



REUNIÓN
del Grupo Español del Carbón

SEPTIEMBRE 2010

OPORTUNIDADES DE INVESTIGACIÓN EN DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO Y GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD PARA EL VEHÍCULO HÍBRIDO ENCHUFABLE



Dr. Rafael Moliner
Instituto de Carboquímica (CSIC)
9-12 Mayo 2010

Introducción

- Descripción Vehículo Híbrido Enchufable

Dispositivos de Almacenamiento de Energía

- Baterías Ión-Lítio
- Supercondensadores

Dispositivos de Generación de Energía Eléctrica

- Pilas de Combustible PEM/H₂
- Almacenamiento de Hidrógeno
- Producción de Hidrógeno

Introducción

- Descripción Vehículo Híbrido Enchufable

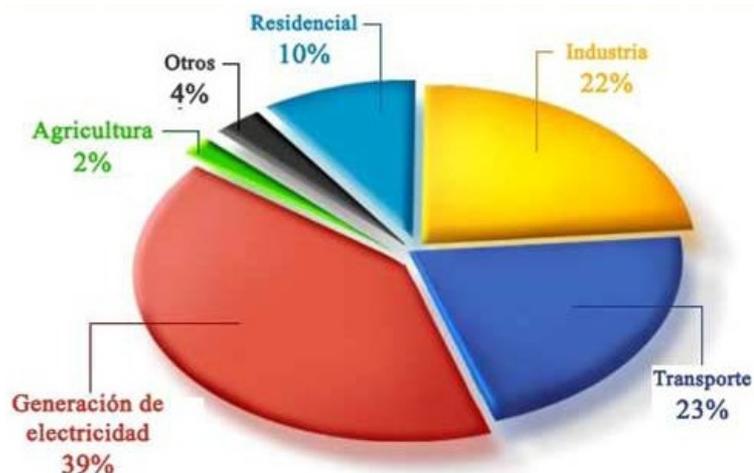
Dispositivos de Almacenamiento de Energía

- Baterías Ión-Lítio
- Supercondensadores

Dispositivos de Generación de Energía Eléctrica

- Pilas de Combustible PEM/H₂
- Almacenamiento de Hidrógeno
- Producción de Hidrógeno

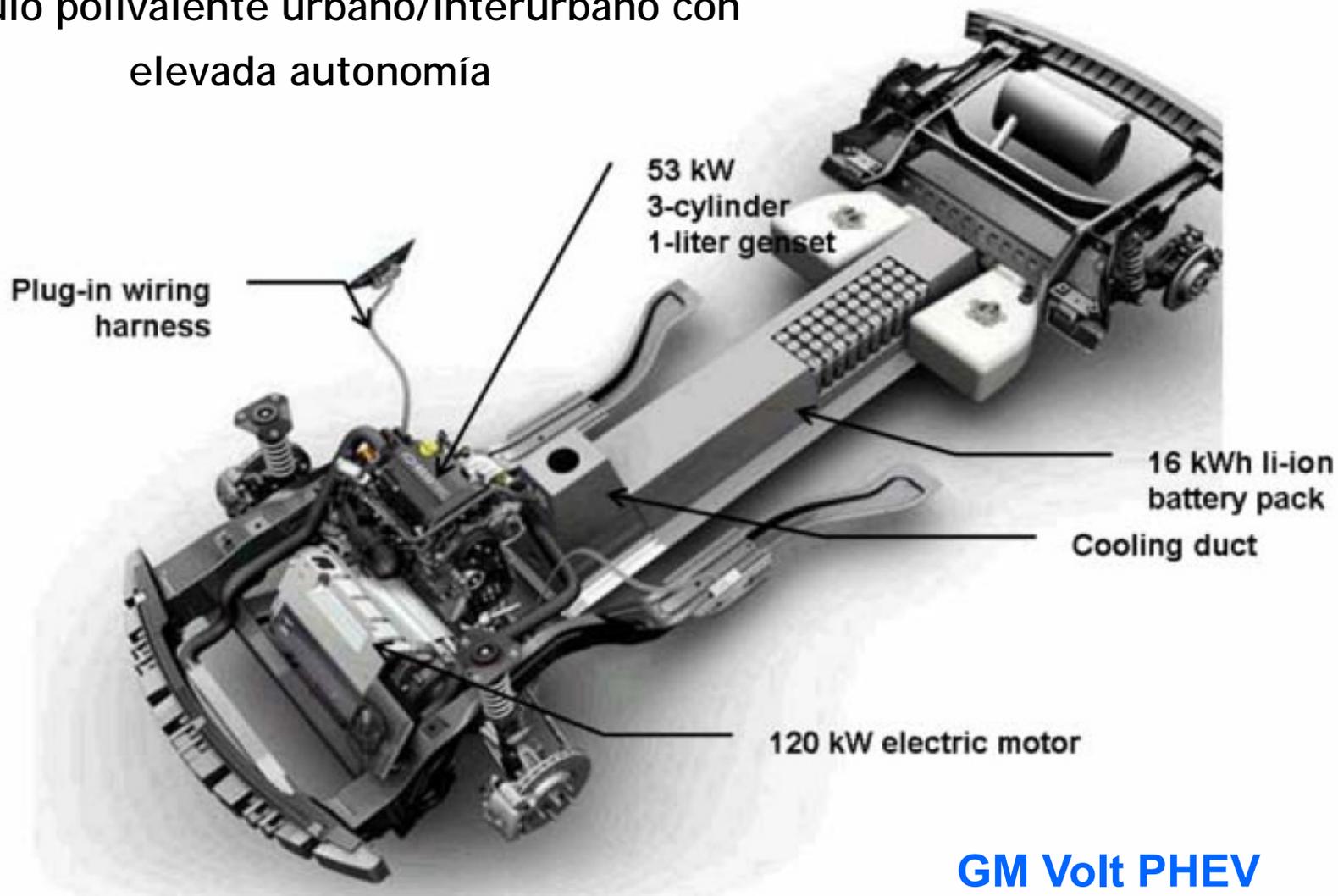
Producción de dióxido de carbono por sectores



Vehículo Híbrido Enchufable

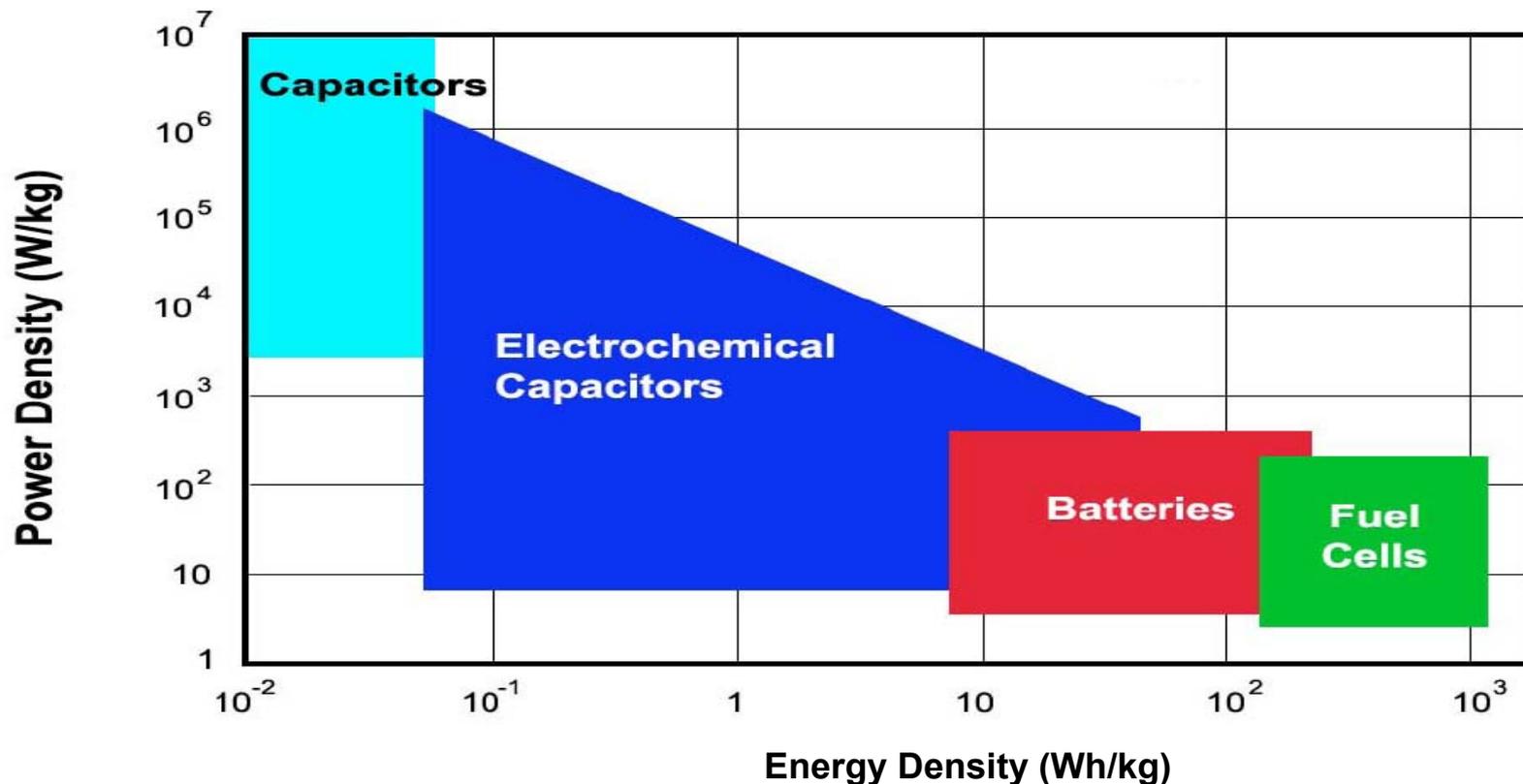
- **Reducción de Emisiones CO₂**
- **Mejora de la Eficiencia Energética del Vehículo**
- **Aumenta la Eficiencia del Sector Eléctrico**
- **Aumenta la Penetración Energías Renovables**

Vehículo polivalente urbano/interurbano con elevada autonomía



GM Volt PHEV

Comparación de las características de operación de diversos dispositivos de almacenamiento de energía.



Fuente: Basic Research Needs for Electrical Energy Storage

Introducción

- Vehículo Híbrido Enchufable

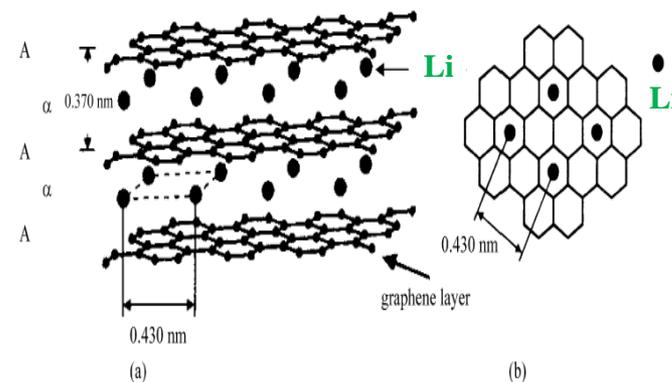
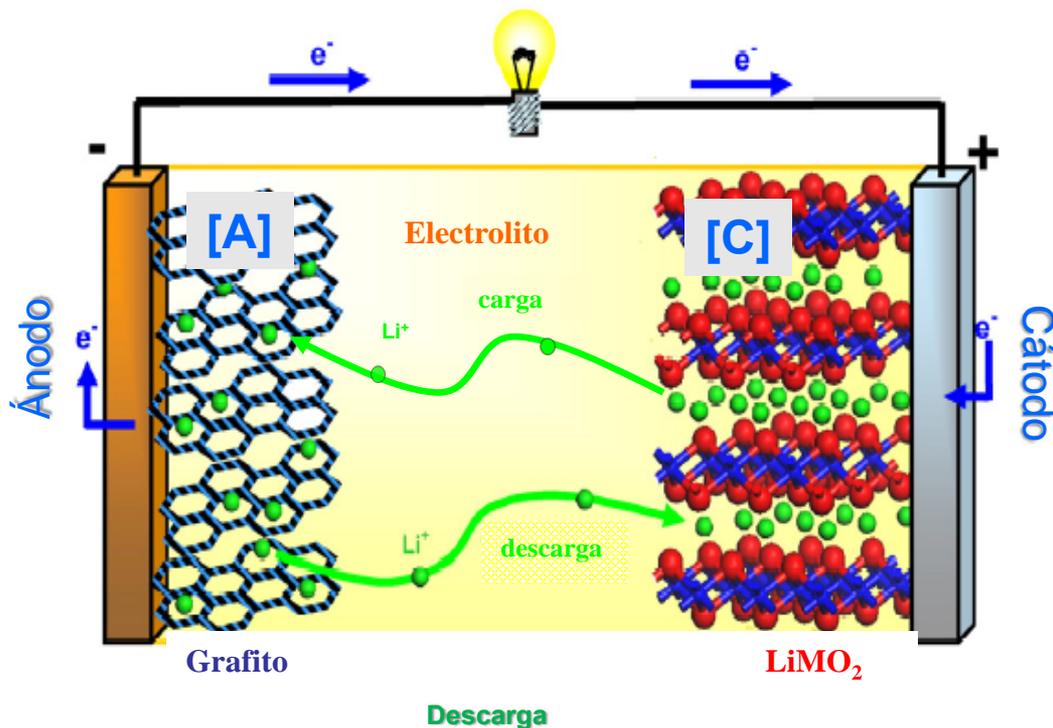
Dispositivos de Almacenamiento de Energía

