

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Revisión Actualizada de los Materiales Usados en la Movilidad y Conservación del Hidrógeno

Daniel Esteban Vega López

María Camila Villamizar Fontecha

Monografía para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Darío Yesid Peña Ballesteros

Ph. D en corrosión

Codirector

Ing. Jaime Gonzalo Fonseca Gonzales

Escalar Ingeniería SAS

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales

Programa Académico

Bucaramanga

2023

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Dedicatoria

A Dios, por llenar nuestras vidas de bendiciones, salud, sabiduría y entendimiento, porque gracias a su infinita bondad hemos culminado con el desarrollo de este trabajo de grado y nuestro camino académico.

A la Universidad Industrial de Santander, que nos abrió sus puertas, nos exigió tanto, pero al mismo tiempo nos brindó la oportunidad de ingresar al maravilloso mundo académico y nos permitió enriquecer nuestra vida personal y profesional.

A Darío Yesid Peña Ballesteros, Ph.D en corrosión, director de nuestro proyecto de grado, por su invaluable apoyo y por enriquecer nuestras vidas con cada una de sus experiencias incentivando en nosotros la búsqueda del éxito.

Al ingeniero Jaime Gonzalo Fonseca Gonzales y a la empresa Escalar Ingeniería SAS, infinitas gracias por su apoyo y cooperación.

Gracias a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra al desarrollo de este proyecto.

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Agradecimientos

A Dios por permitirnos escalar este peldaño y con ello alcanzar este triunfo, gracias por estar siempre presente en nuestras vidas.

A nuestros padres: María del Pilar Fontecha; y, Maickol Vega y Sandra López por ser los guías de nuestro camino al éxito durante estos años, por su apoyo incondicional de principio a fin, ayudándonos a cumplir uno de todos nuestros sueños.

A nuestras familias por sus oraciones, tiempo, consejos y palabras de aliento en los momentos de flaqueza, por su inmenso amor, cariño y respaldo, porque siempre estuvieron brindándonos apoyo para poder lograr este sueño.

A Catalina Ariza, Omar Andrés Vélez, Bayron Jahir Rojas, Jorge Vargas, Jaime Julián Argüello por escucharnos, comprendernos, aconsejarnos, motivarnos y por su apoyo infinito en los momentos más difíciles.

A María Camila Villamizar, mi compañera de trabajo por su amistad, esfuerzo y dedicación para lograr tan esperada victoria.

A Daniel Esteban Vega, por elegirme a mí como su compañera para realizar este proyecto, por creer en mí y nunca dudar de mis capacidades y conocimientos, también por su paciencia y por brindarme lo más valioso e importante para mí, su amistad incondicional.

A nuestros compañeros, gracias por las horas compartidas, los trabajos que realizamos juntos y las historias que vivimos a lo largo de la carrera.

Tabla de Contenido

Introducción	9
1. Objetivos	10
1.1 Objetivo General	10
1.2 Objetivos Específicos.....	10
2. Resultados	11
2.1 Aleaciones intermetálicas.....	11
2.2 Efectos de los materiales a base de carbono sobre los hidruros metálicos.	12
2.2.1 Nanotubos de carbón.....	15
2.3 Propiedades de los materiales y requisitos de aplicación.....	19
2.3.1 Aplicaciones estacionarias	22
2.3.2 Producción, activación, manipulación y mejoras de propiedad	23
2.4 Materiales para el transporte de hidrógeno	28
2.4.1 AISI 316/316L	29
2.4.2 AISI 304/304L	30
2.5 Mejora en la prevención de la fragilización por hidrógeno.	31
3. Conclusiones	35
Referencias Bibliográficas	36

Lista de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las aleaciones intermetálicas.....	11
Tabla 2. Efecto del grafeno sobre las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de los hidruros metálicos.....	14
Tabla 3. Efectos de los CNT sobre las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de los hidruros metálicos.....	16
Tabla 4. Capacidades de almacenamiento y densidades energéticas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno y materiales de hidruro metálico.....	20
Tabla 5. Ventajas y desventajas de los materiales de hidruro metálico discutidos.....	28
Tabla 6. Composición química Acero AISI 316/316L	30
Tabla 7. Composición química Acero AISI 304/304L	30

Tabla de figuras

Figura 1. (a) Alótopos de Carbono, y (b) correlacion de la afinidad electrónica del sustrato de carbono y la energía de eliminación de hidrógeno.	13
Tabla 2. Efecto del grafeno sobre las propiedades de almacenamiento de hidrogeno de los hidruros metálicos.....	14
Figura 3. Diversas formas de nanotubos de carbono para el almacenamiento de hidrogeno.	15
Figura 4. (a) PCI ideal a diferentes temperaturas con el correspondiente b) diagrama de van't Hoff y c) PCI real con histéresis y pendiente de meseta.....	21
Figura 5. Densidades de energía volumétrica y gravimétrica de los sistemas de almacenamiento: CGH2 (Trattner et al.), LH2 (Trattner et al.) hidruros metálicos (se consideraron penalizaciones de 50 % de aumento de peso y 100 % de aumento de volumen a los valores presentados en la Tabla (el número de esta tabla es el de la primera tabla del word) para el escalado del material al sistema)	23
Figura 6. Curvas cinéticas de compuestos az31 con diferentes materiales de carbono, (a) absorción de hidrógeno, (b) desorción de hidrógeno (Huang et al., 2020).....	26

Resumen

Título: Revisión actualizada de los materiales usados en la movilidad y conservación del hidrogeno*

Autores: Daniel Esteban Vega López, María Camila Villamizar Fontecha **

Palabras Clave: Conservación, movilidad, hidrogeno

Descripción:

En la actualidad, el hidrógeno es uno de los combustibles sintéticos más importantes debido a sus propiedades físicas y químicas, pues es renovable, abundante y no contaminante, convirtiéndolo en un combustible limpio e ideal. De hecho, el hidrógeno es puro porque el producto de su combustión con oxígeno es sólo vapor de agua. De igual forma, es abundante y renovable porque, utilizando una fuente de energía primaria, es posible separar la descomposición del agua mediante electrólisis. Por lo que en un futuro el hidrogeno como vector energético dará paso al desarrollo de una gran variedad de tecnologías, diversificando las fuentes de energía y llegando a un punto en el que este pueda producirse de manera económica y medioambientalmente aceptable reemplazando al petróleo y sus derivados en el transporte, ofreciendo una reducción significativa de las emisiones.

Ahora bien, cuando pensamos en el hidrógeno como combustible, nos imaginamos las máquinas, los hogares, las fábricas y los vehículos que lo utilizan. Por lo tanto, es necesario pensar dónde conservarlo y que contenedores serían adecuados para la movilidad y para trasladar los tanques de combustible en los vehículos. Por lo que, el tipo de transporte se elegirá dependiendo el tipo de material de almacenamiento, ya sea por carretera, en barco o ferrocarril.

* Monografía

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Programa académico. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Doctor en corrosión. Codirector: Jaime Gonzalo Fonseca Gonzales.

Abstract

Title: Updated review of materials used in the mobility and conservation of hydrogen *

Author(s): Daniel Esteban Vega López, María Camila Villamizar Fontecha**

Key words: Conservation, mobility, hydrogen

Description:

Currently, hydrogen is one of the most important synthetic fuels due to its physical and chemical properties, since it is renewable, abundant and non-polluting, making it a clean and ideal fuel. In fact, hydrogen is pure because the product of its combustion with oxygen is only water vapor. Similarly, it is abundant and renewable because, using a primary energy source, it is possible to separate the decomposition of water by electrolysis. So in the future, hydrogen used as a primary source of energy will give way to the development of a wide variety of technologies, diversifying energy sources and reaching a point where it can be produced in an economically and environmentally acceptable way, replacing oil and its derivatives in transportation, offering a significant reduction in emissions.

Now, when we think of hydrogen as a fuel, we imagine the machines, the homes, the factories and the vehicles that use it. Therefore, it is necessary to think about where to store it and which containers would be suitable for transport and to move fuel tanks in vehicles. So, the type of transport will be chosen depending on the type of storage material, whether by road, by boat or rail.

