

Almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos

Karina Suárez Alcántara

Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM
Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701 Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta. C.P. 58190
Morelia, Michoacán. México
karina_suarez@iim.unam.mx

Resumen

Se presenta de forma breve la importancia del almacenamiento de hidrógeno. Se hace un resumen de los tipos de almacenamiento de hidrógeno, así como de las principales familias de materiales almacenadores de hidrógeno. También, se explica a las aleaciones de alta entropía como nuevos materiales de almacenamiento de hidrógeno, con capacidad de ajustar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en comparación con otro tipo de aleaciones.

Palabras clave:

Almacenamiento de hidrógeno, energía.

Introducción

En una serie de artículos de divulgación se ha establecido la importancia del hidrógeno como combustible sustentable [1, 2]. En esta ocasión se abordan los diferentes materiales de almacenamiento “sólido” de hidrógeno. La razón de esto es simple, al hidrógeno como combustible hay que producirlo y después almacenarlo, con la premisa de que:

Almacenar hidrógeno = Almacenar energía

El almacenamiento de hidrógeno es un proceso complejo, limitado por la química, cinética y termodinámica de los materiales, por eso, aquí se explica en español para un público no especializado.

El paso previo

El hidrógeno molecular (H_2) producido por cualquier método debe ser primero purificado. El tipo y modo de purificación es específico, de acuerdo al método de producción. Por ejemplo la producción de H_2 por electrólisis de agua deja rastros de humedad, mientras que la producción de H_2 por reformado catalítico deja rastros de metano (CH_4). Esos compuestos pueden oxidar, desactivar o envenenar* a los materiales almacenadores de hidrógeno, por lo que es de suma importancia eliminarlos. * El envenenamiento de materiales es el bloqueo de los sitios activos (el punto exacto) donde suceden las reacciones químicas.

El almacenamiento de hidrógeno

Existen tres modos de almacenamiento de hidrógeno: I) gas, II) líquido III) o (en materiales) en estado sólido. El almacenamiento de

hidrógeno en forma de gas es poco eficiente debido a que el hidrógeno es un gas poco denso que requiere una gran presión de compresión para aumentar su densidad hasta un valor aceptablemente alto. Sin embargo, esta forma de almacenamiento se considera como una tecnología madura y es usada de forma industrial. La presión de compresión del hidrógeno varía de acuerdo a la aplicación; por ejemplo, en los tanques usados en el laboratorio es de aproximadamente 100-150 atmósferas. Mientras que para los automóviles a hidrógeno con almacenamiento gaseoso se requieren presiones del orden de 700-800 atmósferas. Aunque ya existen automóviles a hidrógeno (<https://www.toyota.com/mirai/>, <https://www.bmwusa.com/ix5-hydrogen.html>) que usan este tipo de almacenamiento a bordo, el uso de altas presiones puede ser peligroso por las posibles fugas durante el uso cotidiano y en caso de colisiones.

En el almacenamiento líquido es necesario enfriar y comprimir al hidrógeno. El principal problema de este método de almacenamiento es que todo el tiempo se debe mantener frío (a 20 K o -253 °C). Esto requiere de mucha energía. Este tipo de almacenamiento es adecuado para grandes sistemas de almacenamiento, por ejemplo, para depósitos industriales o la NASA, pero no es adecuado para usuarios finales o a escala pequeña.

Una alternativa en el almacenamiento líquido es el almacenamiento en líquidos orgánicos. En este caso, los líquidos orgánicos con presencia de dobles enlaces pueden hidrogenarse para formar enlaces sencillos y almacenar hidrógeno. La posterior deshidrogenación lleva a la formación de los dobles enlaces iniciales y la liberación de hidrógeno. Sin embargo, esta aproxi-

mación de almacenamiento de hidrógeno tiene la desventaja de que se deben usar catalizadores adecuados, así como altas temperaturas para realizar dichos procesos. Este tipo de almacenamiento está en fase de investigación básica y la idea es interesante, pero requiere más investigación.