- Baterías Ión-Lítio
- Supercondensadores

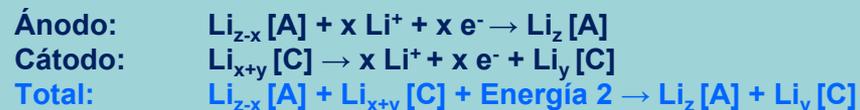
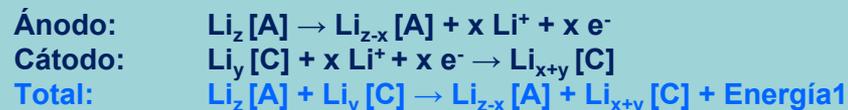
Dispositivos de Generación de Energía Eléctrica

- Pilas de Combustible PEM
- Almacenamiento de Hidrógeno
- Producción de Hidrógeno

Principios de funcionamiento



Estructura cristalina del compuesto de intercalación de litio en el grafito LiC6: (a) vista paralela y (b) vista perpendicular de las láminas aromáticas



Cortesía de Ana Beatriz García e Ignacio Cameán. INCAR-CSIC

ANODOS COMERCIALES:

Grafitos Sintéticos (Obtenidos a partir de coque de petróleo)

NUEVOS MATERIALES DE CARBONO PARA EL ANODO:

REQUERIMIENTOS

Operacionales:

- Aumentar Capacidad de Intercalación de iones Lítio
- Reducir Capacidad de Retención Irreversible de Litio

Económicos:

- Reducir Costo

DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES DE CARBONO PARA EL ANODO

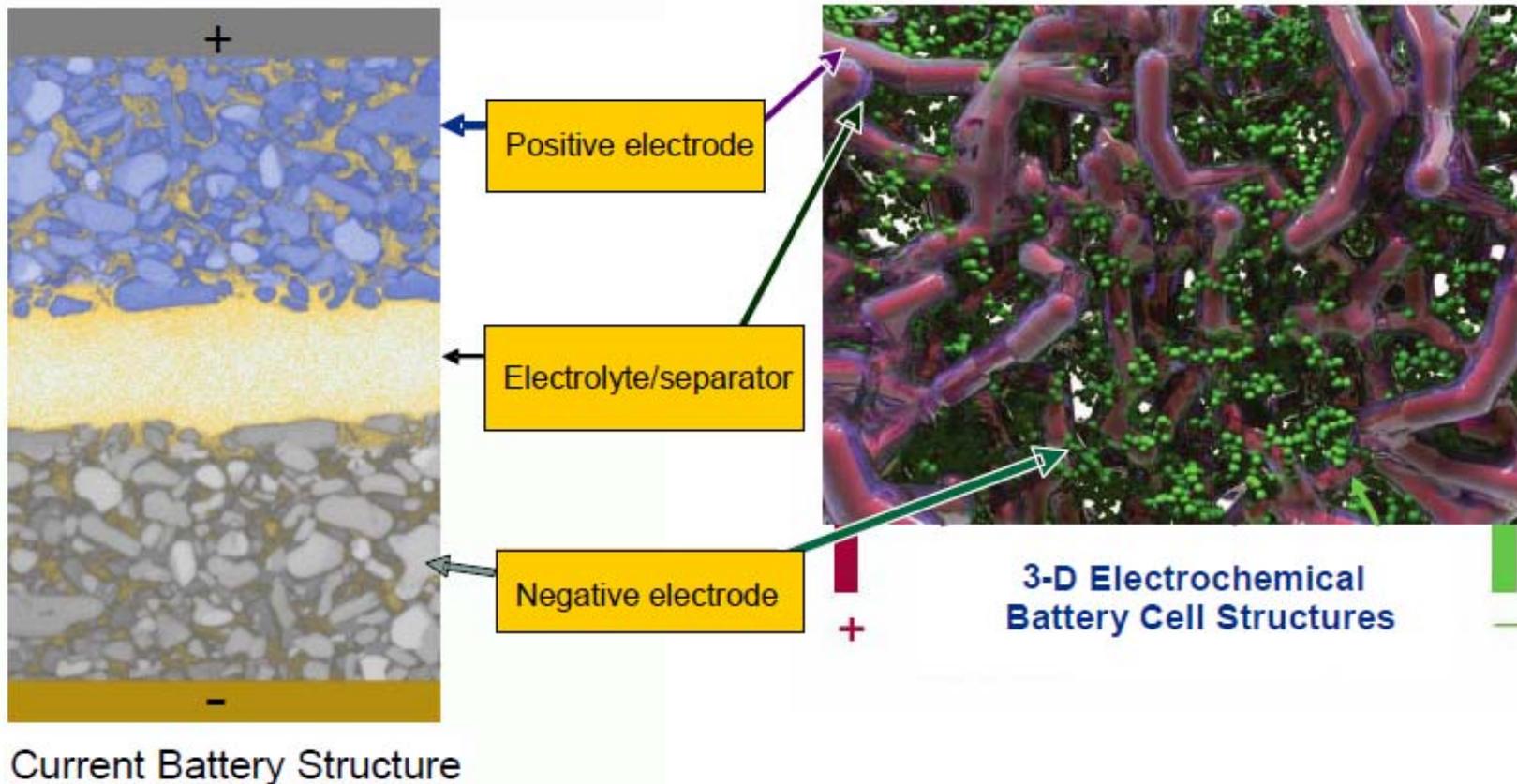
Mejoras en la Capacidad de Intercalación Reversible

- Nuevos Grafitos Sintéticos
- Composites Carbono-Metal
- Carbonos Fluorados
- Carbonos Nanoestructurados

Reducción de Costos: Nuevos precursores alternativos al coque de petróleo

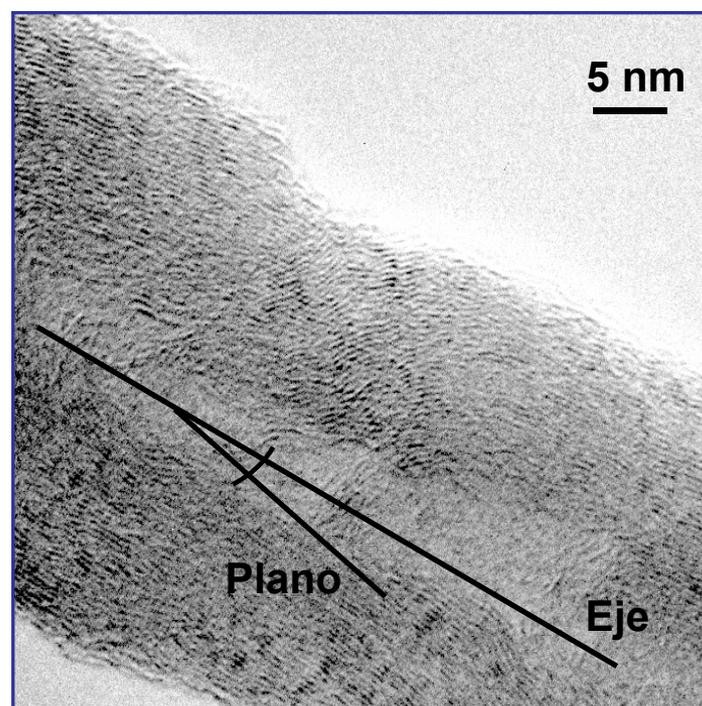
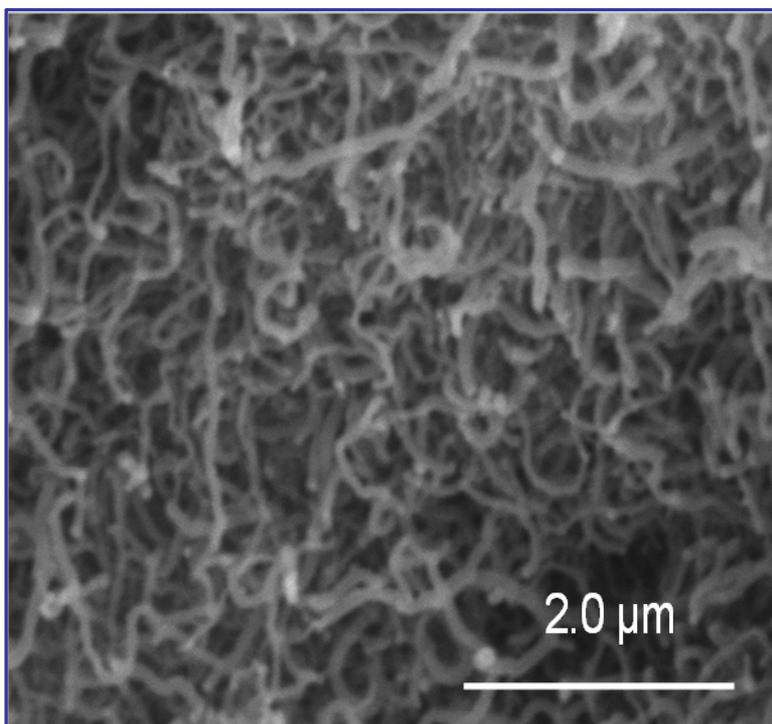
- Antracitas
- Inquemados de cenizas volantes de centrales térmicas
- Polimeros comerciales

Materiales Nanoestructurados para Electrodo

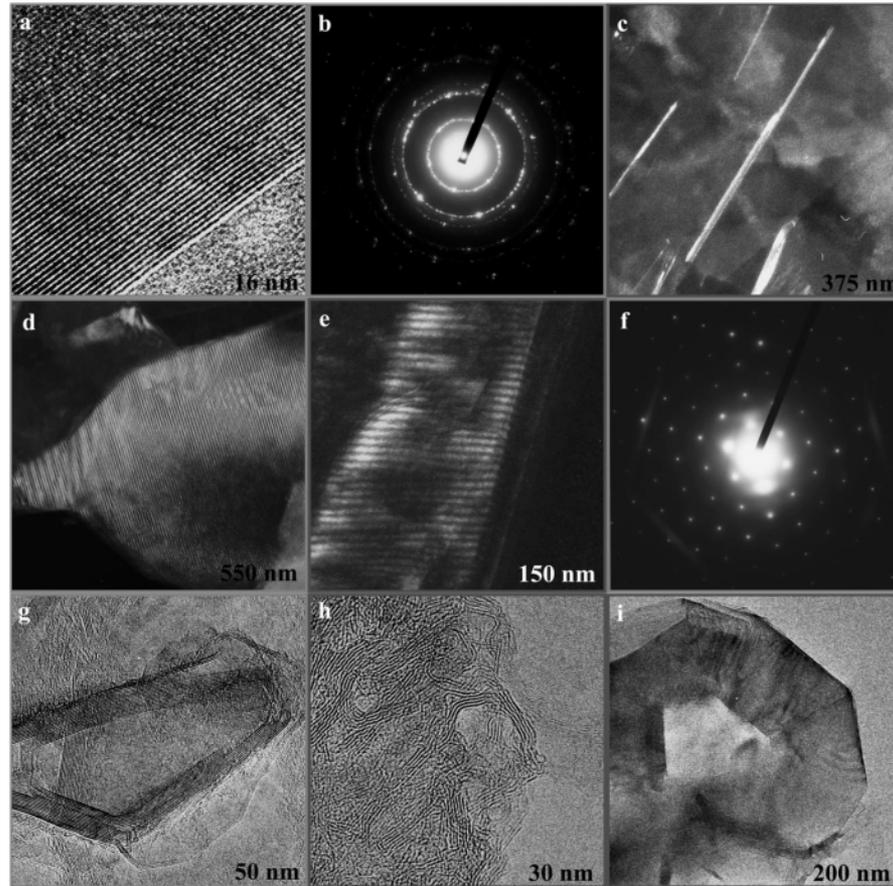


Fuente: Basic Research Needs for Electrical Energy Storage

Nano Fibras de Carbono sintetizadas por descomposición de CH_4 sobre un catalizador $\text{NiCuAl}_2\text{O}_3$



Grafito Sintético obtenido a partir de Inquemados de cenizas volantes



Cortesía de Ana Beatriz García. INCAR-CSIC

Introducción

- Descripción Vehículo Híbrido Enchufable

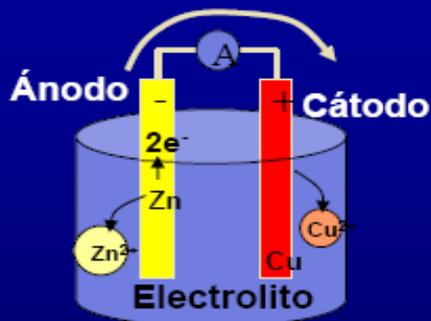
Dispositivos de Almacenamiento de Energía

- Baterías Ión-Lítio
- Supercondensadores

Dispositivos de Generación de Energía Eléctrica

- Pilas de Combustible PEM/H₂
- Almacenamiento de Hidrógeno
- Producción de Hidrógeno