* Monograph

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Programa académico. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Doctor en corrosión. Codirector: Jaime Gonzalo Fonseca Gonzales.

Introducción

El hidrógeno en un futuro será una fuente líder de energía, pero como está en proceso es necesario abordar algunas cuestiones importantes antes de considerarlo para sus diferentes funciones. Tras la producción de hidrógeno, su movilidad y conservación se convierten en un problema. Para 2025, un sistema de almacenamiento de hidrógeno debe (i) almacenar un 5.5% de capacidad gravimétrica, (ii) 40 g de hidrógeno por litro de material, (iii) tener un tiempo de carga o descarga de 3 a 5 minutos, (iv) tener una vida útil mínima de 1500 ciclos operativos, y (v) operar en un rango de temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Hasta hoy, el hidrógeno se almacena a temperaturas criogénicas o a presiones elevadas, lo que lo hace desfavorable para una amplia gama de aplicaciones (Chilev & Lamari, 2016). Por lo tanto, los materiales deben tener mayor capacidad de almacenamiento gravimétrico, ser capaces de cargarse y descargarse en condiciones ambientales y su rentabilidad.

Respecto a la literatura, se estudiaron los materiales para la conservación y movilidad de hidrógeno. Hay materiales que almacenan de manera física (adsorción) y químicamente (absorción). Se revisó que los materiales que almacenan hidrógeno en forma sólida deben presentar buena cinética, reversibilidad, asequibilidad y alta capacidad de almacenamiento en condiciones ambientales.

Los materiales absorbentes más utilizados son los carbonosos, las estructuras organometálicas (MOF), las zeolitas; aunque la principal desventaja de estos materiales es el bajo almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente. Por otro lado, están los hidruros metálicos que son los más prometedores entre los diferentes materiales de absorción debido a sus mayores densidades de almacenamiento volumétrico.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Realizar un análisis de la literatura actual sobre los materiales utilizados en el conservación y movilidad de hidrógeno.

1.2 Objetivos Específicos

Identificar los principales materiales utilizados en el almacenamiento de hidrogeno con énfasis en las tendencias modernas que guían a mejoras en los métodos ya utilizados.

Analizar el uso de materiales que ayuden a mejorar el transporte de hidrogeno con preferencias de materiales ya utilizados que conduzcan a encontrar nuevos métodos.

2. Resultados

2.1 Aleaciones intermetálicas

Las aleaciones intermetálicas son los materiales más prometedores que han llamado la atención como sistemas para la conservación del hidrógeno en estado sólido, estos son usados para aplicaciones de pilas de combustible a bordo (Desai et al., 2023)(Mitrokhin et al., 2013). La capacidad de almacenamiento de hidrógeno de estas aleaciones varía entre 1 y 3% en peso.

Generalmente se definen como A_xB_y , como se muestra en tabla 1.

Tabla 1

Ventajas y desventajas de las aleaciones intermetálicas.

Aleación	Ventajas	Desventajas
AB_3	<ul style="list-style-type: none"> Mejores capacidades de almacenamiento de hidrógeno, estabilidad y resistencia contra impurezas. Sintonización 	<ul style="list-style-type: none"> Baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno gravimétrico
AB_2	<ul style="list-style-type: none"> Compuestos intermetálicos muy simples. Metales no magnéticos 	<ul style="list-style-type: none"> Caro porque son metales de tierras raras.
A_2B_{-}	<ul style="list-style-type: none"> Propiedades deseables de almacenamiento de hidrógeno, estructurales y magnéticas. 	<ul style="list-style-type: none"> Requiere alta presión y temperatura. Estabilidad cíclica
AB	<ul style="list-style-type: none"> Masa molar ligera y alta capacidad de peso. Buena reversibilidad 	<ul style="list-style-type: none"> Capacidad de almacenamiento de hidrógeno relativamente baja Alta presión de equilibrio
AB_3	<ul style="list-style-type: none"> Buenas aplicaciones electroquímicas. 	<ul style="list-style-type: none"> Baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno Menor estabilidad

Nota. La tabla muestra las ventajas y desventajas de diferentes aleaciones intermetálicas. Fuente: (Desai et al. 2023)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

(Yahya et al., 2018) estudiaron el efecto catalítico sobre el MgH_2 dopando hasta un 20% en peso de K_2NbF_7 mediante molienda de bolas. En el cual, lograron una liberación de 4,7% en peso de hidrógeno a una temperatura de desorción de 150 °C en 43 s con 5% en peso de K_2NbF_7 . La energía de activación para el mismo material compuesto fue de 96,3 kJ/mol.

Sulaimán et al. estudiaron la cinética de MgH_2 dopando 10% en peso de Na_3FeF_6 y concluyó que la temperatura de desorción disminuye a 255 °C. En este mismo estudio, también concluyó la liberación de 3,8% en peso de hidrógeno en 10 min y la absorción de 3,6% en peso de hidrógeno en 2 min.

2.2 Efectos de los materiales a base de carbono sobre los hidruros metálicos.

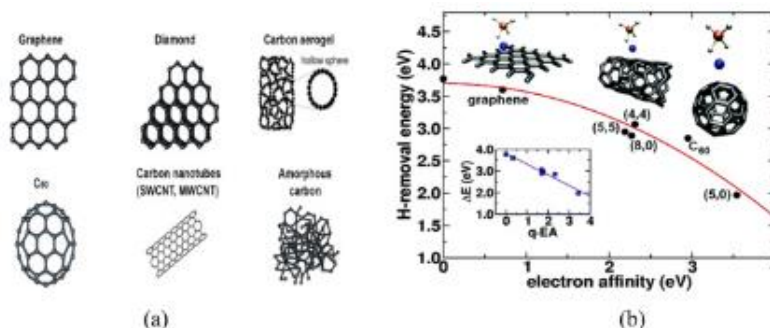
Los materiales a base de carbono se han mostrado favorables ya que estos cuentan con buenas propiedades de aleación para su uso en hidruros metálicos y nanotubos de carbono. También se encuentran otros materiales asociados al carbono que son muy importantes para el almacenamiento de hidrógeno porque ayudan a aumentar el disipador y la disipación de calor.

Los carbones activados o alótropos, como el grafeno, los CNT y las nanofibras de carbono, pueden almacenar hidrógeno como se muestra en la Fig. 1 (a). (Wang & Brinkerhoff, 2021)(Qu et al.) (Ruse et al., 2018)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Figura 1.

(a) Alótipos de Carbono, y (b) correlación de la afinidad electrónica del sustrato de carbono y la energía de eliminación de hidrógeno



Nota. Diferentes materiales a base carbón prometedores para el almacenamiento de hidrógeno. Fuente: (Wang & Brinkerhoff, 2021) (Qu et al.) (Ruse et al., 2018).

Los investigadores han utilizado carbono como material de soporte (catalizador o aditivo) para hidruros metálicos debido a la fisisorción de hidrógeno a menor entalpía (Barghi et al., 2014)(Atkinson et al., 2001).

Varias formas de grafeno estructurado en 2D (nanohojas de grafeno, nanoplacas de grafeno, escamas de grafeno, polvo de óxido de grafeno y plantillas de nanohojas de grafeno) pueden nanoconfinarse con hidruros metálicos (Mohan et al.).

Otra ventaja es que el grafito a granel dopado con Al podría adsorber o almacenar aproximadamente un 3,48% en peso de hidrógeno a una presión de 100 bar y 27 °C.

El grafeno como aditivo puede almacenar hasta un 1,2% en peso de hidrógeno a una presión de 10 bar y 77 K. Los resultados mostraron que puede dispersarse bien en MH como catalizador debido a su alta superficie que crea un buen enlace químico (Ao et al., 2009)

En un estudio reciente, el óxido de grafeno disperso en Pd demostró que podía absorber 0,64% en peso de H_2 a temperatura ambiente (Das et al.).

