas de agua en los mares, conviene, desde nuestro punto de vista, revisar críticamente conceptos que empiezan a ser de uso frecuente. Estamos hablando de la utilización de las moléculas de hidrógeno para la generación y transporte de energía. Entra en este punto en el escenario una nueva tecnología, las Pilas de Combustible, que no son más que dispositivos que hacen lo contrario de la electrolisis, esto es recombinan hidrógeno y oxígeno para generar energía eléctrica (flujo de electrones). Véase por ejemplo la dirección en Internet: <http://www.appice.es/esp/2/1.htm>.

La producción de energía a partir de combustibles fósiles como carbón, petróleo o gas natural siempre conlleva un impacto de contaminación atmosférica. En realidad aunque mucho se ha avanzado en tecnologías energéticas, para nada se ha cambiado la reacción química que supuso el principio de la civilización humana, estamos hablando del fuego. Desde entonces y hasta ahora la clásica reacción de combustión del carbono: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ es nuestra principal fuente de energía (aparte del sol). Recordar aquí, que el CO₂ ya se considera como un contaminante atmosférico. Cabe la posibilidad

de recurrir a fuentes de energía renovables (quizás algún día llegue la fusión nuclear). Hay que salir del ciclo de combustión del carbono, y quizás el hidrógeno sea la molécula química óptima en este camino hacia vectores energéticos limpios, que son los requeridos para un necesario desarrollo sostenible de nuestra civilización.

El hidrógeno no es una fuente de energía per se, ya que se trata de un compuesto químico sintético, obtenido a partir del gas natural, del petróleo o por una electrolisis del agua. Por tanto no es una "energía limpia" ya que dependiendo de su método de producción puede ser altamente contaminante en su origen. Por ejemplo, si producimos hidrógeno a partir del gas natural por reformado catalítico con vapor de agua ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$) se está emitiendo un mol de CO₂, reconocido gas de efecto invernadero, por cada cuatro obtenidos de H₂. Además estas reacciones necesitan un gran aporte energético, con lo que la constante simbiosis energía-contaminación entraría de nuevo en funcionamiento. Este es el caso de los autobuses de hidrógeno que circulan por Madrid, que no emiten CO₂ cuando circulan, pero que si lo producen en la instalación de rellenado del combustible H₂, el cual se obtiene del gas natural. Ahora bien, si produjésemos el H₂ por electrolisis del agua y utilizando una energía eléctrica obtenida desde una fuente de energía renovable (solar, eólica,...), podríamos hablar de un vector energético hidrógeno absolutamente limpio, esto es, libre de emisiones contaminantes en su obtención, y que en su aplicación final solo dará lugar a la inocua agua (sea en una Pila de Combustible o por combustión directa, como desde hace décadas se aplica en los cohetes que envían naves al espacio). Solo como inciso indicar que si se generalizase el uso del H₂ y se emitiesen grandes cantidades del mismo a la atmósfera, al ser un gas ligero se elevaría a las capas más altas. Ya se está señalando que habría que evaluar

el impacto de este nuevo gas en los equilibrios químicos que ocurren en dichas capas atmosféricas (algo parecido a los problemas generados por los clorofluorocarbonos (CFC) en la capa de ozono) En resumen, el H₂ no es ni más contaminante ni menos que otros combustibles (gas natural, petróleo, etc.) ya que no es en sí mismo una fuente de energía. Pero una vez que se tiene el H₂, y si se ha obtenido usando fuentes de energía renovables y no contaminantes, mejor para el medio ambiente, sí que es un vector energético que produce nivel de emisión contaminante cero.

Y ahora vamos con una noticia en este sentido que recientemente se ha dado en la revista Energías Renovables y que se tituló: "Los coches de hidrógeno "sucio" contaminan más que los híbridos" y que presenta un estudio de investigadores del Massachusetts Institute of Technology (MIT), que concluye que los motores de hidrógeno obtenido a partir de combustibles fósiles son y serán más contaminantes que los motores híbridos (que combinan electricidad con gasolina). De acuerdo con dicho estudio, convertir gas natural o gasolina en hidrógeno para su utilización en estos vehículos genera mayor contaminación y provoca un mayor consumo de energía que los derivados del uso de gasolina en los vehículos híbridos. El MIT añade que aunque los actuales motores de hidrógeno se perfeccionen, no es probable que superen a los híbridos en eficiencia energética y reducción de emisiones hasta 2020.