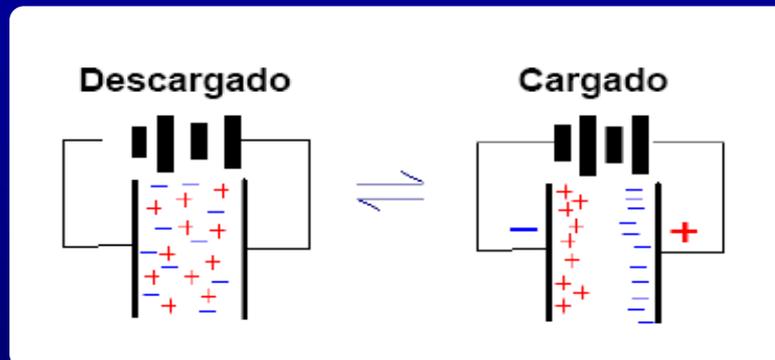
Conceptos básicos



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0.36 - (-0.76) = 1.12 \text{ V}$$

- Las baterías incluyen reacciones “redox”
- Las reacciones redox son lentas
- Esto limita la potencia y la ciclabilidad

Interesa que la celda tenga el mayor potencial posible
Si la reacción es reversible, la pila es recargable



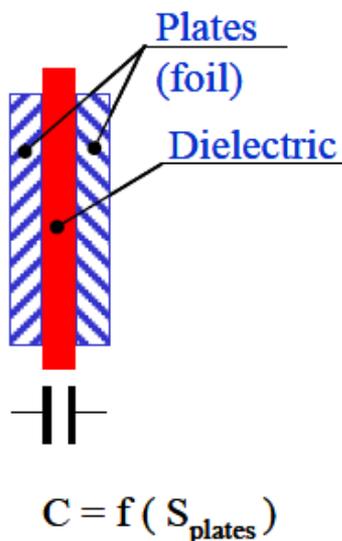
No existen cambios químicos
Pura separación electrostática
Muy rápido y gran ciclabilidad
Mecanismo: doble capa

Cuanto mayor sea la interfase (área del electrodo mojada por el electrolito) mayor será la capacidad

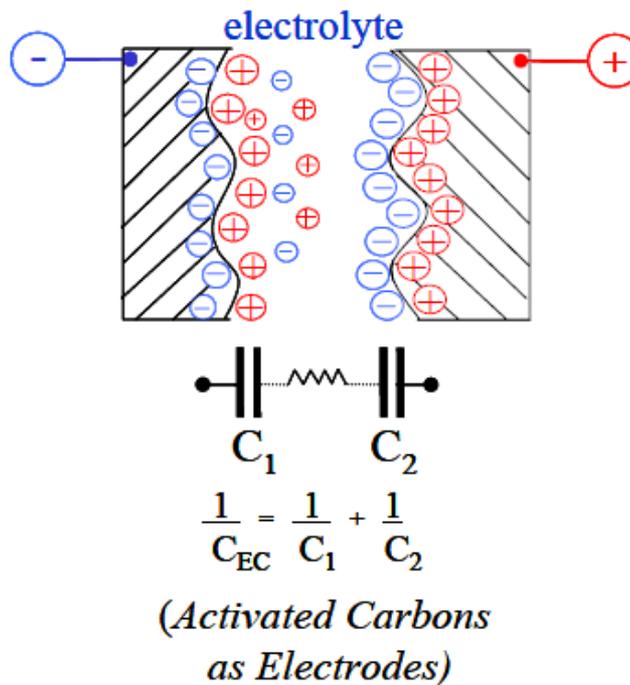
Principios básicos de los capacitores electroquímicos

Tipos de condensadores electroquímicos en el estado de carga.

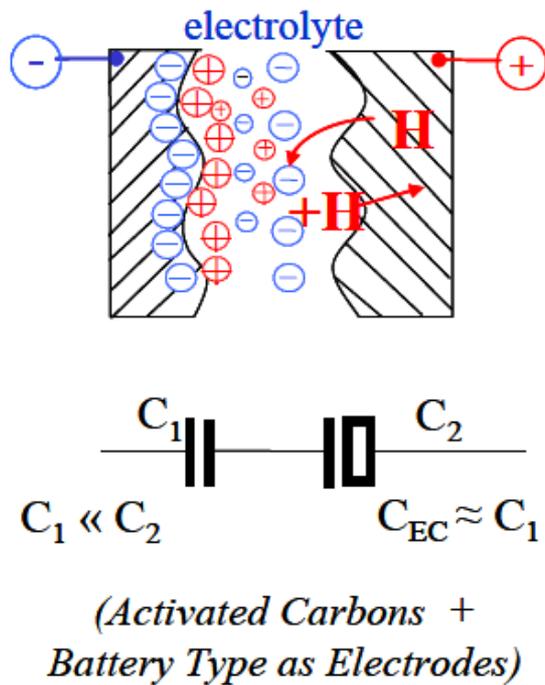
a. Conventional Capacitor



b. Electric Double Layer Capacitor



c. Asymmetric Capacitor



SUPERCONDENSADORES COMERCIALES

- Carbones Activos

NUEVOS MATERIALES DE CARBONO

REQUERIMIENTOS

Operacionales:

- Aumentar Superficie Específica: Mecanismo EDCL
- Mejorar la Química Superficial: Mecanismo RED-OX

Económicos:

- Reducir Costo

DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES DE CARBONO PARA EL ANODO

Aumento de la Capacidad de la Doble Capa

- Aumentar la Superficie ($>3000 \text{ m}^2$)
- Disminuir el Tamaño de Poro ($<1 \text{ nm}$)

Incremento de la Seudocapacidad

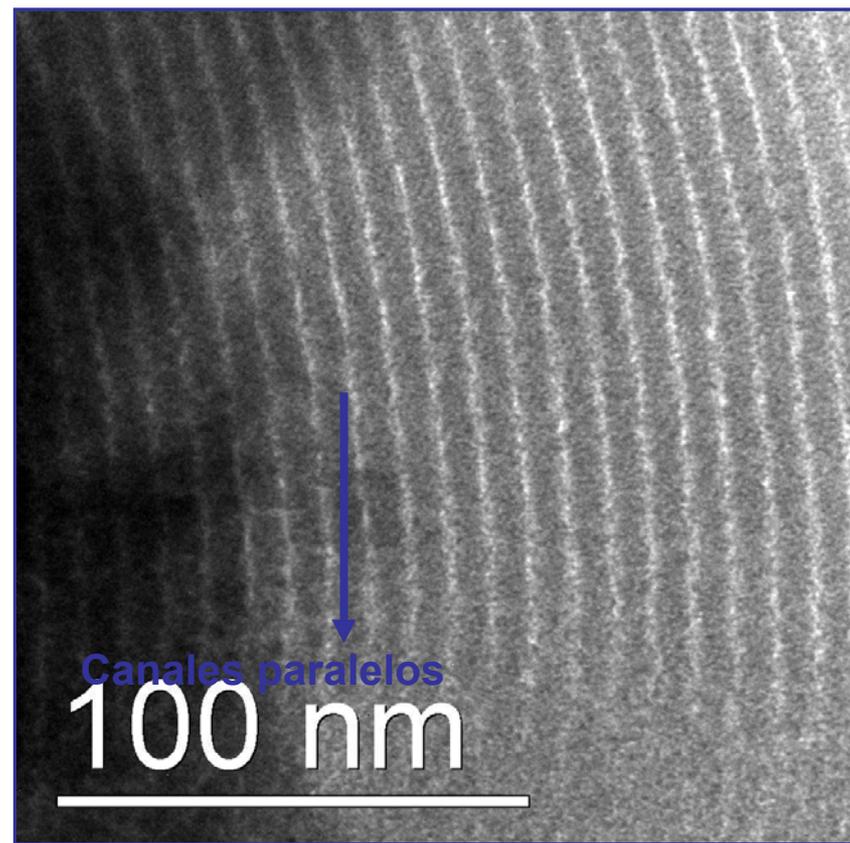
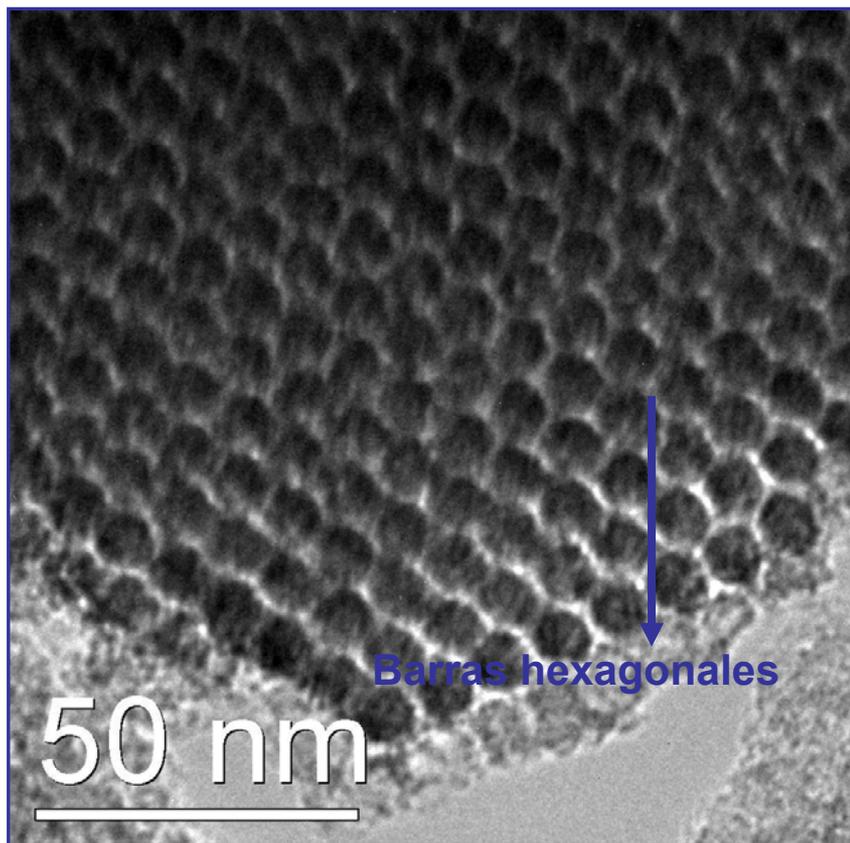
- Carbonos con alto contenido en grupos oxigenados superficiales:
 - Oxidación Electroquímica
 - Oxidación Química
- Electrodos Compuestos de Carbono Mesoporoso y Óxidos de metales de transición (Baratos y no tóxicos: MnO_2)
 - Xerogeles de Carbono
 - Carbonos Mesoporosos Ordenados
 - Nano-espirales de Carbono
- Electrodos Compuestos de Carbonos y Polímeros Conductores

Reducción de Costos: Nuevos precursores de los Carbones Activos

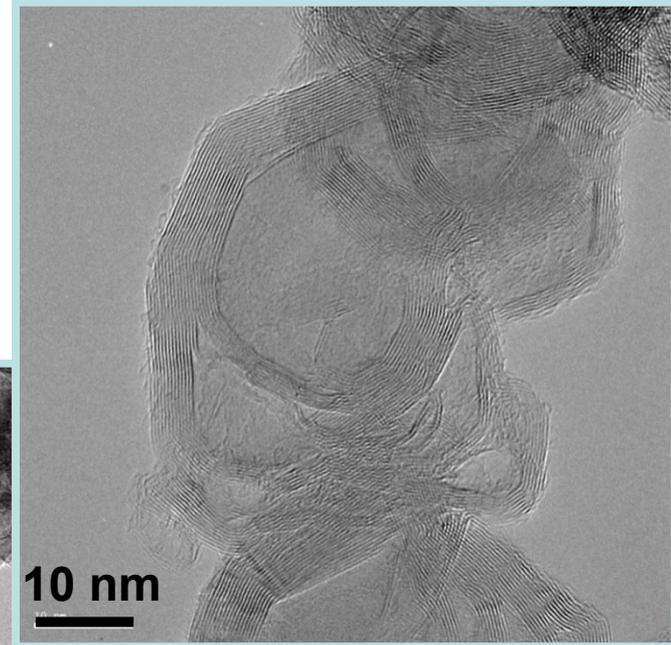
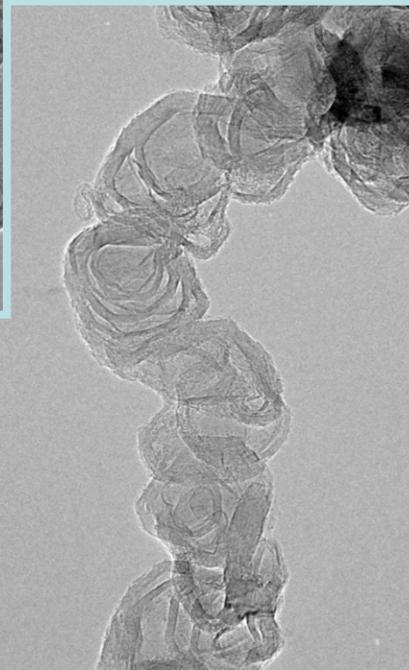
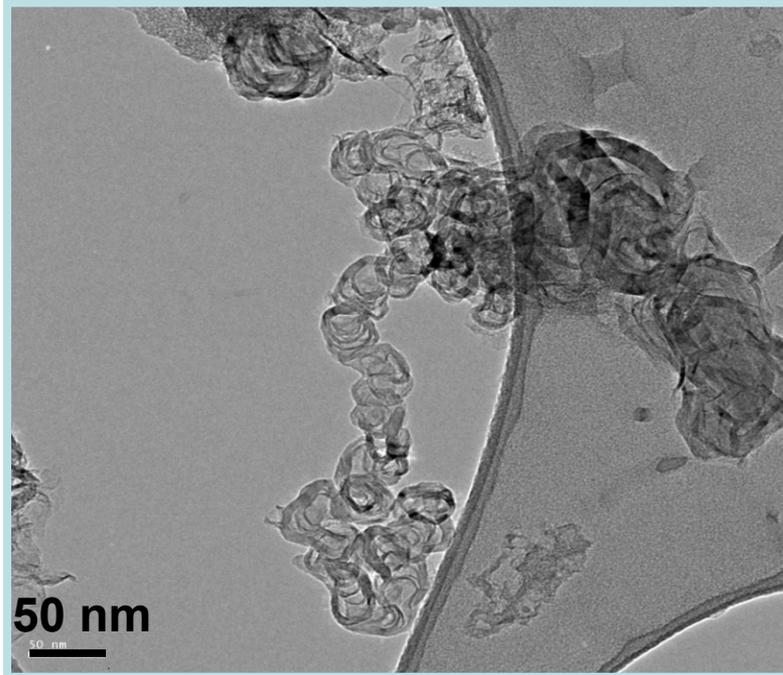
- Materiales Lignocelulósicos