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

En otra revisión, Zhang et al. sugirieron que el grafeno dopado con no metales podría ser un aditivo ideal para que el MgH_2 mejore su cinética. En general, la presencia de grupos funcionales superficiales de nanopartículas de grafeno en un hidruro metálico muestra una mejor estabilidad estructural, capacidad de sorción cíclica de hidrógeno y estabilidad cinética.

Es decir, la presencia de grupos funcionales superficiales de nanopartículas de grafeno en un hidruro metálico muestra una mejor estabilidad estructural, capacidad de sorción cíclica de hidrógeno y estabilidad cinética.

Tabla 2.

Efecto del grafeno sobre las propiedades de almacenamiento de hidrogeno de los hidruros metálicos

Alloy	Hydrogen Storage Capacity (wt%)	Synthesis Route	Analysis/Apparatus	P_{abs} (bar), T_{abs} (°C)	Remarks	Ref.
LaNi ₅ + natural graphite	1.1	Precipitation-reduction method	Sieverts apparatus	10, 26	<ul style="list-style-type: none"> Faster reaction kinetics for absorption/desorption (less than a minute for full cycle) Stable desorption kinetics at pressure 0.5 bar for five cycles Slightly lower storage capacity than bulk LaNi₅ (1.3 wt%) ΔH and ΔS of decreased by 5 ± 2 kJ/mol and 15 ± 5 J/K mol H₂, respectively 	[267]
NaAlH ₄ + high surface area graphite	2.6	Melt infiltration	Sieverts apparatus	55, 150	<ul style="list-style-type: none"> 95% reversibility was achieved by nanoconfining Reaction enthalpy decreased from 23 kJ/mol to 13 kJ/mol H₂ Desorption at 175 °C 	[172]
NaBH ₄ + graphitic nanosheets	5	Ball milling	Sieverts apparatus	60, 450	<ul style="list-style-type: none"> Improved desorption kinetics Lowest activation energy (E_a) 41.3 ± 4.7 kJ/mol Reaction enthalpy of Nano-NaBH₄@GNs decreased to 56.5 ± 0.5 kJ/mol of H₂ Stable for more than five cycles 	[268]
NaAlH ₄ + graphene	1.94	Ball milling	Thermo-gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC)	–	<ul style="list-style-type: none"> Graphene helps to improve hydrogen release Improved decomposition temperature by doping with butyrolactone-treated graphite and flavanone-treated graphite Decomposition temperature 230 °C 	[269]
NaAlH ₄ + graphene nanofiber (150 nm)	3.6	Ball milling	Pressure composition temperature (PCT) isotherm apparatus	–, 250	<ul style="list-style-type: none"> Dehydrogenation temperature was decreased from 246 °C to 182 °C for 3.5 wt% H₂ Strong catalytic effect of graphene nanofiber on hydrogen release and activation energy Desorption temperature 160 °C Helical carbon nanofiber showed better effect than planar Desorbs 6.12 wt% H₂ Total capacity 0.105 kg H₂ per liter Activation energy for absorption 60.8 kJ/mol and desorption 92.9 kJ/mol 	[270]
Mg nano-crystals + reduced graphene oxide	6.5	Ball milling	Sieverts apparatus and PCT isotherm apparatus	15, 200	<ul style="list-style-type: none"> Stable for 20 cycles but slight decrease in capacity after that Excellent hydrogen absorption/desorption kinetics E_a for rehydrogenation 124.2 kJ/mol H₂ Higher rehydrogenation rate of 15–37 times compared to pure Mg/MgH₂ 	[271]
Mg/MgH ₂ + 10 wt% Ni/graphene	6.5	Solvent based	Sieverts apparatus	5.5, 300	<ul style="list-style-type: none"> Improved cyclic stability: similar hydrogen storage capacity for ten cycles Small-size graphene nanoplatelets improves hydriding kinetics Decrease in agglomeration of Mg with GNP allows atomic hydrogen to access unreacted Mg 	[272]
MgH ₂ + graphene nanoplatelets (GNPs)	7.2	Ball milling	Sieverts apparatus	20, 300	<ul style="list-style-type: none"> Improved cyclic stability: similar hydrogen storage capacity for ten cycles Small-size graphene nanoplatelets improves hydriding kinetics Decrease in agglomeration of Mg with GNP allows atomic hydrogen to access unreacted Mg 	[236]

(continued on next page)

Nota. Efecto del grafeno en algunas propiedades de almacenamiento de hidrogeno. Fuente: (Desai et al., 2023)

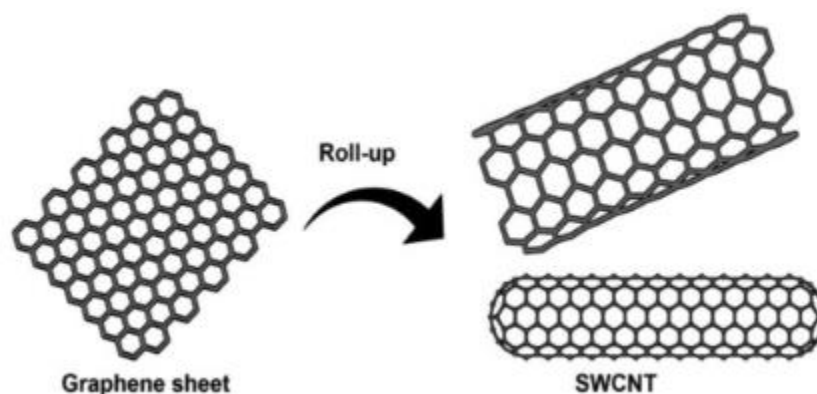
MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

2.2.1 Nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbono (CNT) son materiales de carbono unidimensionales (1D) desarrollados al hacer rodar la lámina de grafeno de una sola capa hasta formar un cilindro continuo que se convierte en una estructura hueca de tan solo 1 nm de diámetro, como se muestra en la Fig. 3 (Dan et al.).

Figura 3.

Diversas formas de nanotubos de carbono para el almacenamiento de hidrogeno.



Nota. Láminas de grafeno enrolladas de una sola capa hasta formar un cilindro continuo. Fuente: (Dan et al.)

Dependiendo del método de fabricación, la estructura de los nanotubos de carbono se optimiza como nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), nanotubos de carbono multicapa (MWCNT), CNT en zigzag, CNT de sillón, CNT quirales o CNT helicoidales (Dresselhaus et al.)

En varios estudios de investigación, se indicó que a temperatura ambiente, los MWCNT podrían almacenar alrededor de 1,97 a 6,4% en peso de hidrógeno dependiendo de la presión (Hou et al., Shiraz et al.,)(Erüinal et al., 2018)(Yang et al., 2019)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Debido a su estructura, los CNT y MWCNT poseen una mayor superficie específica, distribución de tamaño de poro, estabilidad estructural superior y baja densidad de masa, razón por la cual han ganado considerable atención para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno (Dresselhaus et al., 1995)

(Sankaran et al., 2008) informaron que los nanotubos de carbono que contienen boro mostraron un máximo de 1,2% en peso de H₂ absorbido a 1 bar y -196 °C. Cuando la temperatura aumenta hasta 80 bares, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno fue del 2% en peso.

Por otro lado, se dice que los materiales a nanoescala y los nanotubos/estructuras con forma necesaria acelerarán la cinética de absorción y desorción más que las partículas más grandes y redondas. La Tabla 3 muestra los efectos de los CNT sobre las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de los MH y la ruta de síntesis en varios estudios.