La tercera opción es el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido. Aquí, el término "sólido" se refiere al uso de materiales sólidos en los cuales el hidrógeno se adsorbe (se pega) en la superficie de un material (fisisorción) o bien como forma un compuesto por medio de nuevos enlaces químicos (quimisorción). Existen diversos materiales (Fig. 1), aunque a la fecha ninguno de estos representa una solución completa.

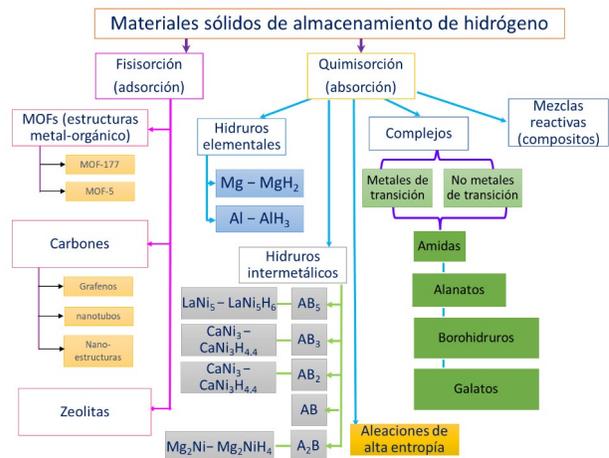


Figura 1. Diferentes tipos de materiales sólidos de almacenamiento de hidrógeno. En hidruros metálicos: A metales que forman fácilmente hidruros y B metales que no forman fácilmente hidruros

Los materiales de almacenamiento de hidrógeno deben cumplir con ciertos requisitos de capacidad de almacenamiento, reversibilidad**, ciclabilidad*** y costo. Sin embargo, ninguno de los materiales cumple con todos los requisitos, falta realizar más investigación básica y aplicada para desarrollar nuevos materiales u optimizar los ya existentes. Otro factor a considerar es la escala necesaria para el

almacenamiento de hidrógeno y la aplicación *per se*. Es decir, se debe responder a las preguntas básicas ¿Cuánto hidrógeno se necesita almacenar?, y ¿Cuáles son las condiciones de operación presión, temperatura, densidad, peso, etc.? Las condicionadas mencionadas están regidas por el tipo de aplicación. Una de las clasificaciones más generales del tipo de aplicaciones se refiere a aplicaciones estacionarias versus aplicaciones móviles. Las aplicaciones estacionarias están más enfocadas a aplicaciones industriales, donde se pueden tener menos restricciones con respecto a las condiciones de operación. El caso opuesto es el almacenamiento de hidrógeno para automóviles, donde las condiciones de operación y desempeño de los materiales son sumamente rigurosas. La agencia de energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) publica y actualiza los requisitos técnicos de materiales y sistemas de almacenamiento de hidrógeno para automóviles (Tabla 1). Entre los requisitos técnicos se incluyen tener una alta capacidad de almacenamiento mínima de 6.5 % peso****, ser reversibles en los procesos de captura/ liberación de hidrógeno; operar a temperaturas y presiones compatibles con la pila de combustible (de temperatura ambiente a aproximadamente 80 °C y entre 2-5 atmósferas para la liberación de hidrógeno); almacenar hidrógeno a presiones menores de 100 atmósferas.

** La reversibilidad se refiere a que los materiales sean capaces de almacenar y liberar hidrógeno en forma de ciclos, por la misma ruta pero inversa.

*** La ciclabilidad se refiere a que los materiales puedan realizar muchos ciclos (idealmente 1500 ciclos) sin degradarse.