Carbono mesoporoso ordenado, CMK-3

TEM



Carbon Nanocoils



Introducción

- Vehículo Híbrido Enchufable

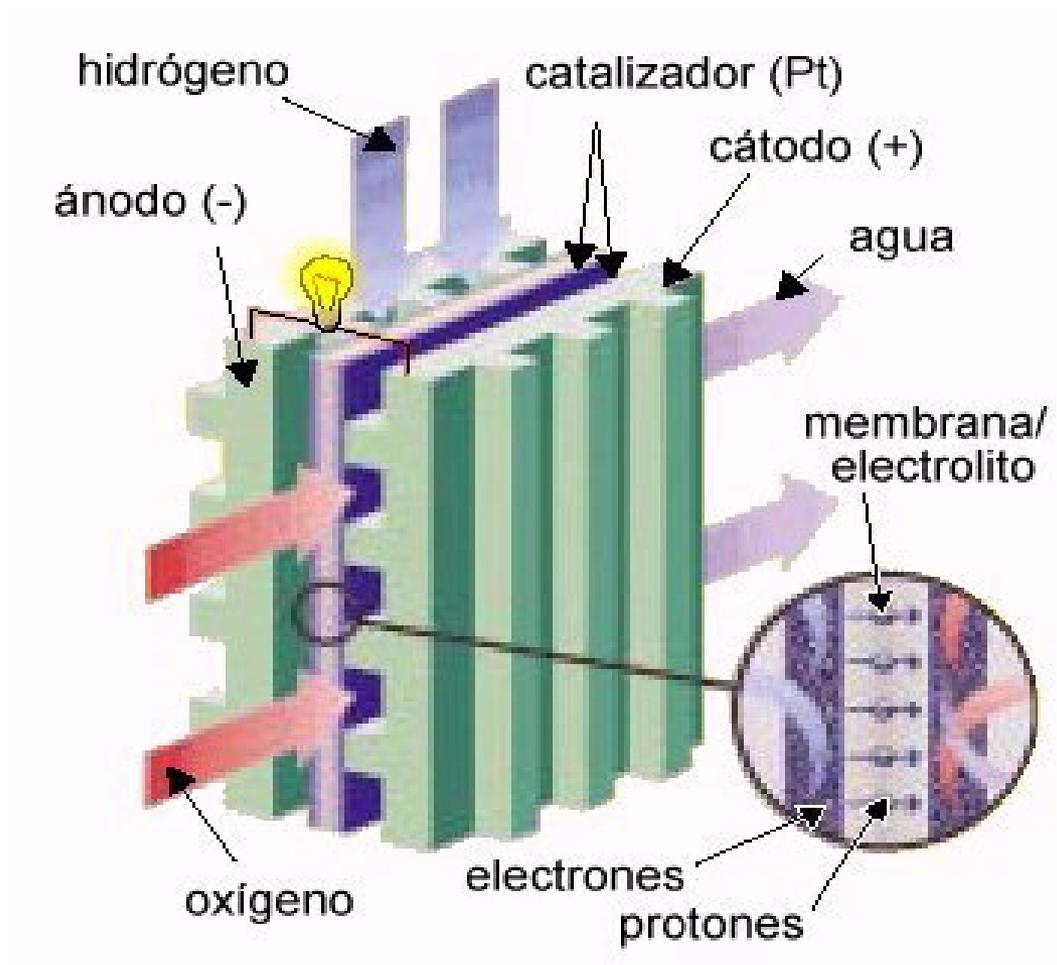
Dispositivos de Almacenamiento de Energía

- Baterías Ión-Lítio
- Supercondensadores

Dispositivos de Generación de Energía Eléctrica

- Pilas de Combustible PEM
- Almacenamiento de Hidrógeno
- Producción de Hidrógeno

Célula de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones



Elementos de las PEMFC en las que intervienen materiales de carbono

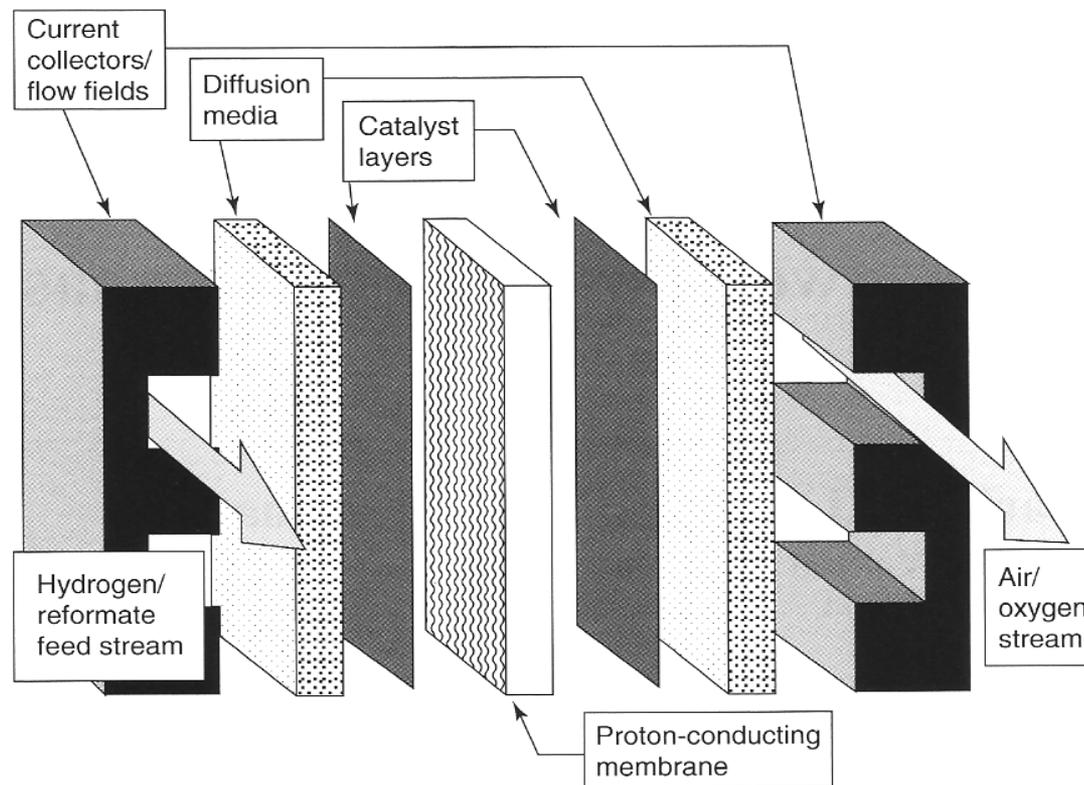


Figure 1. Schematic diagram of a hydrogen polymer electrolyte membrane fuel cell.

Necesidades de Investigación en PEMFC

- Pilas de Alta Temperatura (>100 °C)
- Reducción Cargas de Pt en el Catalizador
- Aumentar la Estabilidad Química de los Soportes
- Reducir la Sensibilidad al CO de los Catalizadores
- Reducir Peso y Costo Placas Bipolares

Función del Soporte del Electrocatalizador:

Mantener las fases catalíticamente activas en un estado altamente disperso

- Nanofibras de carbon (CNF)
- Carbones ordenados mesoporosos
- Carbon nanocoils (CNC)

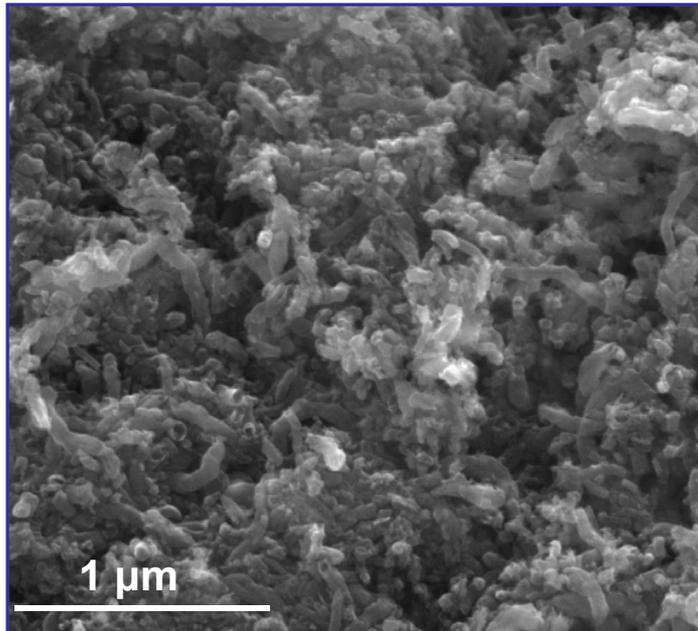
Requisitos del Soporte

1. Alta área superficial
2. Estructura mesoporosa
3. Alta Conductividad electrónica
4. Grupos funcionales superficiales

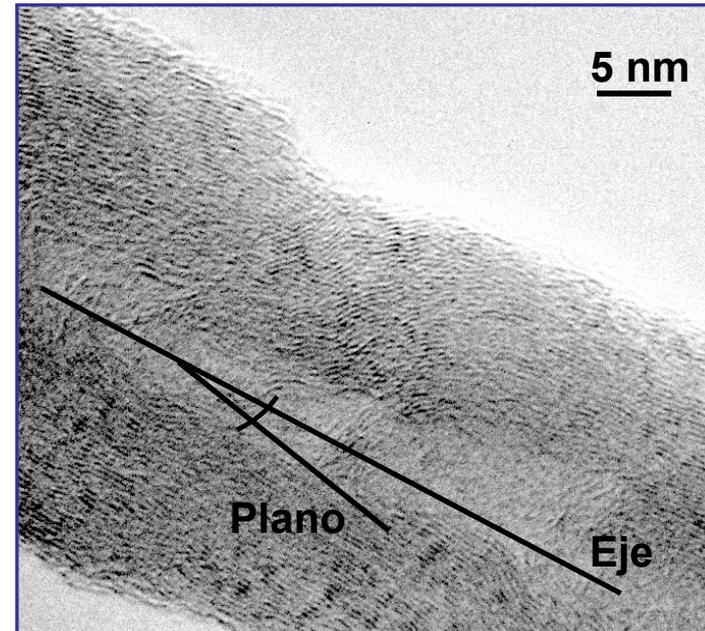
- ✓ Para lograr dispersiones grandes de metal, que generalmente se traduce en una elevada actividad catalítica.
Recientemente, se están desarrollando nuevos soportes no convencionales de carbono con el objetivo de mejorar significativamente el rendimiento de los electrocatalizadores de pilas de combustible.
- ✓ Para facilitar el transporte de electrones durante las reacciones electroquímicas.
- ✓ Para mejorar la interacción entre las nanopartículas del catalizador y el soporte.