Tabla 3

Efectos de los CNT sobre las propiedades de almacenamiento de hidrogeno de los hidruros metálicos

Table 11 – Effects of CNTs on hydrogen storage properties of metal hydrides.						
Alloy	Hydrogen Storage Capacity (wt%)	Synthesis Route	Analysis/ Apparatus	P _{abs} (bar), T _{obs} (°C)	Remarks	Ref.
LaNi ₅ + 10 wt% MWCNTs	0.8	Ball micro-milling	Purpose-built device	10, 25	<ul style="list-style-type: none"> Faster kinetics because of better charge transfer and improved electrochemical hydrogen storage Less hydrogen storage capacity compared to bulk LaNi₅ (1.3 wt%) 	[289]
MgH ₂ + TiC (2 mol%) + 7 wt% CNTs	7	Nano- confinement	TGA	10, 300	<ul style="list-style-type: none"> Nanoco confinement of carbons keeps Mg-based nanoparticles in nanoscale and therefore hinders particle growth that prevents agglom-eration of MgH₂ Lower sorption kinetics because porous CNTs help transfer hydrogen atoms from/to Mg MgH₂/TiC desorbs 3.7 wt% in 22 min while MgH₂/TiC + CNT desorbs 4.6 wt% in 18 min 	[65]
NaAlH ₄ + SWCNTs	1.3	Agitation in Spex 8000 mixer	In-house built experimental method	35, 160	<ul style="list-style-type: none"> Stable and maintains 1.25 wt% capacity after 200 cycles Four times better kinetics than bulk NaAlH₄ 	[290]
Ti ₂ Ni + Pd + MWCNTs	2.0	Ball micro-milling	Sieverts type PCI apparatus	35, 30	<ul style="list-style-type: none"> Considerably Stable for 9 cycles Remarkably improved diffusion rate of H atoms because of MWCNTs MWCNTs causes reduced activation energy 	[291]

Nota. Efectos importantes como almacenamiento de hidrogeno de los nanotubos de carbono sobre los hidruros metálicos. Fuente: (Desai et al., 2023)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Los hidruros metálicos ofrecen capacidades de almacenamiento de hidrógeno compacto y a baja presión. La nanoestructuración de hidruros metálicos es un enfoque prometedor que ha recibido un gran interés de investigación (Desai et al.)

En un estudio reciente, se fabricó un compuesto utilizando aleaciones de tipo AB_5 y AB_2 y grafito natural expandido (ENG) para aplicaciones de conservación de hidrógeno. Los resultados revelan una mejoría de hasta (1 kg de H_2) para almacenar hidrógeno.

Sin embargo, la fabricación de un kg del compuesto a base de hidruros metálicos que contiene un 10% en peso de materiales similares al grafeno (GLM) para la conservación de hidrógeno también produjo 21 g de CO y 5 g de CO_2 como subproductos [Lototsky et al., (Yartys et al., 2021)].

Los hidruros metálicos nanoestructurados son otro material promisorio para aplicaciones de almacenamiento de energía. Es una nueva tecnología con un potencial significativo para el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido y que crece de manera constante.

Los $BCNT$ se utilizaron como portadores para el autoensamblaje de MgH_2 ($MgH_2 @BCNT$). Los $@BCNT$ de MgH_2 muestran termodinámica, transferencia de calor y cinética mejoradas para la adsorción y desorción de H_2 . El proceso de hidrogenación se puede realizar a una temperatura relativamente baja de 100 °C absorbiendo 3,56% en peso de H_2 (Lui et al., 2019)..

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Lui et al. Fabricaron nanotubos de carbono 1D con forma de bambú (*BCNT*) envueltos uniformemente en nanoescala MgH_2 para obtener un rendimiento eficiente del ciclo de almacenamiento de hidrógeno (Liu et al., 2019).

Las nanopartículas de *FeNi* se dispersaron en nanoláminas de óxido de grafeno reducido (*rGO*) y se fabricó un compuesto de *FeNi/rGO*. El MgH_2 modificado con 5% en peso de *FeNi/rGO* que comenzó a liberar hidrógeno a 230 °C, liberando 6,5% en peso de H_2 en 10 min a 300 °C. En el proceso de hidrogenación, el MgH_2 modificado con *FeNi/rGO* podría absorber 5,4% en peso de H_2 en 20 minutos a 125 °C bajo una presión de hidrógeno de 32 bar. Además, estos materiales mantuvieron una capacidad de hidrógeno del 6,9% en peso después de 50 ciclos sin perder la cinética. (Ji et al.)

La conservación de hidrogeno es uno de los retos más importantes, ya que en estado sólido tiene potencial de desarrollar con éxito una plataforma para una economía de hidrógeno más segura, portátil, respetuosa con el medio ambiente, compacta y rentable utilizando hidruros metálicos como combustible de hidrogeno.

El artículo (Una revisión sobre materiales de hidruro metálico para el almacenamiento de hidrógeno) tiene como objetivo realizar una revisión sobre los principales aspectos técnicos, económicos y medioambientales del almacenamiento de hidrógeno en diferentes hidruros metálicos (Klopčič et al., 2023).

Este se divide en 2 secciones; la primera sección proporciona una descripción general de las propiedades materiales más importantes de los hidruros metálicos, así como un resumen de las posibles aplicaciones de los hidruros metálicos y sus respectivos requisitos. Se seleccionan en este

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

caso 2 representantes de diferentes subgrupos de hidruros siendo los más discutidos en la literatura como tema central: $LaNi_5$ y MgH_2 (Klopčič et al., 2023).

En la segunda sección realizan una descripción general de los métodos de producción y activación, manejo de materiales y métodos comunes para mejorar las propiedades.

2.3 Propiedades de los materiales y requisitos de aplicación

Antes de evaluar los diferentes materiales de hidruro metálico con respecto a su capacidad para diferentes aplicaciones, es esencial discutir las propiedades relevantes del material.

Los primeros parámetros clave al comparar diferentes tecnologías de almacenamiento suelen ser la capacidad de almacenamiento gravimétrico y la densidad de energía volumétrica.

Para los hidruros metálicos, la capacidad gravimétrica se puede calcular como el cociente de la masa máxima de hidrógeno absorbido y la masa del material de hidruro y tiene el porcentaje en peso unitario (% en peso)(Klopčič et al., 2023).

La densidad de energía volumétrica normalmente se especifica como:

$$v_{ed} = \frac{m_{H_2} \cdot LHV}{V_{MH}} \text{ [kWh / dm}^3\text{]} \quad (1)$$

dónde

m_{H_2} es la masa máxima de hidrógeno absorbido,

LHV el poder calorífico más bajo del hidrógeno (aprox. 120 MJ/kg) y

V_{MH} el volumen del material de hidruro. (Escoba et al., Hirscher et al)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Las capacidades de almacenamiento y las densidades de energía volumétrica de algunos materiales de hidruro metálico, así como la conservación de hidrógeno líquido y gaseoso, se pueden ver en la Tabla 4. Los valores presentados son para la sustancia pura. Para el nivel del sistema (tanque), se espera un aumento de peso de aproximadamente el 50 % y un aumento de volumen del 100 % para los hidruros metálicos (Lototskyy & Yartys, 2015)

Tabla 4

Capacidades de almacenamiento y densidades energéticas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno y materiales de hidruro metálico.

Tabla 1. Capacidades de almacenamiento y densidades energéticas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno y materiales de hidruro metálico.