**** De cada 100 gramos de material hidrogenado, se debe poder liberar 6.5 gramos de hidrógeno.

Tabla 1. Algunos requisitos de la DOE para el almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones móviles

Parámetro de almacenamiento	Unidades	2020	2025	Final
Capacidad gravimétrica usable o neta (incluye el material de almacenamiento, contenedor, accesorios y periféricos)	kWh/kg (kg H ₂ /kg sistema)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.2 (0.065)
Capacidad volumétrica usable o neta (incluye el material de almacenamiento, contenedor, accesorios y periféricos)	kWh/L (kg H ₂ /L sistema)	1.0 (0.030)	1.3 (0.040)	1.7 (0.050)
Costo neto	\$/kWh (\$/kg H ₂)	10 (333)	9 (300)	8 (266)
Temperatura de operación (ambiente)	°C	-40/60	-40/60	-40/60
Máxima temperatura de operación	°C	-40/85	-40/85	-40/85
Número de ciclos de operación	-	1500	1500	1500
Presión mínima de liberación	bar (abs)	5	5	5
Presión máxima de liberación	bar (abs)	12	12	12
Eficiencia	%	90	90	90
Eficiencia global	%	60	60	60
Flujo mínimo (para una pila de combustible de kW)	(g/s)/kW	0.02	0.02	0.02
Flujo promedio	(g/s)/kW	0.004	0.004	0.004
Tiempo de arranque de flujo (20 °C)	s	5	5	5
Tiempo de arranque de flujo (-20 °C)	s	15	15	15

Adsorción y Absorción de hidrógeno en materiales sólidos

La adsorción o fisisorción de hidrógeno molecular (H₂) en materiales sólidos se da a nivel superficial y normalmente ocurre mejor a bajas temperaturas y altas presiones (-196 °C, 100 bar). No implica la formación o rotura de enlaces hidrógeno-hidrógeno (H-H). En cambio la absorción o quimisorción de hidrógeno se da a nivel estructural de los materiales, es decir existe la formación y rotura de enlaces durante la hidruración y la deshidruración. Los materiales de absorción operan a altas temperaturas y presiones moderadas a altas (150-400 °C, 10-50 bar).

Los procesos de hidruración y deshidruración son complicados y dependen del material almacenador en particular. Los procesos más sencillos ocurren en los hidruros metálicos, frecuentemente, su racionalización o entendimiento se extrapola a materiales más complicados. El proceso de hidruración (a una temperatura dada) inicia en un metal con la adsorción de hidrógeno molecular (H₂) en la superficie de dicho metal, la cantidad de hidrógeno almacenado es sumamente baja. Si el sitio de adsorción contiene

un catalizador, un defecto cristalino u otra situación energética y geoméricamente favorable, el hidrógeno molecular (H_2) se disocia para tener átomos de hidrógeno (H). Los átomos de hidrógeno difunden (se mueven) a través del metal. En este punto existe una solución de átomos de H en el metal. Si la cantidad de H en solución con el metal aumenta progresivamente por efecto de aumentar la presión de hidrógeno se alcanzara una situación donde los átomos de H formen enlaces con el metal, se forma (nuclea) el hidruro del metal (MH_x , x: número de oxidación). A partir de este punto, la cantidad de hidrógeno almacenado crece notablemente: se tiene la fase de crecimiento de la fase hidruro a una presión y temperatura dadas. Si la presión de hidrógeno sigue aumentando, se produce una solución de H en la fase hidruro. La cantidad de hidrógeno disuelto en la fase hidruro es mínima. El proceso de deshidruración se entiende como el inverso de la hidruración.

Materiales de absorción de hidrógeno

Los materiales de almacenamiento de hidrógeno por absorción son variados, en general se pueden clasificar en hidruros elementales, hidruros intermetálicos, complejos, aleaciones de alta entropía y compositos.

Muchos de los elementos de la tabla periódica forman compuestos con el hidrógeno, formando así los llamados **hidruros elementales**. Algunos de ellos son metálicos (conservan algunas características metálicas), iónicos, y algunos otros son moleculares covalentes (principalmente aquellos del bloque *p* de la tabla periódica). La estabilidad de cada compuesto formado puede variar. En este tipo de hidruros, destaca el MgH_2 como posible material almacenador de hi-

drógeno. El MgH_2 tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno del 7.6 % peso. Aunque la presión y temperatura necesaria para la hidruración de Mg para formar MgH_2 de forma directa no es muy alta (10-25 atmósferas), la desventaja principal del MgH_2 es la alta temperatura de deshidruración: 300-350 °C. Esta temperatura es incompatible con las aplicaciones de automóviles a hidrógeno a pilas de combustible. Sin embargo, otras aplicaciones industriales o de almacenamiento de calor pueden beneficiarse del uso de Mg como material almacenador de hidrógeno.