Nanofibras de carbono, CNF

SEM

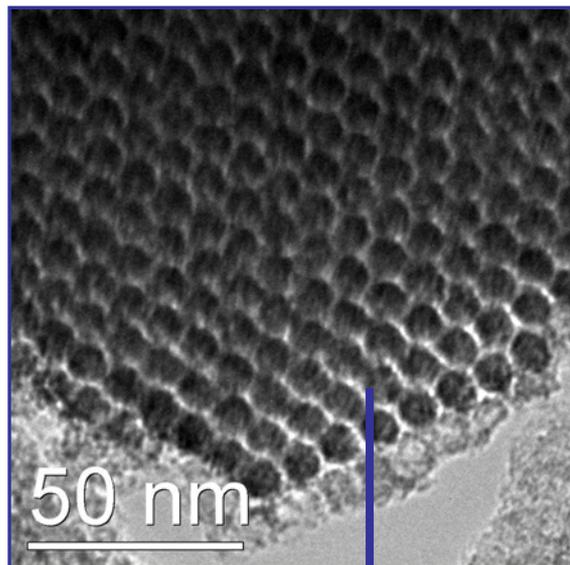


TEM

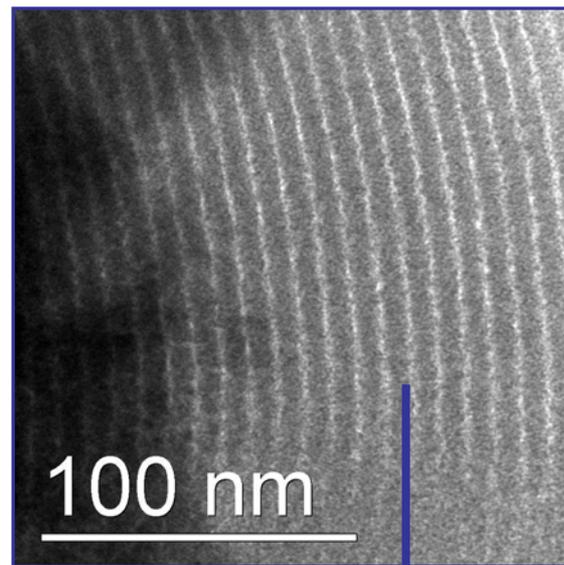


Carbono mesoporoso ordenado, CMK-3

TEM

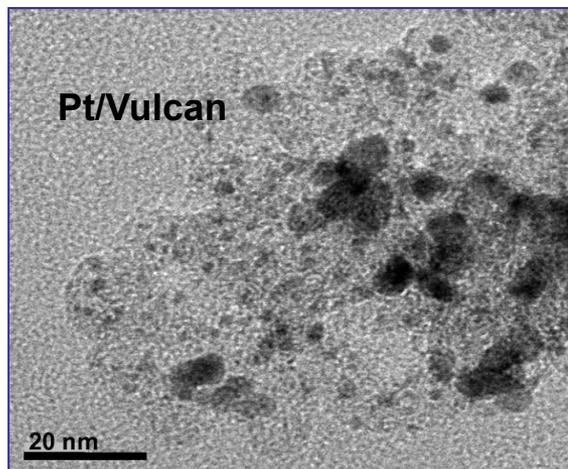
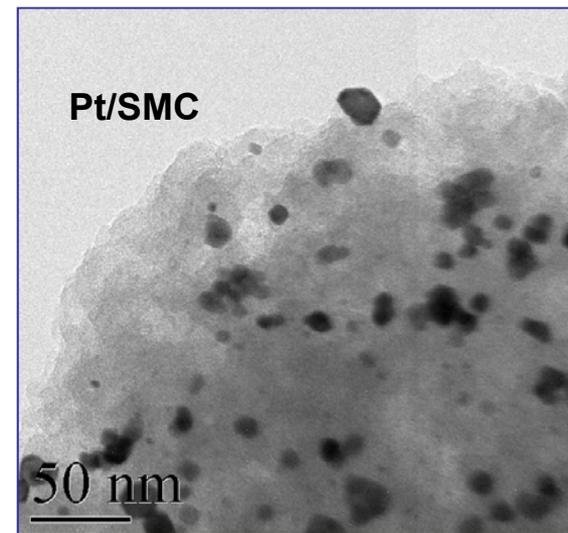
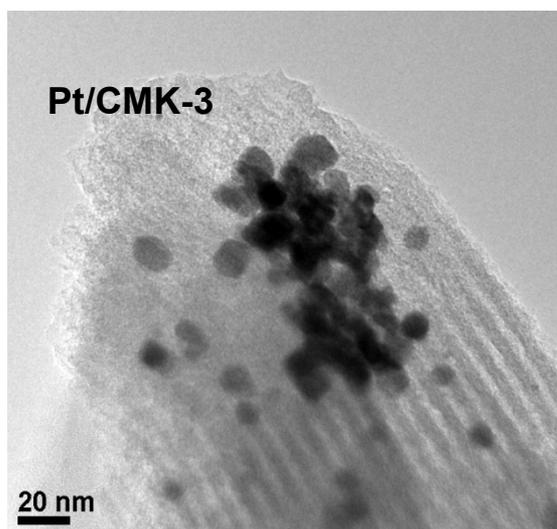
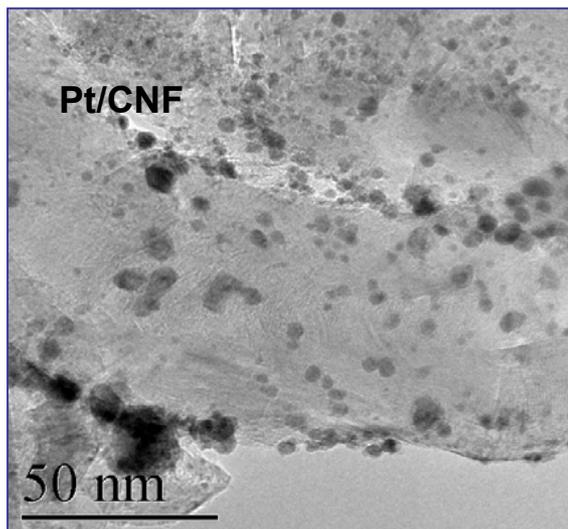


Barras hexagonales



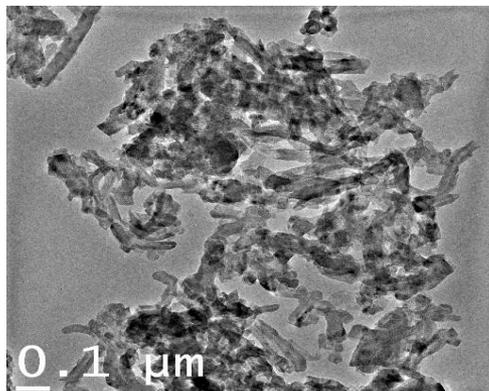
Canales paralelos

Electrocatalizadores sobre diversos soportes carbonosos



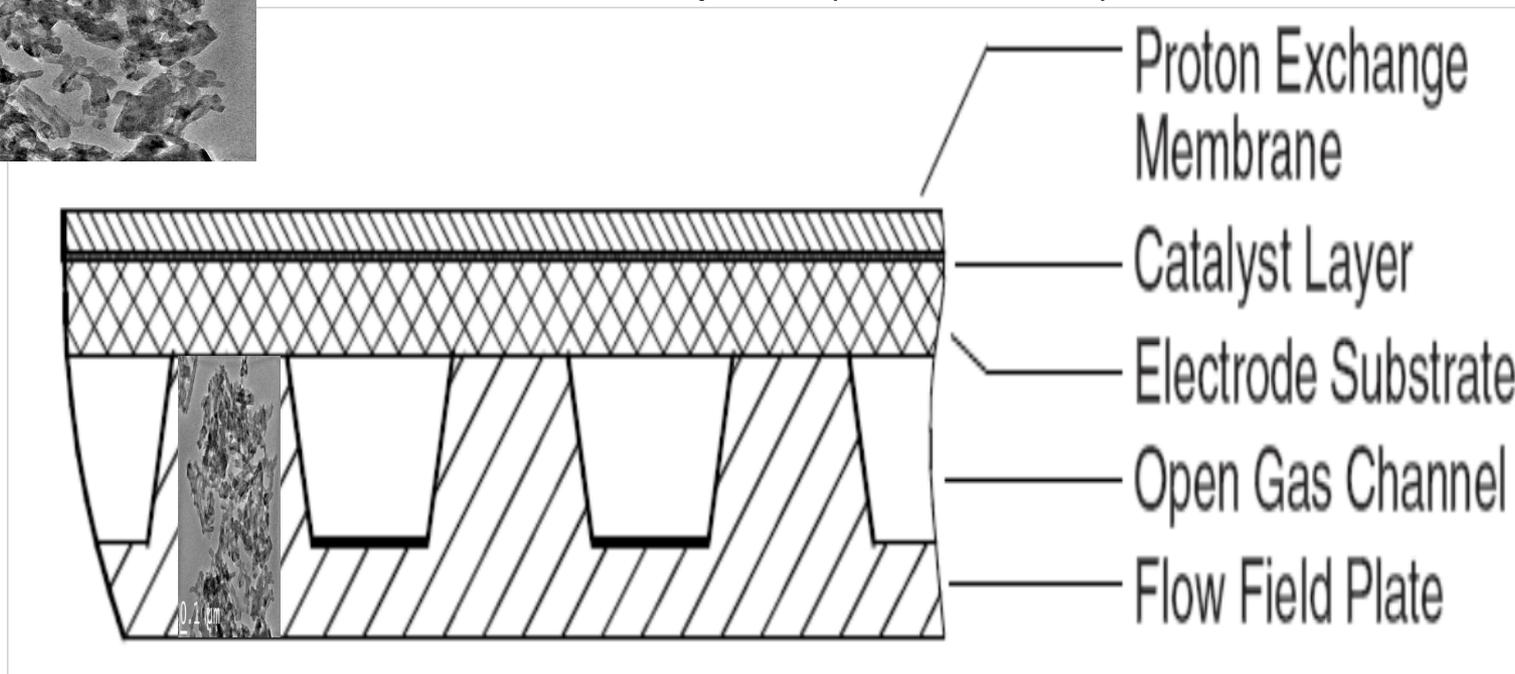
Los nuevos soportes desarrollados mejoran significativamente las prestaciones de los electrocatalizadores

Placas bipolares fabricadas por moldeo de Materiales compuestos basados en CNF grafitizadas y una resina polimérica



PB de Grafito Convencional:

- Pesadas (80% Peso PEMFC)
- Baja Conductividad Transversal
- Caras de Preparar (Mecanizado)



Introducción

- Vehículo Híbrido Enchufable

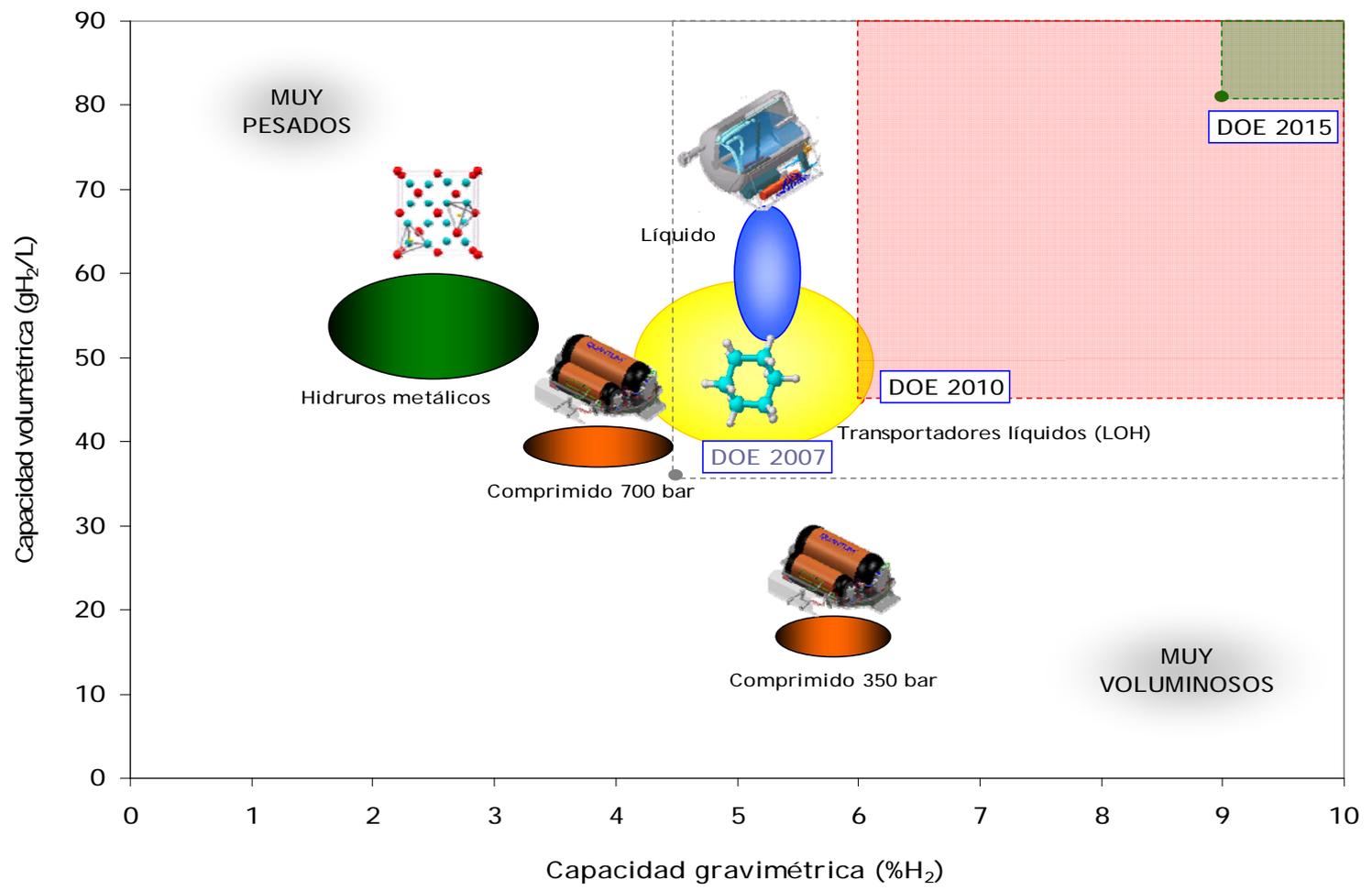
Dispositivos de Almacenamiento de Energía

- Baterías Ión-Lítio
- Supercondensadores

Dispositivos de Generación de Energía Eléctrica

- Pilas de Combustible PEM
- Almacenamiento de Hidrógeno
- Producción de Hidrógeno

Estado actual de capacidad de almacenamiento, incluido sistema:



Almacenamiento Químico

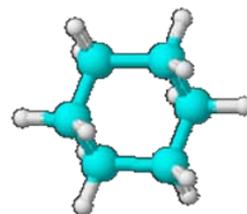
Compuesto que sea capaz de transportar Átomos de Hidrógeno en su formulación y de liberarlos fácilmente mediante Reacción Química.