A partir de esta fecha, los investigadores estiman que el hidrógeno empezará a dejar de provenir del gas natural y será obtenido del agua mediante su separación a partir de fuentes energía renovables, como la eólica o la solar. En consecuencia, será a partir de entonces cuando los motores de hidrógeno se puedan considerar realmente eficientes y limpios. No obstante, si queremos tener vehículos con emisiones de gases de efecto

invernadero significativamente más bajas, “el hidrógeno es la única opción eficaz identificada hasta ahora”. Más información sobre este aspecto en la web.mit.edu/newsoffice.

Nos encontramos también con noticias como que: el Presidente de la Comisión Europea lanza la plataforma “Tecnología Europea para el hidrógeno y las pilas de combustible”, cuya principal función es esbozar un plan general que facilite la transición de la UE de una economía basada en los combustibles fósiles a una economía del hidrógeno. Además se nos informa que el objetivo de la UE es ir avanzando poco a poco hacia una economía del hidrógeno plena, basada en fuentes de energía renovables, de aquí a mediados de siglo. Pero, para hacer realidad esta idea, es necesario investigar más en Europa, y con éste se ha creado dicha plataforma. Finalmente se indica que se espera que esta plataforma tecnológica sirva para el desarrollo de una estrategia para el hidrógeno y las pilas de combustible, garantizando que la UE sea uno de los líderes mundiales en la distribución y utilización de las tecnologías del hidrógeno (visítase http://europa.eu.int/comm/research/energy/nn/nn_rt_htp1_en.html). Esperemos que los químicos tengamos algo que decir.

Efectivamente tenemos retos tecnológicos de gran calado: producción, purificación transporte del H_2 , pilas de combustible mejoradas, etc.



Pero también hay retos para los químicos. Vamos con un ejemplo: se pretende que los automóviles lleven como combustible H_2 , un motor eléctrico y una pila de combustible para transformar el H_2 en electricidad. Numerosos prototipos de automóviles y autobuses circulan ya en la

UE y en EEUU (más información genérica sobre estos temas puede encontrarse en: <http://www.aeh2.org/> o en <http://www.ariema.com/>). Pues bien uno de los principales problemas que se encuentran para que se implanten estos vehículos es el peso del depósito de combustible. Efectivamente aunque el H_2 es un gas muy ligero en condiciones ambiente, cuando hay que transportarlo en forma de gas los recipientes de acero que lo contienen hacen que el conjunto del sistema sea muy pesado. Se habla en estos casos de densidad energética, o sea la cantidad de energía que se puede producir por unidad de peso del combustible que se ha de desplazar. Se estima que un sistema que permitiese transportar un seis por ciento de su peso de hidrógeno haría factible la aplicación del hidrógeno como combustible de automoción. En este punto señalar que existen varias formas de almacenar o transportar el H_2 : como gas comprimido, y se está hablando de llevarlo a presiones de 700 bar, como líquido, pero su temperatura de liquefacción es 20 K, en forma de hidruros metálicos (Ni, Pd, Mg,...) que descomponen a bajas presiones generando H_2 , etc. Más recientemente se han explorado las posibilidades de transportar el H_2 adsorbido en nanotubos de carbono, e incluso se indicó que este método llegaba a satisfacer el límite antes señalado del 6% en peso útil para vehículos. Otro método más reciente propuesto es el uso de boraceno (BH_3NH_3) como fuente de hidrógeno (ver Chem. & Eng. News, 2004, January 5, pg. 24). Este compuesto es estable, no tóxico y con un alto contenido en H_2 (15%). Además se puede preparar mediante una reacción “sencilla y segura” entre carbonato amónico y borohidruro sódico. La descomposición térmica del BH_3NH_3 ocurre a menos de 373 K dando lugar a aminoborano (BH_2NH_2) y a boracina ($(BHNH)_3$). Usando catalizadores metálicos y disoluciones acuosas ácidas estos últimos descomponen liberando el H_2 .