Almacenamiento de hidrógeno	Gravedad. capacidad de almacenamiento ^a [% en peso]	vol. densidad de energía ^b [kWh/dm ³]	Presión de funcionamiento ^c [bar]	Temperatura de funcionamiento ^d [K]	Árbitro		
CGH2	350	100	0,8	350	Ambiente	[7]	
	barras	700	100	1.3	700	Ambiente	[7]
LH2		100	2.2	1-10	20	[7]	
Hidruros metálicos	Elemental	MgH2	7,6 (5,5)	3,67 (2,65)	- ^{mi}	593	[8, 9]
	AB	TiFe	1,86 (1,5)	4,03 (3,25)	4.1	265	[10]
	AB ₂	TiMn ₂	1,86 (1,15)	4,09 (2,53)	8.4	252	[10]
	AB ₅	La Ni ₅	1,49 (1,28)	4,12 (3,53)	1.8	285	[10]
Hidruros complejos	LiBH4		18,5 (13,4)	4,08 (3,02)	- ^{mi}	573	[11, 12]
	NaAlH ₄		7,5 (3,7)	3,20 (1,58)	- ^{mi}	473	[11, 12]

Nota. menores discrepancias en cuanto a las capacidades gravimétricas y vol. Las densidades de energía pueden ocurrir entre diferentes fuentes de literatura (a) capacidad gravimétrica de la sustancia pura, (b) Densidad de energía volumétrica de la sustancia pura, (c) Los valores dados para los hidruros metálicos son presiones de equilibrio a 25 °C., (d) Para los hidruros metálicos las temperaturas representan isotermas a 1 bar, (mi) La presión

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

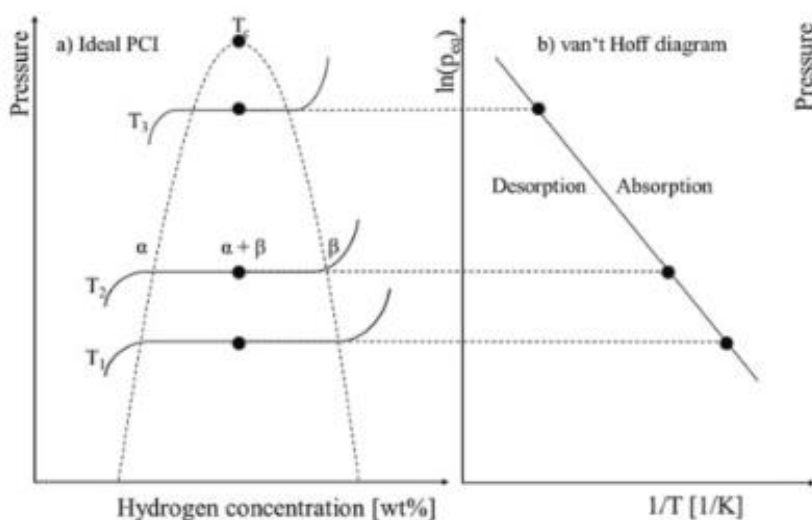
de equilibrio a 25 °C de esos hidruros está muy por debajo de cualquier aplicación práctica (vacío). Fuente: (Klopčič et al., 2023).

La presión de equilibrio a 25 °C de esos hidruros está muy por debajo de cualquier aplicación práctica (vacío).

Para determinar los rangos operativos de presión y temperatura de diferentes materiales de hidruro metálico, se utilizan isothermas de presión-concentración (PCI - Fig. 4 a) (también llamados diagramas de presión-composición-temperatura (PCT)), así como diagramas de van't Hoff. Se utilizan parcelas (Fig. 4 b).

Figura 4

- a) PCI ideal a diferentes temperaturas con el correspondiente b) diagrama de van't Hoff y c) PCI real con histéresis y pendiente de meseta.



Nota. Curva de diagrama de van't Hoff características de presión y composición. Fuente: (Escoba et al.)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Las curvas en el diagrama de van't Hoff se pueden describir con la siguiente ecuación (Escoba et al.)

$$\ln \frac{P_{\text{eq}}}{P_0} = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$$

dónde

R es la constante de los gases,

T la temperatura

P_0 la presión de referencia (normalmente presión atmosférica de aproximadamente 1 bar).

Las cantidades ΔH y ΔS son la entalpía de reacción y la entropía de la reacción ab-/desorción respectivamente. Ambos valores dependen del material utilizado.

2.3.1 Aplicaciones estacionarias

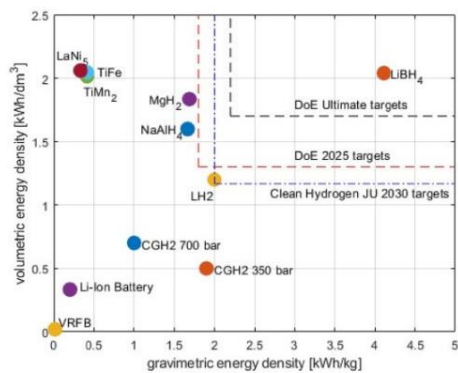
La principal ventaja de la conservación de hidrógeno con hidruros metálicos para aplicaciones estacionarias es la alta densidad de energía volumétrica y la menor presión de funcionamiento en comparación con el almacenamiento de hidrógeno gaseoso (Gray et al., 2011).

Para el almacenamiento a mediano y largo plazo (por ejemplo, estacional), la buena escalabilidad y los menores requisitos de espacio de los hidruros metálicos (ver Fig.5) pueden compensar la menor eficiencia en comparación con el almacenamiento en baterías. Una cinética más lenta no es perjudicial, pero puede que se requiera una menor reserva de energía para cubrir cualquier carga máxima potencial. Aquí se aplican requisitos similares a los sistemas P2P fuera de la red que utilizan energías renovables (Gray et al., 2011)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Figura 5

Densidades de energía volumétrica y gravimétrica de los sistemas de consevación: CGH2 (Trattner et al.), LH2 (Trattner et al.) hidruros metálicos.



Nota. Selección de materiales que poseen densidades de energía volumétrica alta y gravimetría en los sistemas de almacenamiento. Fuente: (Klopčič et al., 2023).

2.3.2 Producción, activación, manipulación y mejoras de propiedad

En esta sección se analiza la producción, activación, procesamiento y mejora de propiedades de algunos materiales seleccionados. Para la selección de materiales, se recomiendan las aplicaciones más prometedoras de la literatura, así como aplicaciones comerciales o de muestra. Además, se seleccionan materiales de diferentes grupos hidruro (Klopčič et al., 2023).

El representante más destacado del grupo de los hidruros elementales es el Mg/MgH_2 .

Del grupo hidruro intersticial se elige $LaNi_5$

MgH_2

Existen varios métodos de fabricación conocidos para sintetizar MgH_2 , como molienda mecánica, tecnología de película delgada, reacción metálica con plasma de hidrógeno, deposición química de vapor de hidruración, hilado por fusión, deformación plástica severa, reducción química o deposición electroquímica (Zhang et al., (Lang & Huot, 2011), Shao et al.)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Uno de los métodos más sencillos para preparar MgH_2 es la interacción directa de hidrógeno con magnesio a temperaturas más altas ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$) y presiones de hidrógeno.

Aunque una de las desventajas del Mg es la oxidación de la superficie cuando se expone al aire, ya que inhibe significativamente la velocidad de hidrogenación. Para esto se requiere un proceso de activación que pueda romper la capa de óxido (Yartys et al., 2019).

El proceso suele consistir en ciclos de enfriamiento y calentamiento (hasta $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$) en una atmósfera de hidrógeno. Alternativamente, se requiere de activación mecánica como, por ejemplo, molienda de bolas.

Además de la oxidación superficial, los principales inconvenientes del MgH_2 incluyen la hidrogenación lenta (debido a la lenta difusión de los átomos de hidrógeno a través de la capa creciente de MgH_2 (Yartys et al., 2019)) y las altas temperaturas de la reacción.

El dopado de MgH_2 con metales de transición y aleaciones se considera como uno de los métodos más sencillos para mejorar la cinética. Estos van desde catalizadores monometálicos (Ni , Fe o Ti) y aleaciones binarias (p. ej. $ZrMn_2$, $TiMn_2$).

Según Wang et al. Se necesitan más investigaciones tanto a escala atómica y molecular para poder comprender mejor las interacciones entre el MgH_2 y los aditivos, así como los aditivos eficientes, la estabilización de la nanoestructura del MgH_2 y la unión con otros hidruros.

Por otro lado, se ha continuado investigando sobre el hidruro de magnesio y se descubrió una aplicación de compuestos de magnesio en el almacenamiento de hidrógeno.

La interacción entre los átomos de carbono y los átomos de hidrogeno tiene un importante efecto catalítico sobre la conservación de hidrógeno en materiales de magnesio.

El grafito se utilizó originalmente como agente antiadherente en un molino de bolas para mejorar la eficiencia del proceso de magnesio y se investigó su comportamiento catalítico durante

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

la hidrogenación. El mismo estudio se llevó a cabo con carbón activado (*AC*), nanotubos de carbono (*CNT*), el negro de humo (*CB*) y los nanotubos de nitrato de boro (*BN*) sobre las propiedades prácticas de hidrogenación del magnesio y sus aleaciones (Huang et al., 2020)(Kumar & Soren, 2023).