- Características:
 - Fácilmente distribuibles utilizando una infraestructura similar a la actual para hidrocarburos (gasolina, gasóleo, etc.).
 - Gran capacidad volumétrica.
 - Media-alta capacidad gravimétrica.
 - Altas Energías de Enlace, por lo que **se regeneran "off-board"**.
 - **Bajas cinéticas de reacción.**
- Tipos de almacenamiento químico de H₂:
 - Hidrólisis de hidruros: reacción con agua para producir hidrógeno.
 - Hidrogenación/Deshidrogenación de LOH: hidruros orgánicos líquidos (cicloalcanos).

Reacciones de hidrogenación/deshidrogenación de LOH:

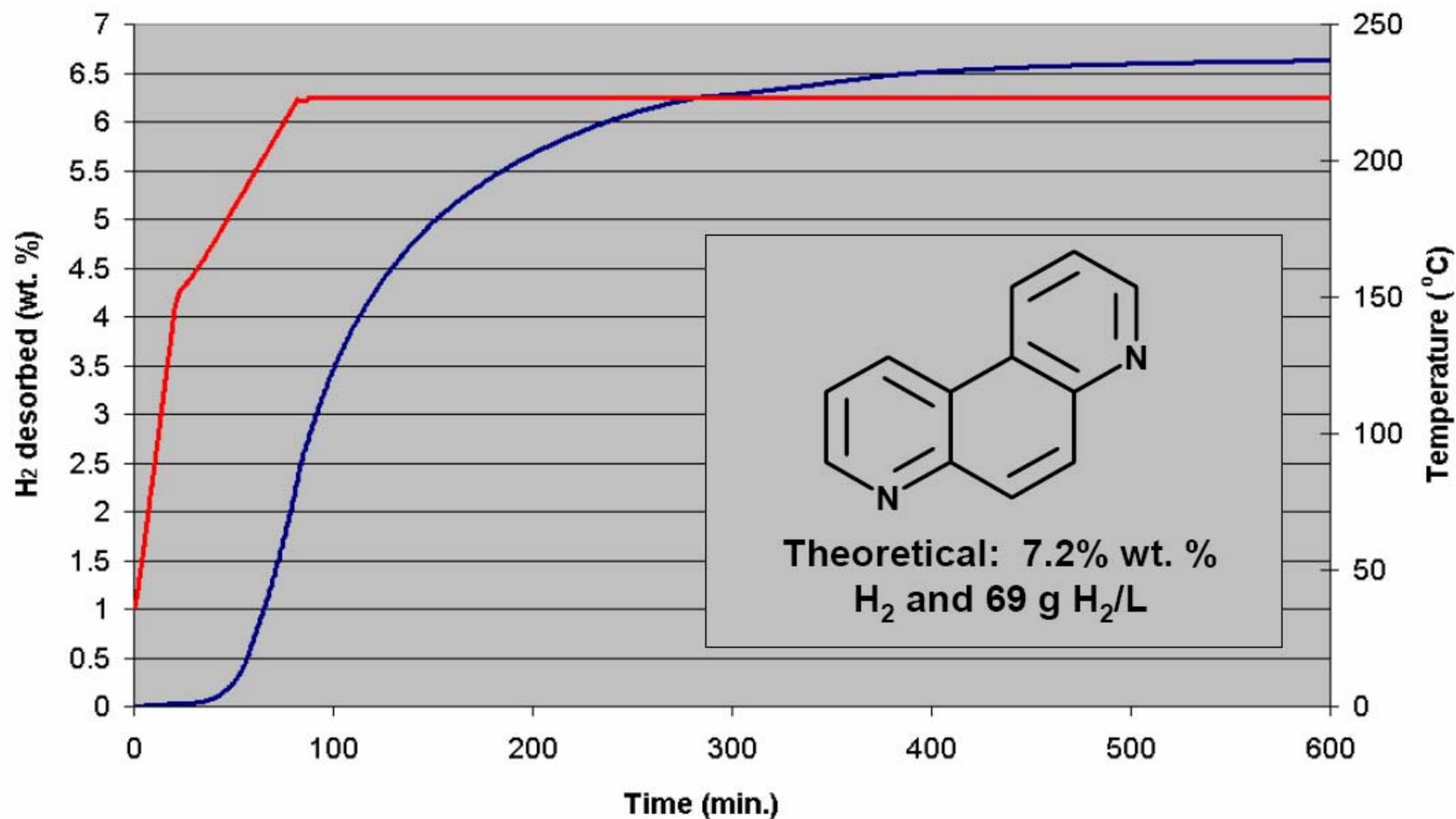
LOH = Liquid Organic Hydrides

Compuestos cíclicos de carbono saturados de hidrógeno.

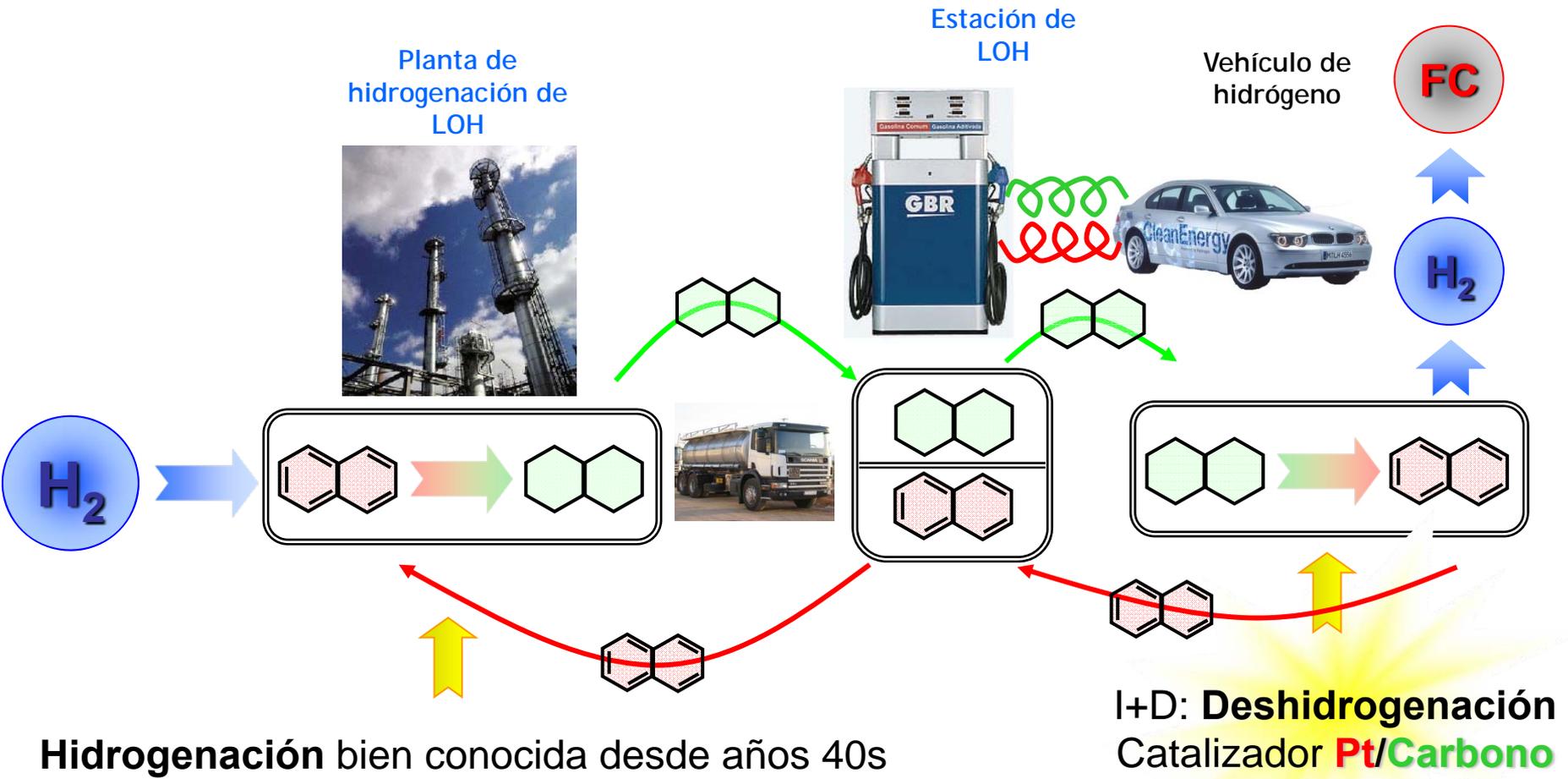


- No requieren transporte de agua como reactivo.
- Reacción reversible, endotérmica y catalítica.
- H₂ libre de CO y CO₂.

Compuestos Patentados por Air Products: Fenantroleno:



Concepto de infraestructura:



Hidrogenación bien conocida desde años 40s

I+D: Deshidrogenación
Catalizador Pt/Carbono

Introducción

- Vehículo Híbrido Enchufable

Dispositivos de Almacenamiento de Energía

- Baterías Ión-Lítio
- Supercondensadores

Dispositivos de Generación de Energía Eléctrica

- Pilas de Combustible PEM
- Almacenamiento de Hidrógeno
- Producción de Hidrógeno

FUENTES DE ENERGIA PRIMARIA

Energías Renovables

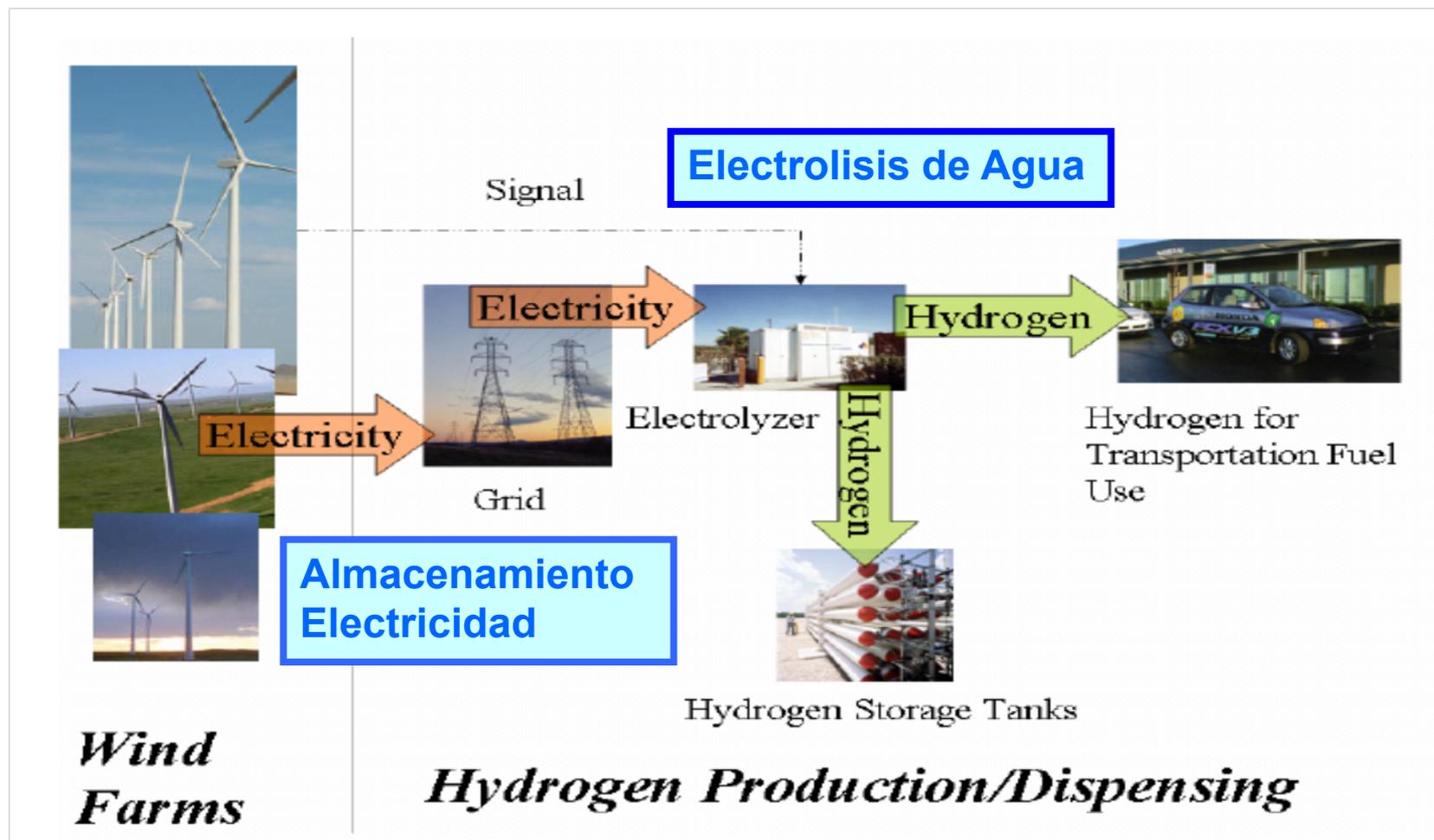
- Almacenamiento de Electricidad Renovable
- Electrolisis del Agua
- Fotolisis del Agua