En conclusión en este tema tan cercano a las nuevas tecnologías, se

ofrecen bastantes oportunidades para que los químicos podamos desarrollar nuestros conocimientos, aplicar nuestra imaginación, y en definitiva investigar.

Antonio Guerrero Ruiz

Dpto. de Química Inorgánica y
Química Técnica

NANOTUBOS DE CARBONO COMO TRANSISTORES

Después de casi eliminarlo como energía calorífica, el carbón vuelve a ponerse de moda, ahora como semiconductor. Los *nanotubos* de carbono, el material experimental visto como un posible material para la fabricación de chips que sustituya a los actuales, conduce la electricidad mejor que cualquier otro material a temperatura ambiente, según las investigaciones llevadas a cabo por la Universidad de Maryland.

La movilidad de los *nanotubos* de carbono es cerca de un 70 por ciento más alto que la del silicio utilizado en los actuales procesos de fabricación y un 25 por ciento más alta que cualquier otro material de semiconductores conocido, según han afirmado los investigadores en un reportaje publicado en *Nano Letters*.

La movilidad se calcula dividiendo la conductividad de un material por el número de cargas que puede transportar, o la cantidad de corriente que atraviesa el material. El resultado ofrece la velocidad a la que los electrones se mueven a través de un transistor.

Los fabricantes de chips utilizan transistores fabricados con una capa de silicio en su parte superior sobre la que pasa la corriente eléctrica, que después fluye a través del transistor para producir los millones de bits de información que ejecuta el ordenador. Como todo tiende a hacerse cada vez más pequeño, se corre el riesgo, en este proceso de miniaturización de que la electricidad sea capaz de escapar de los transistores, provocando un aumento de la temperatura y el fallo del transistor.

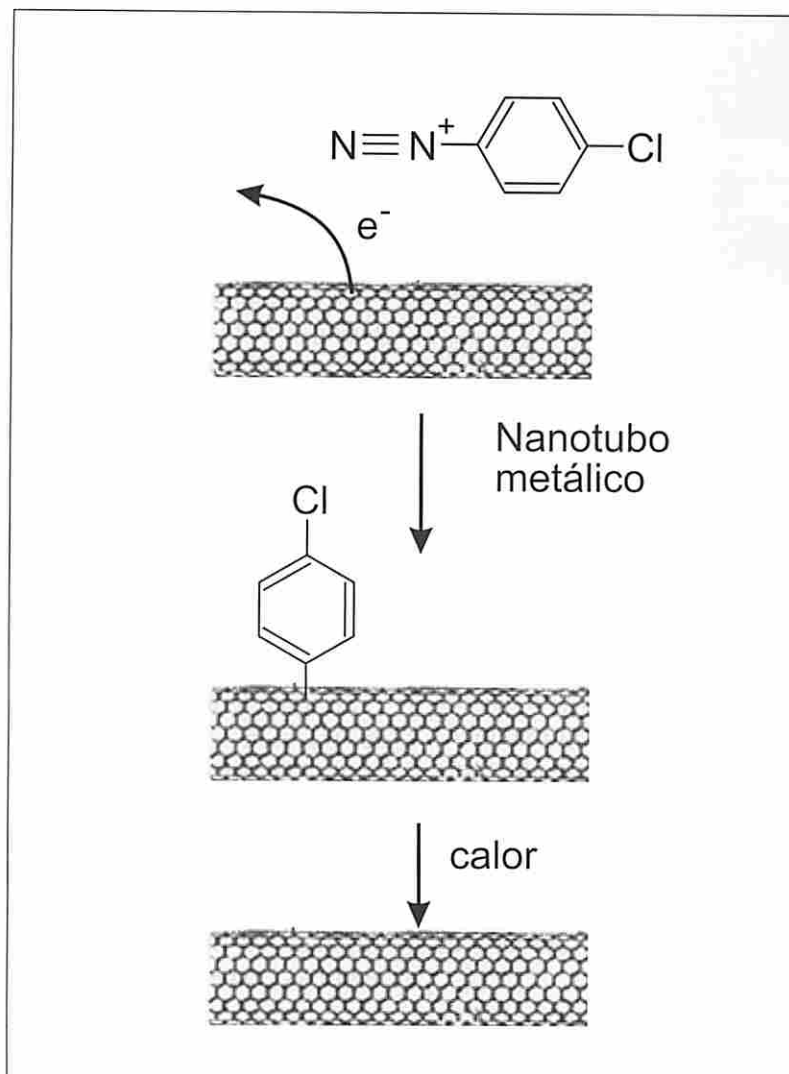
Es por esta razón que los diseñadores están examinando el uso de otros materiales, en este caso el uso de *nanotubos* de carbono como un material alternativo para llevar la energía a través de las obleas de silicio. Los *nanotubos* son cilindros con paredes y cuya anchura es sólo de un único átomo de carbono. Ya que los átomos de carbono están fuertemente unidos, más que los metales utilizados en la producción de transistores, los electrones que fluyen a lo largo de los tubos tienen menos espacio para oscilar, lo que a su vez permite no sólo que haya una mayor cantidad de energía, sino que ésta se mueva más rápidamente que a través de las interconexiones de cobre de los chips actuales.