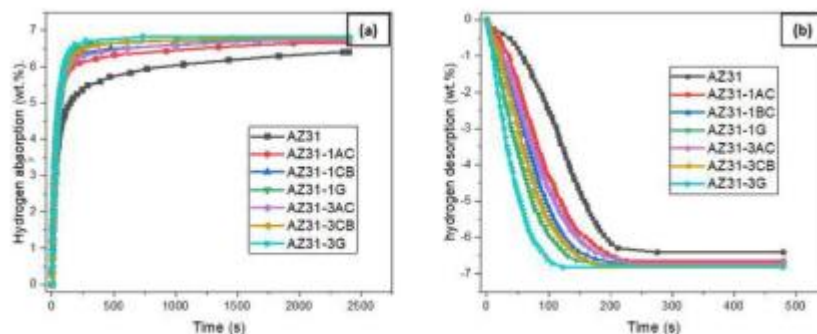
Sabemos que los materiales de carbono desempeñan un papel clave en la cinética de hidrogenación, especialmente cuando se trata de aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Huang et al. Estudió la cinética de hidrogenación de varios materiales de carbono, incluidas nanofojas de *AC*, *CB* y *grafeno*. La capacidad máxima de almacenamiento de la aleación *AZ31 – magnesio con láminas de grafeno* fue del 6,83% en peso. Como se muestra en la Fig 6, la aleación *AZ31* tarda 15 minutos en alcanzar su máxima capacidad de absorción y libera todos sus átomos de hidrógeno en menos de 3 minutos. Por lo tanto, podemos decir que el carbono actúa como catalizador en el compuesto de magnesio debido a la presencia de carbono debido a los compuestos producidos tienen alta porosidad con una gran superficie. Estas superficies actúan como sitios de nucleación de átomos de hidrógeno durante el proceso de hidrogenación, aumentando potencialmente la cinética de hidrogenación (Huang et al., 2020).

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Figura 6

Curvas cinéticas de compuestos *az31* con diferentes materiales de carbono, (a) absorción de hidrógeno, (b) desorción de hidrógeno (Huang et al., 2020).



Nota. Estas graficas muestran el comportamiento de diferentes materiales de carbono y el tiempo de absorción y desorción de hidrogeno de cada uno Fuente: (Huang et al., 2020).

LaNi₅

Al igual que con otros hidruros intermetálicos, el *LaNi₅* generalmente se produce mediante fusión por inducción, arco o haz de electrones al vacío o en una atmósfera de argón.

La fusión por inducción ofrece un control de composición más preciso a un costo mayor que la fusión por arco.

LaNi₅ es uno de los compuestos intermetálicos de tipo *AB₅* más prometedores con una densidad de almacenamiento de hidrógeno del 1,48% en peso y una temperatura de desorción de 100 °C (Voskuilen et al., 2010)

La activación de *LaNi₅* es rápida y simplemente requiere ciclos de absorción/desorción de hidrógeno a temperaturas relativamente bajas (menos de 100 °C) y presión (menos de 100 bar) (Dematteis et al.)

(Liang et al., 2001) informaron una recuperación completa de la capacidad de conservación de *LaNi₅* molido con bolas mediante recocido a 500–550 °C durante 1 a 3 h. Sin embargo, se

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

encontró que el nivel de presión era mayor (aprox. 4 a 5 bar) en comparación con antes de la molienda (aprox. 2 a 3 bar).

Debido a su buena resistencia a las impurezas, la exposición al aire (oxígeno) es un problema menor en comparación con la mayoría de los otros intermetálicos, lo que hace que el material sea más fácil de manejar.

Aunque $LaNi_5$ ya muestra una fácil activación, buena cinética y resistencia a las impurezas, son posibles mejoras adicionales (por ejemplo, reducción de la presión de meseta, prolongación del ciclo de vida) mediante una sustitución parcial (Sharma & Anil Kumar, 2014)

El Ni se reemplaza con mayor frecuencia por pequeñas cantidades de Al , Co y Mn (Sharma & Anil Kumar, 2014) (otros posibles como Cu , Cr , Sn , Fe , Ga , Ge , Zn , Pt , etc., ver Joubert et al. (Joubert et al., 2021)

En este trabajo se presentaron los diferentes grupos y subgrupos metálicos $LaNi_5$ y MgH_2 , se discutieron aspectos, económicos y ambientales, se identificaron las ventajas y desventajas de los materiales investigados, los cuales se resumen en la Tabla 5.

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Tabla 5

Ventajas y desventajas de los materiales de hidruro metálico discutidos

hidruro	Ventajas	Desventajas
MgH ₂	<ul style="list-style-type: none"> • barato y abundante • alta capacidad de H₂ (7,6 % en peso) • estabilidad térmica • buena reciclabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Cinética lenta y mala estabilidad del ciclo. • hidrogenación muy lenta (primera) • alta temperatura de desorción (300 °C, 1 bar) y entalpía • alta sensibilidad al oxígeno
LaNi ₅	<ul style="list-style-type: none"> • baja temperatura y presión de funcionamiento (ambiente) • alta tasa de hidrogenación • condiciones de activación leves • alta capacidad volumétrica • buena estabilidad en bicicleta • alta resistencia a las impurezas del gas 	<ul style="list-style-type: none"> • baja densidad de energía específica, capacidad de almacenamiento de H₂ (1,4 % en peso) • caro • abundancia: material de tierras raras • inflamable

Nota. Se muestran las ventajas y desventajas principales de estos materiales para su función en el almacenamiento de hidrogeno. Fuente: (Klopčič et al., 2023).

2.4 Materiales para el transporte de hidrógeno

La fragilización por hidrógeno es un fenómeno conocido en materiales de almacenamiento, transporte y de alta resistencia, es responsable del crecimiento de grietas subcríticas en el material ocasionando fracturas, perdida posterior de propiedades mecánicas y fallas catastróficas.

Este artículo es importante ya que da abertura para que los diseñadores y expertos en materiales hagan una selección de materiales apropiados para tanques de almacenamiento de hidrogeno y puedan así evitar la fragilización por hidrogeno.

Normalmente, se utilizan tres tipos de materiales para el diseño y fabricación de tanques de almacenamiento de hidrógeno: metales, polímeros y fibras de carbono (Barthelemy et al., 2017)

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Los metales no deben permitir la permeación del hidrógeno ni estar sujetos a la fragilización por hidrógeno, especialmente si van a sufrir ciclos extensos de presión/temperatura durante su vida útil.

Los tanques de hidrógeno están diseñados para una presión de trabajo máxima, con el espesor mínimo de pared descrito por la resistencia a la tracción del metal (Zheng et al., 2012)

Es importante destacar que el diseño de los tanques de hidrógeno ha ido mejorando con el paso del tiempo, especialmente por la aplicación de materiales livianos como polímeros y aluminio, persisten los problemas de los grandes volúmenes y los pesos elevados.

Se han desarrollado nuevos cilindros compuestos ligeros que pueden soportar presiones de hasta 80 MPa, de modo que el hidrógeno puede alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg/m³, aproximadamente la mitad que en su forma líquida en el punto de ebullición normal (Zheng et al., 2012)

El material ideal para el almacenamiento de hidrógeno debería tener una resistencia a la tracción muy alta., y una baja densidad, para que no reaccione con el hidrógeno y así no permita que el hidrógeno se difunda en él.

Como medida de precaución, la mayoría de los cilindros a presión hasta la fecha han sido fabricados con acero inoxidable austenítico (por ejemplo, AISI 316 y 304, AISI 316L y 304L) por encima de 300 °C para evitar la segregación del límite de grano de carbono ((Chen et al., 2019), Omura et al.)