Combustibles Fósiles

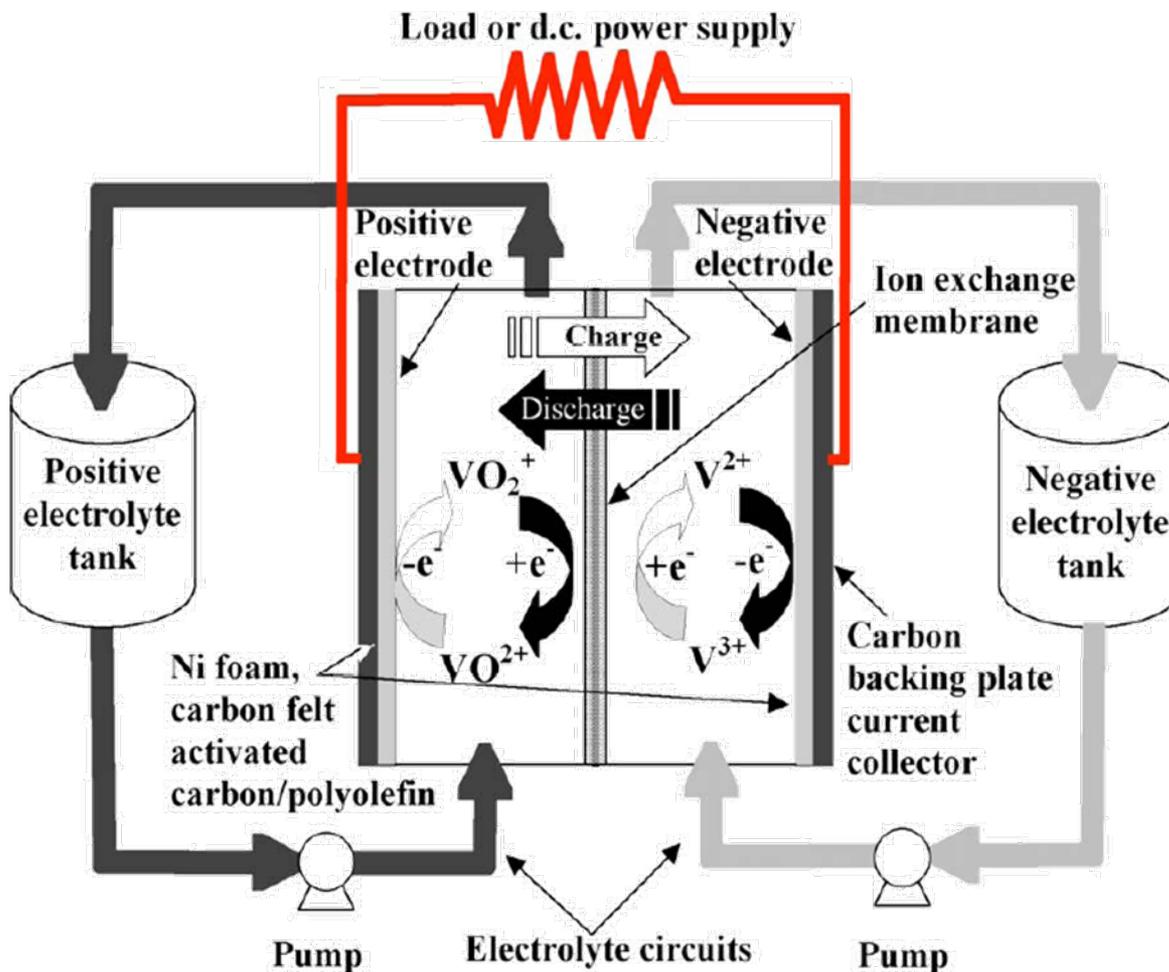
Reformado de Hidrocarburos

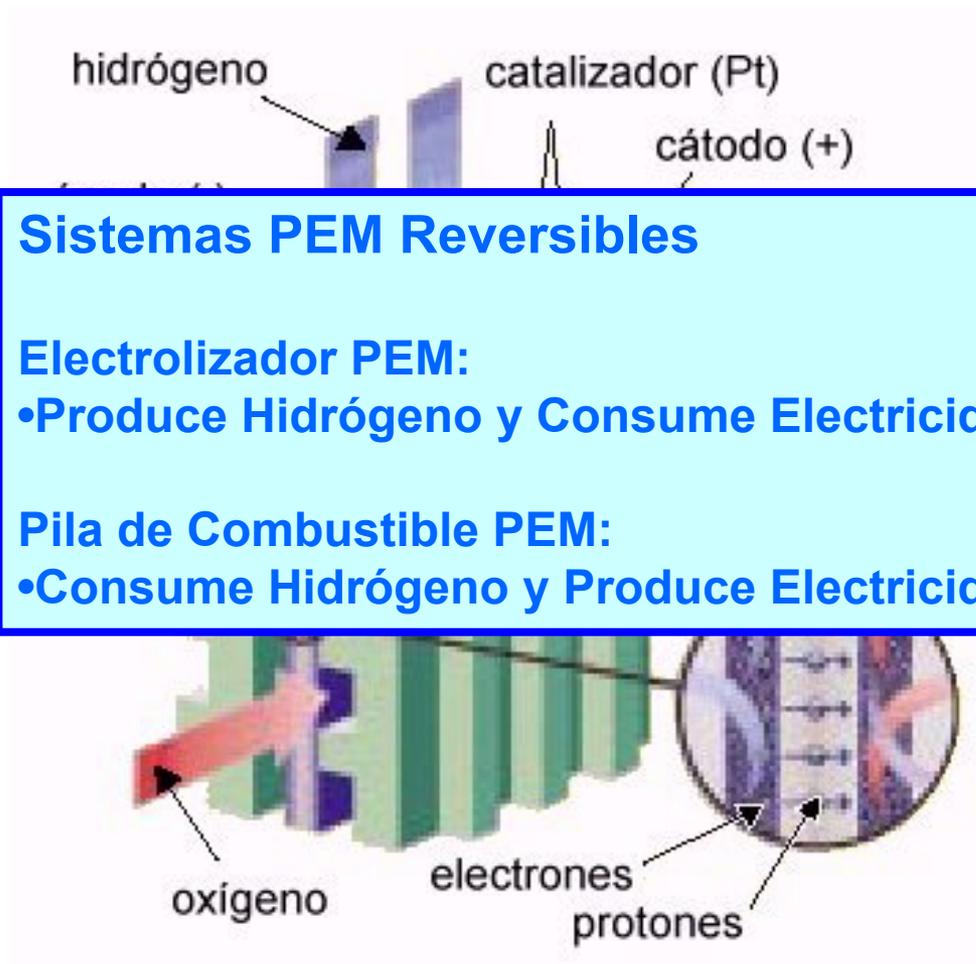
Chemical Looping

Descomposición Catalítica de Hidrocarburos

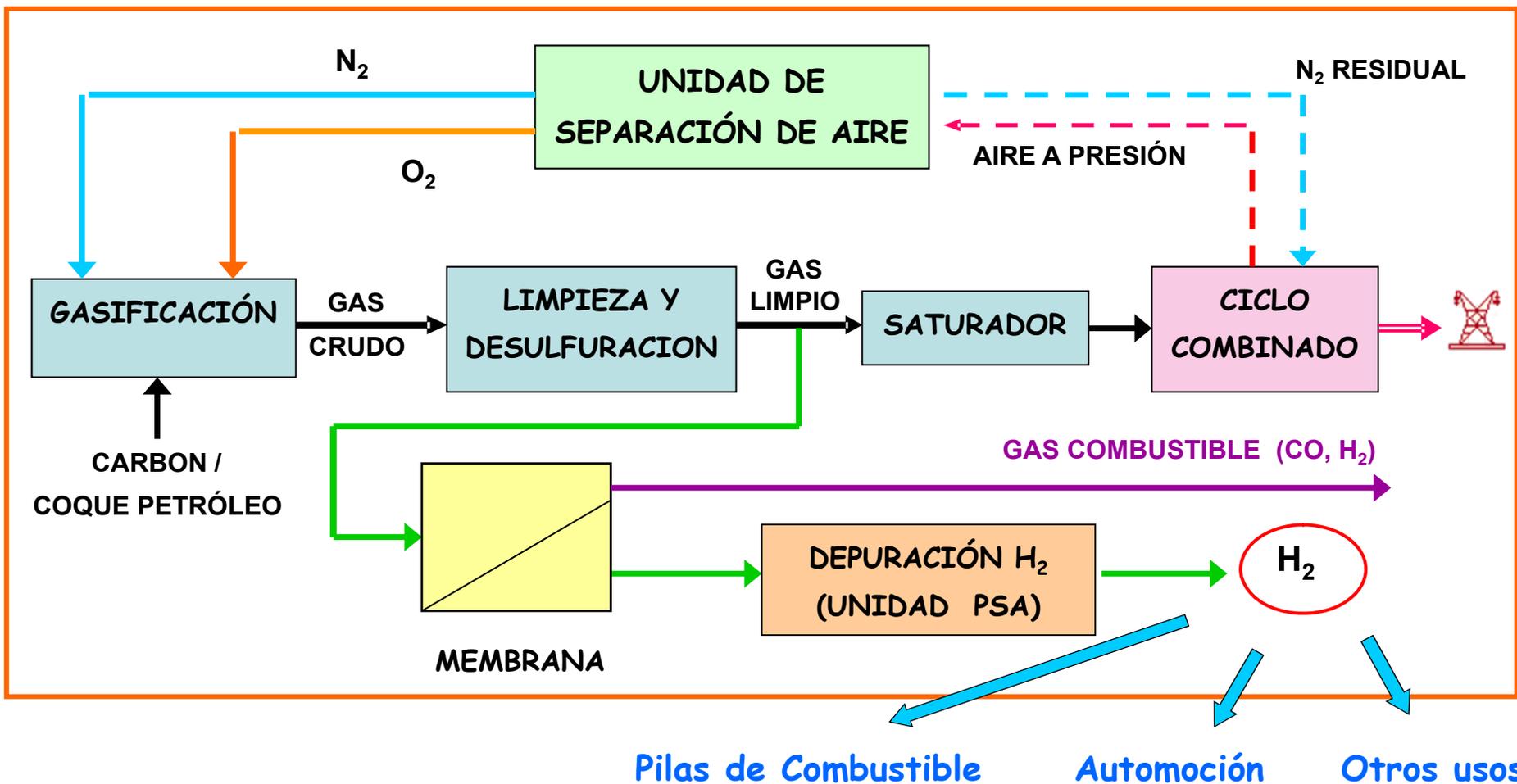


Almacenamiento de Electricidad en Pilas de Flujo Redox

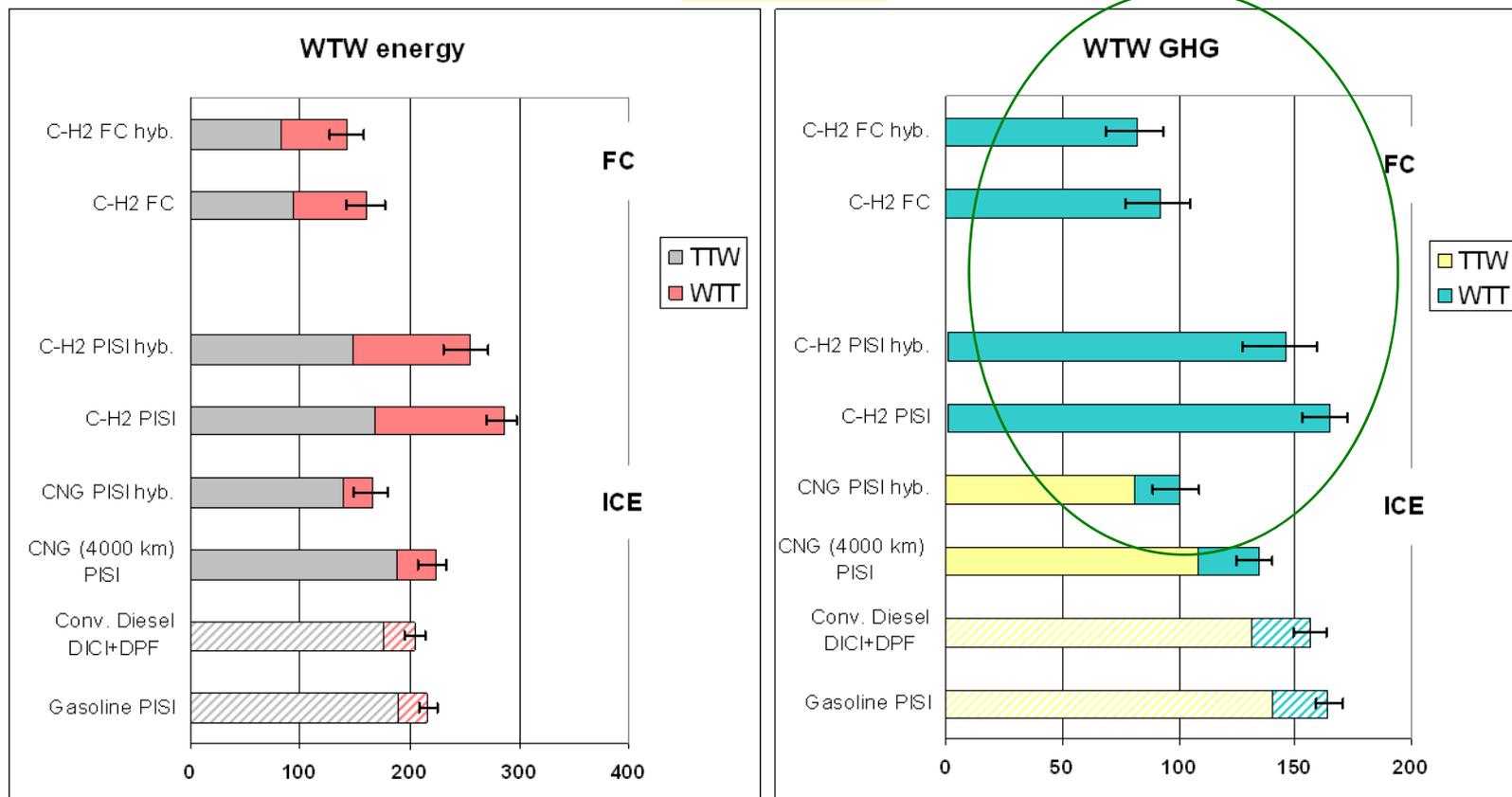




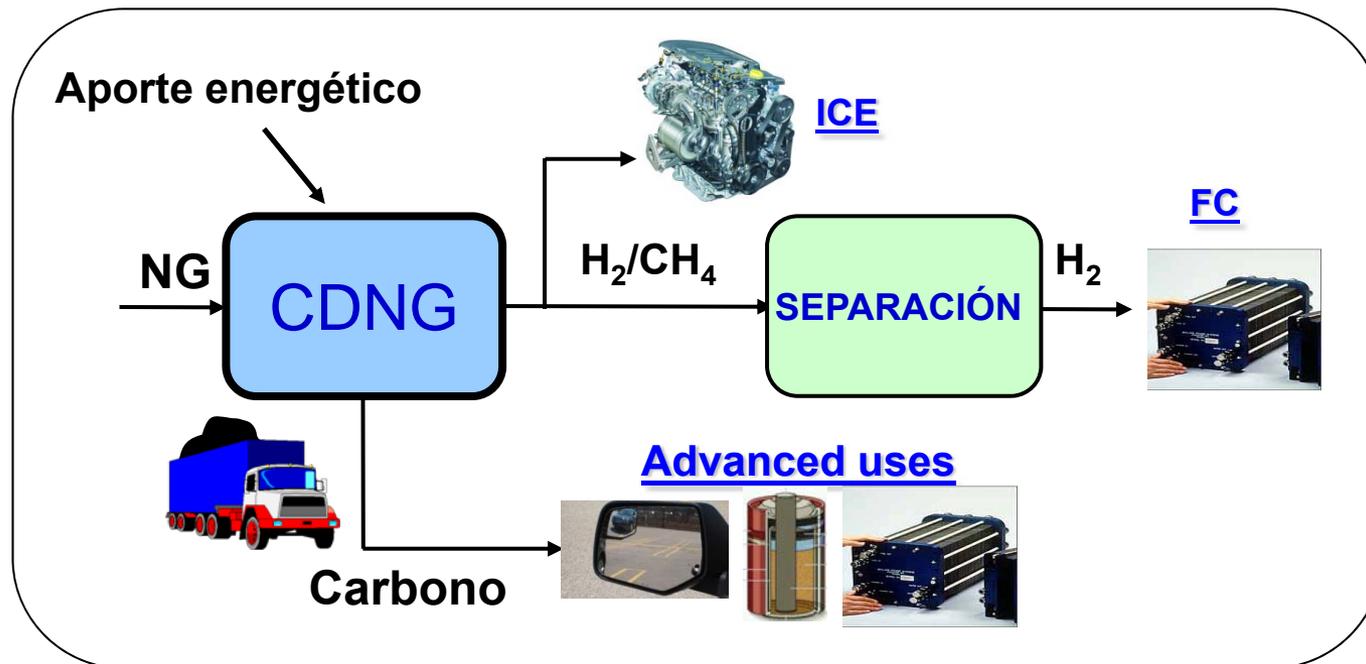
Reformado de Hidrocarburos



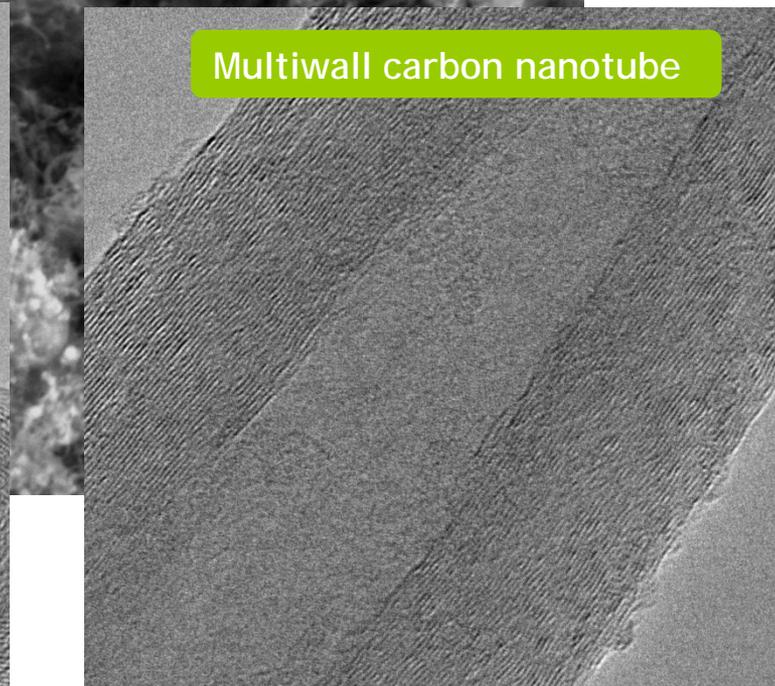
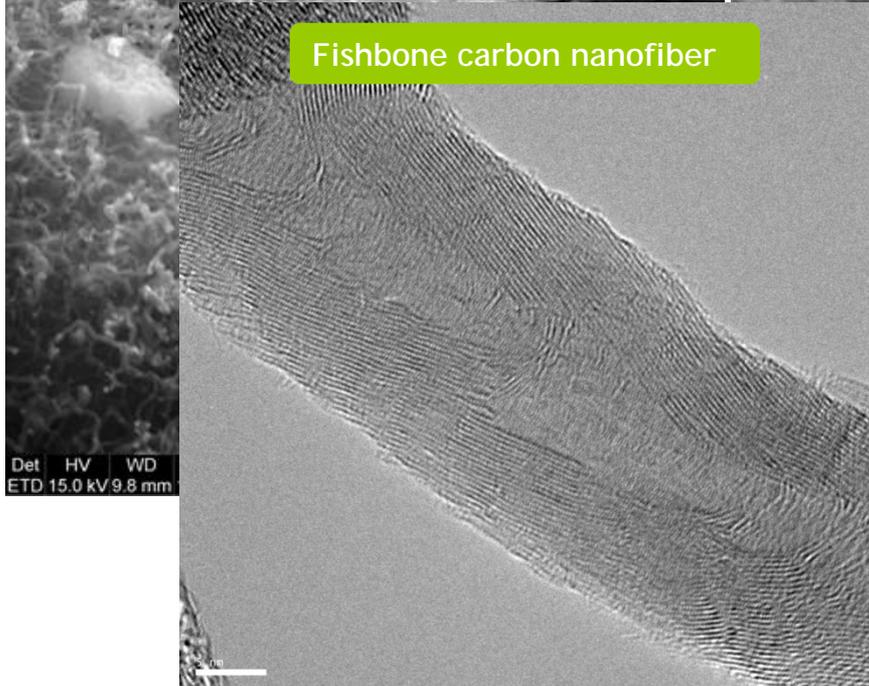
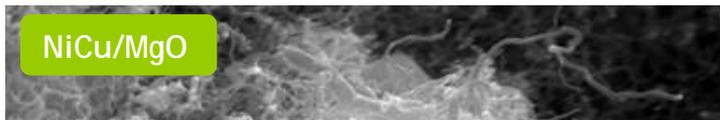
2010+ vehicles



If hydrogen is produced from NG, GHG emissions savings compared to direct use as CNG are only achieved with fuel cell vehicles



- Síntesis de catalizadores metálicos basados en níquel y hierro
- Caracterización de catalizadores
- Optimización de las condiciones del proceso



- ❑ Área superficial accesible
- ❑ Alta conductividad eléctrica
- ❑ Estructura mesoporosa
- ❑ Químicamente inertes

Aplicaciones en estudio en el ICB CSIC