Por otra parte, los *nanotubos* de carbono no sólo pueden llevar la energía a mayores velocidades que los transistores de silicio, sino que también detectan variaciones eléctricas con mayor precisión que el silicio. Esto permite a los nanotubos funcionar con una mayor respuesta.

COMPORTAMIENTO SEMICONDUCTOR DE NANOTUBOS METÁLICOS

Un equipo de investigadores de la Universidad de California dirigido por Robert C. Haddon [*Science*, **301**,1501 (2003)], ha verificado las propiedades semiconductoras de los *nanotubos* metálicos a los que se “fijan” diclorocarbonos. Se trata de un efecto debido al cambio de hibridación de los átomos de carbono en la pared del *nanotubo*, que al pasar de sp^2 a sp^3 provoca que la separación en las bandas electrónicas corresponda a un semiconductor.

Por otra parte, en la universidad de Rice los profesores Michael S. Strano, James M. Tour y Richard E. Smalley han puesto a punto técnicas químicas que permiten distinguir entre semiconductores metálicos y nanotubos de pared simple (SWNT), tal y como se ha publicado recientemente [*Science*, **301**, 1519 (2003)]. El método utili-



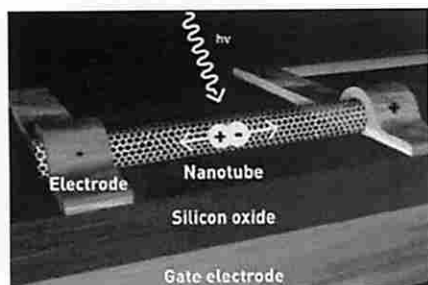
zado consiste en reducir una sal de diazonio con un *nanotubo* de carbono para dar lugar a un enlace C-C. Puesto que los electrones de valencia de los *nanotubos* metálicos son más reactivos que los de los semiconductores, la primera etapa del proceso implica que el *nanotubo* cede un electrón al reactivo (ver figura); por consiguiente, en una mezcla de *nanotubos* metálicos y semiconductores los primeros reaccionan de forma completa, antes de que los semiconductores sean afectados. Un calentamiento posterior provoca la ruptura de los enlaces covalentes con lo cual se regenera el nanotubo original

NANOTUBOS COMO FOTODETECTORES

En un artículo reciente [*Nano Lett.*, **3**, 1067 (2003)], Freitag y

colaboradores dan a conocer sus resultados acerca de la generación de corriente eléctrica cuando se ilumina un *nanotubo* de carbono simple. Esta conclusión completa lo publicado ese mismo año acerca de la verificación del proceso inverso.

El desarrollo de técnicas de control y medida de luz y corriente eléctrica a escala microscópica es un paso obligado en el diseño de dispositivos electro-ópticos minúsculos; como el fotómetro construido en el centro de investigación de IBM en Yorktown. Allí, el equipo dirigido por P. Avouris, M. Freitag y R. Martel ha puesto a punto un transistor de efecto de campo, en el cual un *nanotubo* de carbón simple actúa como canal semiconductor capaz de conducir cargas positivas (huecos) y negativas (electrones), donde los pares electrón-hueco se originan al



excitar el *nanotubo* con radiación infrarroja.