Los hidruros intermetálicos son formados a partir de aleaciones de elementos que fácilmente forman hidruros y de los que no. Los metales que forman fácilmente hidruros (llamémosles A) generan materiales estables que necesitan mucha energía (generalmente térmica) para liberar el hidrógeno. Los metales que no forman fácilmente hidruros (llamémosles B) generan (en su caso) materiales inestables o metaestables que se descomponen fácilmente a baja temperatura o con bajas energías de activación. En principio, una combinación adecuada de elementos podría modificar las condiciones de hidruración/deshidruración del material típico MgH_2 . Algunos materiales intermetálicos de interés son el $LaNi_5/LaNi_5H_6$ y el Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 .

Las aleaciones de alta entropía están conformadas por 5 o más elementos en relaciones estequiométricas equimolares (o cercanas a la equimolar). En las aleaciones de alta entropía (AAE o HEAs por sus siglas en inglés), no hay una diferencia clara entre el soluto y el solvente. Las AAEs, en contraposición con las aleaciones convencionales, forman una sola fase cristalina con todos los componentes.

En principio, cualquier metal de la tabla periódica puede formar parte de una AAE. Sin embargo, la selección indiscriminada de elementos no es recomendable ni factible. Para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno, se recurre a la combinación de elementos que no forman hidruros y elementos que sí forman hidruros para lograr un balance.

Por otro lado, las posibles combinaciones de AAEs son casi infinitas. Aquí se presenta un análisis matemático (combinaciones y permutaciones):

- Si se seleccionan al azar 5 elementos químicos de 100 elementos de la tabla periódica (exceptuando al H), se tienen 75 287 520 posibles combinaciones de AAEs.
- Si se restringe la selección a 5 elementos químicos de 32 elementos que experimentalmente han formado parte de materiales de almacenamiento de hidrógeno, se tienen 201 376 posibilidades.
- Si se fija un metal (por ejemplo V o Mg) y se restringe la selección de los 4 elementos químicos (E1, E2, E3 y E4) restantes de entre 13 elementos químicos que frecuentemente han formado parte de materiales almacenamiento de hidrógeno, han funcionado como catalizadores, o bien se han propuesto con base en cálculos teóricos (Ni, Co, Fe, Cr, Sc, Ti, Mn, Ga, Y, Al, Zn, Nb, Zr), se tienen 715 posibles tipos de aleaciones para el V y otras 715 para el Mg. El V es conocido por su facilidad de formar hidruros a baja temperatura, sin embargo, esto lo hace lentamente (días), es dependiente de las condiciones de procesamiento del metal y de la formación de aleaciones. El Mg es un material típico de almacenamiento de hidrógeno. Si se aumenta el número de elementos químicos a seleccionar, se au-

menta el número de posibles aleaciones.

- Adicionalmente, cada una de esas 715 posibles AAEs de V y de Mg tiene un número muy grande combinaciones estequiométricas posibles, $V_vE1_wE2_xE3_yE4_z$ o $Mg_vE1_wE2_xE3_yE4_z$. Para determinar las posibles combinaciones estequiométricas se debe recurrir a programas de cómputo especializados. Por ejemplo, si los números v, w, x, y & z varían de 0 a 1, con un paso de 0.1 en la variación de los números estequiométricos, se tienen 161 051 combinaciones. Con un paso menor, por ejemplo 0.01, el número de posibles AAEs se incrementa exponencialmente. Para disminuir el tiempo de cálculo se restringen los valores estequiométricos de acuerdo a la experiencia o información ya reportada.