2.4.1 AISI 316/316L

Corresponde a un acero inoxidable aleado con molibdeno. Esta adición le proporciona mejores propiedades anticorrosivas que los de la familia 304, debido principalmente a que se

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

disminuye en forma importante la susceptibilidad a la corrosión por picado. En la tabla 6 se presenta la composición química Acero AISI 316.

Tabla 6

Composición química Acero AISI 316/316L

Calidad	C	Cr	Mn	Ni
316	≤ 0,07	16,5 - 18,5	2 - 2,5	10 - 13
316L	≤ 0,03	16,5 - 18,5	2 - 2,5	10 - 13

Nota. Tiene bajo contenido de carbono lo que lo hace un acero resistencia a la fragilización por hidrogeno

Fuente: (EUROPER , 2021)

2.4.2 AISI 304/304L

Acero inoxidable austenítico, aleado con *Cr* y *Ni* y bajo contenido de *C* que presenta una buena resistencia a la corrosión. En la condición de suministro resiste a la corrosión intergranular en el rango de hasta 300°C y 350°C para la calidad 304L.

Tabla 7

Composición química Acero AISI 304/304L

Tipo Acero	C	Cr	Ni
AISI 304	≤0,07	17 - 19,5	8 - 10,5
AISI 304L	≤0,03	18 - 20	10 - 12

Nota. Tiene bajo contenido de carbono lo que lo hace un acero resistencia a la fragilización por hidrogeno.

Fuente: (EUROPER , 2021)

2.5 Mejora en la prevención de la fragilización por hidrógeno.

La degradación del material de almacenamiento de hidrógeno es un factor disuasorio importante en el desarrollo y la comercialización de tanques de hidrógeno de gran alcance para crear una sociedad verde.

Los autores han realizado varios intentos para moderar la fragilización del hidrógeno y mejorar las instalaciones de conservación de este. Entre las técnicas empleadas están los recubrimientos de superficies y las modificaciones microestructurales de los materiales. (Okonkwo et al., 2023)

La entrada de hidrógeno en la aleación o material se reduce cuando una superficie metálica se recubre con una capa, proporcionando a las aleaciones una buena resistencia a la fragilización por hidrógeno.

Se han realizado informes sobre cobertura de superficies de materiales con películas complejas de níquel (*Ni*), cadmio (*Cd*), aluminio (*Al*) y *Al – Ni*, lo que da una alta resistencia a la fragilización por hidrógeno.

(Figuroa & Robinson, 2008), reveló que el acero AISI 4340 recubierto con una película de *Zn – Al* demostró una mayor resistencia a la fragilización por hidrógeno que la aleación recubierta con una película de *Cd*.

Un análisis más detallado del resultado y la comparación con otros materiales de recubrimiento mostraron que la película de complejo Ni-grafeno redujo efectivamente el coeficiente de transporte de hidrógeno (Li et al., 2019)

La selección de materiales debe procesarse considerando varios factores importantes, incluidas las propiedades físicas y químicas del material (por ejemplo, composición de la aleación,

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

microestructura, límite elástico y resistencia a la tracción, soldabilidad y resistencia de la soldadura, temperatura mínima y máxima de utilidad, tratamientos externos o recubrimientos aplicados, formación).

Hoy en día, el método más común para la movilidad del hidrógeno y que se ha venido utilizando es el cilindro de gas alta presión desde el punto de vista industrial.

La mayoría de los cilindros de alta presión están hechos de aceros inoxidable austeníticos.

Además, los aceros al carbono se han considerado un material clásico para los cilindros, se ha evidenciado que los aceros de alto límite elástico como *Cr – Mo* (Matsunaga et al., 2015) y *Mo – Ni* (Macadre et al., 2011) son una opción para la infraestructura de hidrogeno.

En cuanto a los materiales utilizados para la infraestructura de hidrógeno líquido, el acero inoxidable austenítico también es un material de uso común debido a sus buenas propiedades a temperaturas criogénicas (Qiu et al)

Por otro lado, se ha demostrado que los grados de acero AISI 300, 321, 347 son adecuados para tales aplicaciones. Las aleaciones de aluminio, incluidas las aleaciones Al-Mg (grado 5000), Al-Mn (grado 3000), aleaciones Al-Zn-Mg (grados 7000), también se consideran materiales adecuados para el hidrógeno. (Qiu et al., (Verstraete et al., 2010), Cervecero et al., Reed et al.).

Además; existen otros tipos de aleaciones que son adecuados para preparar las instalaciones de almacenamiento y transporte de hidrógeno, como lo son las aleaciones de cobre (latón, bronce y cobre-níquel)

En esta revisión, se han venido realizando investigaciones para formar compuestos avanzados de hidruro metálico para aplicaciones de almacenamiento de hidrogeno, estos son importantes porque estos son importantes con el medio ambiente.

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Se han discutido las aleaciones intermetálicas AB_5 , AB_2 , A_2B , AB , más prometedoras para el almacenamiento de hidrogeno donde se encuentra la aleación $LaNi_5$ y MgH_2 pero estas aleaciones traen inconvenientes ya que tienen una mala cinética de carga y descarga de hidrógeno.

Debido los problemas de la cinética en las aleaciones intermetálicas, una opción interesante es utilizar la nano estructuración de estos hidruros metálicos para potenciar sus propiedades de almacenamiento de hidrógeno, ya que la absorción de hidruros metálicos y los materiales a base de carbono mejoran la cinética de almacenamiento de hidrógeno.

Los materiales a base de carbono como el carbón activado, grafeno, nano tubo de carbono proporcionan mayores propiedades de almacenamiento y no solo mejoran la estabilidad térmica, sino que también son buenos catalizadores y pueden almacenar hidrogeno por quimisorción o fisisorción.

En el artículo “Magnesium metal nano composites- A solid state hydrogen storage material”, también hacen énfasis en los materiales de carbono cuando se trata de aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrogeno.

El articulo presenta una alternativa eficiente para el almacenamiento de hidrógeno con una aleación AZ31-magnesio con láminas de grafeno donde se obtuvo un almacenamiento de 6.83% en peso y alcanzó su máxima capacidad de absorción en 15 minutos.

Esto quiere decir que el material a base de carbono en los compuestos de magnesio actúa muy bien como catalizador en el almacenamiento de hidrógeno.

Cabe mencionar que es importante que la cinética se mantenga para que el almacenamiento sea el más adecuado, se fabricó un compuesto de $FeNi/rGO$ donde asorbe 5.4% de H_2 en peso en

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

20 minutos a 125°C bajo una presión de 32 bar, y mantuvo una capacidad de hidrogeno de 6,9% en peso después de 50 ciclos sin perder su cinética.

Al momento de seleccionar materiales adecuados para el transporte de hidrógeno, se debe tener en cuenta la fragilización por hidrógeno y en que materiales las causa. Hasta la fecha para cilindros a presión se utilizan aceros inoxidable tipo AISI 304/304L Y AISI 316/316L ya que uno de los factores que influye en la fragilización por hidrógeno en los metales es el %C elevado en la composición y los aceros inoxidables poseen bajo %C lo que los hace excelentes para estos procesos.

Otra alternativa para transporte de hidrógeno son las aleaciones de aluminio, incluidas las aleaciones Al-Mg (grado 5000), Al-Mn (grado 3000), aleaciones Al-Zn-Mg (grados 7000).

3. Conclusiones

Los materiales más prometedores para el almacenamiento de hidrógeno van encaminados por los hidruros metálicos, específicamente para familia de aleaciones intermetálicas AB_2 como lo es el MgH_2 , ya que este hidruro es abundante y su capacidad de almacenamiento podría llegar al 7.6% en peso.

La revisión de la bibliografía sobre los materiales de almacenamiento para el hidrógeno proporciona información sobre que materiales además de cumplir con almacenamiento pueden ser aditivos y catalizadores para acelerar la cinética de reacción. Los materiales nanoestructurados de carbono como carbón activado (AC), los nanotubos de carbono (CNT), grafeno y los nanotubos de nitrato de boro (BN), ayudan a mejorar reversibilidad y a las propiedades de almacenamiento de los hidruros metálicos.