Al aplicar una diferencia de potencial al dispositivo mientras recibe radiación, se han podido separar los portadores de carga y estudiar cómo varía la corriente eléctrica con la frecuencia de la radiación incidente y la diferencia de potencial aplicada. Estos experimentos son continuación de los que fueron efectuados previamente, aplicando al *nanotubo* una diferencia de potencial acompañada de inyección de cargas positivas y negativas observando la emisión de luz que acompaña a la recombinación de portadores de carga.

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DEL COBRE NANOCRISTALINO

En su número de septiembre de 2003 la revista *Lettre des Sciences Chimiques* informa que investigadores del CNRS, pertenecientes al *Centre d'études du chimie métallurgique* (CECM) y del *Laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions* (LIMHP), han llevado a cabo ensayos de tracción, determinando cómo varía la deformación con la fuerza aplicada sobre muestras de cobre nanocrystalino, material cuyo tamaño de grano es muy inferior al de los materiales clásicos (un centenar de nanómetros frente a varias micras).

Se trata de los primeros ensayos de tracción en un material con grano tan fino (del orden de 80 nanómetros) llevados a cabo sobre probetas de tracción de dimensiones usuales (35 mm en la longitud y 3,5 mm de diámetro). El cobre utilizado se obtuvo mediante dos técnicas especiales: producción

masiva de polvo metálico ultrafino mediante evaporación-condensación criogénica y extrusión diferencial en frío.

Las propiedades mecánicas del cobre nanocrystalino son excepcionales, ya que es tres veces más resistente que el cobre ordinario, se deforma de forma homogénea sin encogimiento local y, asimismo, ha podido constatarse por vez primera un comportamiento elasto-plástico prácticamente perfecto, a diferencia de lo que sucede en los materiales clásicos, cuya deformación es eminentemente heterogénea, aumentando con la fuerza aplicada y provocando fisuras previas a la rotura.

El comportamiento del cobre nanocrystalino podría explicarse por la gran difusión atómica y el pequeño tamaño de grano que permitirían activar los mecanismos de tipo superplástico a temperatura ambiente.

Manuel Criado Sancho

Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas

SEMBLANZAS DE LOS PREMIOS NOBEL

Premio Nobel de Física 2003

El Premio Nobel de Física 2003 ha sido concedido a **Alexei A. Abrikosov**, **Vitaly L. Ginzburg** y **Anthony J. Leggett** "por sus contribuciones pioneras a la teoría de los superconductores y los superfluidos".

La superconductividad, es decir, la brusca desaparición de la resistencia eléctrica de un conductor por debajo de una temperatura crítica,

fue descubierta por Heike Kamerlingh Onnes en 1911; por ello recibió el Premio Nobel en 1913. La superfluidez, es decir, la desaparición de la viscosidad, fue descubierta en el ^4He por Pyotr Kapitsa en 1938; por ello recibió el Premio Nobel en 1978. Finalmente, la superfluidez en el ^3He fue descubierta por David Lee, Douglas Osheroff

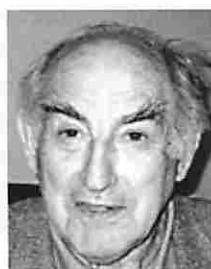
y Robert Richardson en 1972, y por ello recibieron el Premio Nobel de 1996. (Ver 100cias@uned, nº 0).

La superfluidez del ^4He fue explicada por Lev Landau. Landau se encontraba en la cárcel y Kapitsa intercedió por él cerca de Stalin con el argumento de que era la única persona que podría explicarlo, lo que elevaría el prestigio de la física de la URSS a los ojos del mundo. Dicho y hecho: Landau salió de la cárcel e hizo su teoría. Por ello recibió el Premio Nobel en 1962. De hecho, la obra de Landau está en el origen de los trabajos de los tres galardonados con el Premio Nobel de 2003, por lo que se ha podido afirmar que este premio era también un segundo Premio Nobel concedido póstumamente a Landau.

La superfluidez del ^4He es (o parece ser) un ejemplo de condensación de Bose-Einstein. Los núcleos del ^4He



Anthony J. Leggett



Vitaly L. Ginzburg



Alexei A. Abrikosov