El gran volumen de datos de posibles aleaciones de alta entropía se debe analizar de acuerdo a diferentes factores e indicadores sobre la formación de la aleación, en una primera instancia, y después sobre el almacenamiento de hidrógeno per se. Es decir que la aleación calculada se puede en efecto formar, pero puede o no almacenar hidrógeno. Las AAEs son interesantes porque pueden ser materiales producidos por diseño, y se podría modular la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y las condiciones de operación. Dentro de las AAEs de reciente estudio, destacan materiales que pueden almacenar hidrógeno sin necesidad de activación y que operan a baja temperatura (incluso a temperatura ambiente). Sin embargo, en la mayoría de los casos la capacidad de hidrógeno reportada está en el rango de 1-4 % peso.

Los hidruros complejos son una familia muy importante de materiales almacenadores

de hidrógeno: los materiales más interesantes incluyen a los alanos $M(\text{AlH}_4)_x$ ó $M(\text{AlH}_6)_y$, borohidruros $M(\text{BH}_4)_x$, o aminas $R-(\text{NH}_2)_x$. Se les dio su nombre gracias a que combinan diferentes tipos de enlaces (iónicos y covalentes) en un mismo material. Tienen en común la formación de iones complejos de Al, B o N con H que pueden formar tetraedros, octaedros, u otras estructuras que pueden compartir los átomos de las esquinas de los octaedros, por lo que con anterioridad a la popularización de la difracción de rayos X, su estequiometría no era directamente ligada a la estructura. Los hidruros complejos pueden ser de un solo metal o de varios metales (2 o hasta 3). Los hidruros complejos, en general, tienen altas capacidades de almacenamiento, por ejemplo el LiBH_4 tiene un contenido de hidrógeno del 18.51 % peso. Sin embargo, la reversibilidad de los hidruros complejos está muy limitada, ya que se necesitan grandes presiones y temperaturas para lograr la rehidrogenación en estado sólido. En la práctica, solo el NaAlH_4 ha demostrado reversibilidad con el uso de catalizadores de Ti adecuados. Aun así, se requieren presiones del orden del 100 bar para lograr la rehidrogenación.

Mezclas, compósitos y confinamiento

Dado que ningún material de almacenamiento de hidrógeno cumple por sí solo con los requerimientos del DOE (Tabla 1), recientemente se han empleado la formación de mezclas reactivas, compósitos y el confinamiento. En las mezclas reactivas, dos materiales de almacenamiento de hidrógeno reaccionan entre sí durante las reacciones de hidruración/deshidruración. Las mezclas reactivas tienen características cinéticas y termodinámicas diferentes a los materiales originales. En los compósitos, se usa un material,

que puede ser per se un material de almacenamiento de hidrógeno o no, como soporte para un material de quimisorción de almacenamiento. En este caso, las propiedades cinéticas son modificadas. Un ejemplo típico es el uso de carbones como parte del compósito. En relación cercana con los compósitos está el confinamiento. Aquí, el material de soporte debe contener poros micro o nanométricos donde el material de quimisorción queda confinado. En teoría, la disminución del tamaño de poro hasta el reino nano, es decir de tamaño de la partícula confinada, puede llevar a modificar la cinética y la termodinámica de la hidruración/deshidruración.

Conclusiones

Se presentaron distintas alternativas de almacenamiento de hidrógeno. Se presentaron en forma general las tres formas de almacenamiento de hidrógeno, haciendo hincapié en los materiales sólidos de almacenamiento de hidrógeno. Entre estos últimos se destacaron a las aleaciones de alta entropía. Sin embargo, a pesar de todas las posibilidades de materiales de almacenamiento de hidrógeno, ningún material cumple con los requisitos de la DOE. Se debe realizar más investigación básica y aplicada de los materiales y sistemas de almacenamiento de hidrógeno. El presente manuscrito ayuda a la divulgación y difusión de la importancia del almacenamiento de hidrógeno y de los diferentes tipos de materiales almacenadores.

Referencias

- [1] K. Suárez-Alcántara. Un poco de todo sobre el hidrógeno. Ciencia, revista de la academia mexicana de ciencias 70 (2019) 72-80.
- [2] K. Suárez-Alcántara. Celdas de Combustible a hidrógeno. Revista Materiales Avanzados, Número 32, (2020) 56-61.