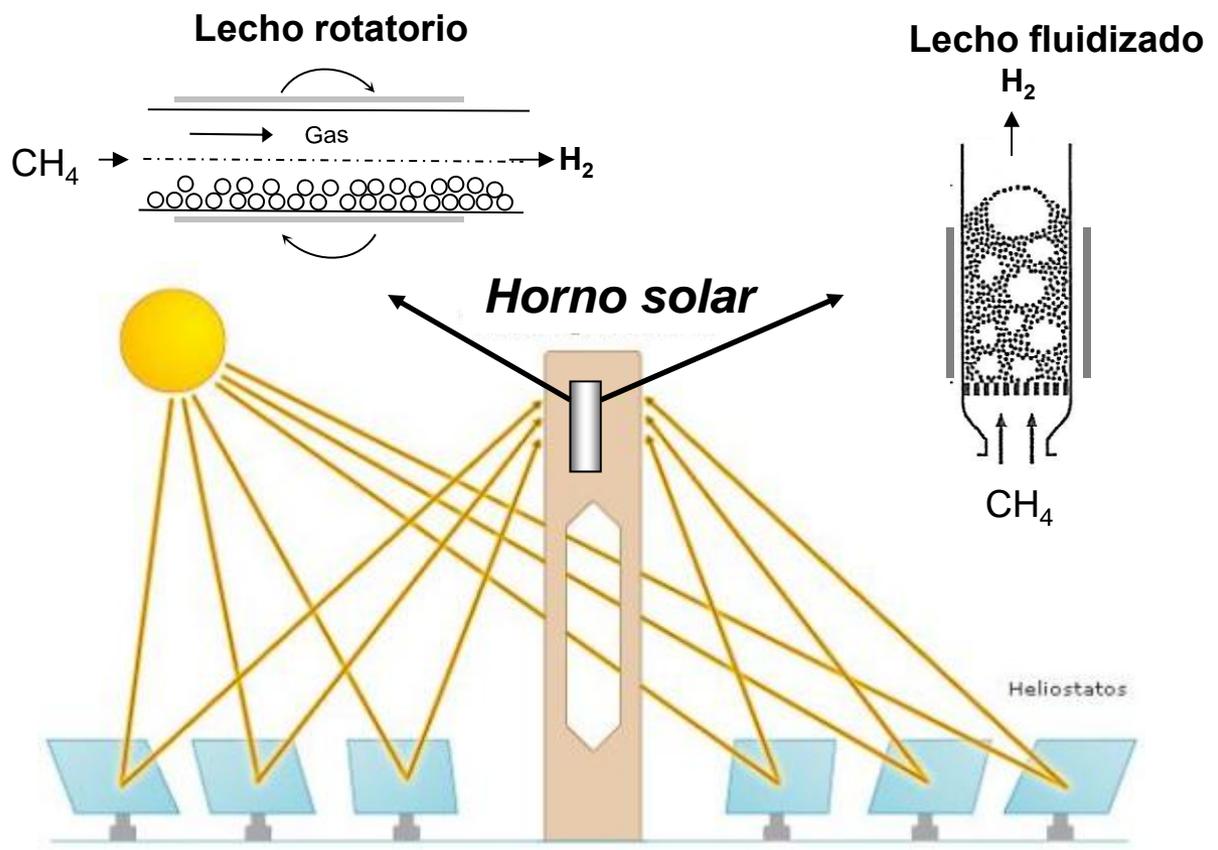
- Soporte de electrocatalizadores de Pt
- Refuerzo en materiales poliméricos
- precursor de grafitos para baterías de ión-litio (en colaboración con INCAR-CSIC)

PROYECTO DE COLABORACIÓN



Producción de hidrógeno y material nanoestructurado mediante Descomposición Catalítica de Metano por vía solar

T: 700-900°C



Proceso de producción de H₂ con cero emisiones de CO₂

GRUPO DE CONVERSION DE COMBUSTIBLES. ICB-CSIC

Maria Jesús Lázaro

Isabel Suelves

Elena Gálvez

Laura Calvillo

José Luis Pinilla

David Sebastián

Cinthia Alegre

Verónica Celorrio

Rubén Utrilla

Sonia Ascaso

Sara Pérez

Daniel Torres

(...Nos que somos como vos, pero juntos, mas que vos...)



Reunión **Girona 2010**
del Grupo Español del Carbón

OPORTUNIDADES DE INVESTIGACIÓN EN DISPOSITIVOS DE
ALMACENAMIENTO Y GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD PARA
EL VEHÍCULO HÍBRIDO ENCHUFABLE



Dr. Rafael Moliner
Instituto de Carboquímica (CSIC)
9-12 Mayo 2010