El problema de utilizar tanques de acero es que cuando se transporta hidrógeno estos pueden ser susceptibles a la fragilización por hidrógeno, por lo que es un reto encontrar materiales adecuados que tengan menores concentraciones de manganeso y carbono ya que estos son susceptibles a la fragilización. Para contrarrestar la fragilización se utilizan coberturas de superficie de materiales con películas complejas de níquel, cadmio, aluminio, para el acero AISI 4340 recubierto con una película de Zn-Al demostró una mayor resistencia a la fragilización por hidrogeno comparada que con una película de Cd.

Referencias Bibliográficas

- Ao, Z. M., Tan, T. T., Li, S., & Jiang, Q. (2009). Molecular hydrogen storage in Al-doped bulk graphite with wider layer distances. *Solid State Communications*, 149(33), 1363–1367.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.05.022>
- Atkinson, K., Roth, S., Hirscher, M., & Grünwald, W. (2001). Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells. *Fuel Cells Bulletin*, 4(38), 9–12.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(01\)80733-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1464-2859(01)80733-1)
- Barghi, S. H., Tsotsis, T. T., & Sahimi, M. (2014). Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1390–1397. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.163>
- Barthelemy, H., Weber, M., & Barbier, F. (2017). Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254–7262.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>
- Brewer, G. D. (2017). *Hydrogen aircraft technology*. Routledge
- Broom, D. P. (2011). *Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties* (Vol. 1). London: Springer.
- Chen, X., Ma, L., Zhou, C., Hong, Y., Tao, H., Zheng, J., & Zhang, L. (2019). Improved resistance to hydrogen environment embrittlement of warm-deformed 304 austenitic stainless steel in high-pressure hydrogen atmosphere. *Corrosion Science*, 148, 159–170.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.015>
- Chilev, C., & Lamari, F. D. (2016). Hydrogen storage at low temperature and high pressure for application in automobile manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3),

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

1744–1758. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.099>

Dematteis, E. M., Barale, J., Corno, M., Sciullo, A., Baricco, M., & Rizzi, P. (2021). Solid-state hydrogen storage systems and the relevance of a gender perspective. *Energies*, 14(19), 6158

Desai, F. J., Uddin, M. N., Rahman, M. M., & Asmatulu, R. (2021). Studying the properties of polymeric composites of metal hydrides and carbon particles for hydrogen storage.

Desai, F. J., Uddin, M. N., Rahman, M. M., & Asmatulu, R. (2023). A critical review on improving hydrogen storage properties of metal hydride via nanostructuring and integrating carbonaceous materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(75), 29256–29294. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.029>

Erünal, E., Ulusal, F., Aslan, M. Y., Güzel, B., & Üner, D. (2018). Enhancement of hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes with palladium doping prepared through supercritical CO₂ deposition method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10755–10764. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.058>

Figuroa, D., & Robinson, M. J. (2008). The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels. *Corrosion Science*, 50(4), 1066–1079. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.023>

Gray, E. M., Webb, C. J., Andrews, J., Shabani, B., Tsai, P. J., & Chan, S. L. I. (2011). Hydrogen storage for off-grid power supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 654–663. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.051>

Hirscher, M. (2010). Handbook of hydrogen storage. Topics in applied physics, 12.

Huang, S.-J., Rajagopal, V., Chen, Y. L., & Chiu, Y.-H. (2020). Improving the hydrogenation properties of AZ31-Mg alloys with different carbonaceous additives by high energy ball milling (HEBM) and equal channel angular pressing (ECAP). *International Journal of*

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Hydrogen Energy, 45(42), 22291–22301.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.032>

Ji, L., Zhang, L., Yang, X., Zhu, X., & Chen, L. (2020). The remarkably improved hydrogen storage performance of MgH₂ by the synergetic effect of an FeNi/rGO nanocomposite. *Dalton Transactions*, 49(13), 4146-4154.

Klopčič, N., Grimmer, I., Winkler, F., Sartory, M., & Trattner, A. (2023). A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 72, 108456.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108456>

Kumar, N., & Soren, S. (2023). Magnesium metal nano composites- A solid state hydrogen storage material. *Materials Today: Proceedings*.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.434>

Li, J., Zhou, D., Liu, W.-F., Su, J.-Z., & Fu, M.-S. (2019). Novel and facile reduced graphene oxide anchored Ni-Co-Zn-Nd-ferrites composites for microwave absorption. *Scripta Materialia*, 171, 42–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.06.018>

Liu, M., Zhao, S., Xiao, X., Chen, M., Sun, C., Yao, Z., Hu, Z., & Chen, L. (2019). Novel 1D carbon nanotubes uniformly wrapped nanoscale MgH₂ for efficient hydrogen storage cycling performances with extreme high gravimetric and volumetric capacities. *Nano Energy*, 61, 540–549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.094>

Lototskyy, M., Tolj, I., Klochko, Y., Davids, M. W., Swanepoel, D., & Linkov, V. (2020). Metal hydride hydrogen storage tank for fuel cell utility vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(14), 7958-7967.

Macadre, A., Yano, H., Matsuoka, S., & Furtado, J. (2011). The effect of hydrogen on the fatigue life of Ni–Cr–Mo steel envisaged for use as a storage cylinder for a 70MPa hydrogen

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

- station. *International Journal of Fatigue*, 33(12), 1608–1619.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2011.07.007>
- Matsunaga, H., Yoshikawa, M., Kondo, R., Yamabe, J., & Matsuoka, S. (2015). Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr–Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(16), 5739–5748.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.098>
- Mitrokhin, S., Zotov, T., Movlaev, E., & Verbetsky, V. (2013). Hydrogen interaction with intermetallic compounds and alloys at high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 580, S90–S93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.100>
- Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A., & Gayathri, V. (2019). Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*, 1(2), e35.
- Okonkwo, P. C., Barhoumi, E. M., Ben Belgacem, I., Mansir, I. B., Aliyu, M., Emori, W., Uzoma, P. C., Beitelmal, W. H., Akyüz, E., Radwan, A. B., & Shakoor, R. A. (2023). A focused review of the hydrogen storage tank embrittlement mechanism process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(35), 12935–12948.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.252>
- Omura, T., & Nakamura, J. (2012). Hydrogen embrittlement properties of stainless and low alloy steels in high pressure gaseous hydrogen environment. *ISIJ international*, 52(2), 234-239.
- Qiu, Y., Yang, H., Tong, L., & Wang, L. (2021). Research progress of cryogenic materials for storage and transportation of liquid hydrogen. *Metals*, 11(7), 1101.
- Qu, D. (2010, August). Hydrogen storage in carbon materials. In *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* (Vol. 240). 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC.

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

- Reed, R. P., Fickett, F. R., Summers, L. T., & Stieg, M. (Eds.). (2013). *Advances in Cryogenic Engineering Materials: Volume 40, Part A (Vol. 40)*. Springer Science & Business Media.
- Ruse, E., Buzaglo, M., Pri-Bar, I., Shunak, L., Nadiv, R., Pevzner, S., Siton-Mendelson, O., Skripnyuk, V. M., Rabkin, E., & Regev, O. (2018). Hydrogen storage kinetics: The graphene nanoplatelet size effect. *Carbon*, 130, 369–376.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.012>
- Sankaran, M., Viswanathan, B., & Srinivasa Murthy, S. (2008). Boron substituted carbon nanotubes—How appropriate are they for hydrogen storage? *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 393–403.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.042>
- Shao, H., He, L., Lin, H., & Li, H. W. (2018). Progress and trends in magnesium-based materials for energy-storage research: a review. *Energy Technology*, 6(3), 445–458.
- Shiraz, H. G., & Shiraz, M. G. (2017). Palladium nanoparticle and decorated carbon nanotube for electrochemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11528–11533.
- Shukla, V., Bhatnagar, A., Singh, S., Soni, P. K., Verma, S. K., Yadav, T. P., ... & Srivastava, O. N. (2019). A dual borohydride (Li and Na borohydride) catalyst/additive together with intermetallic FeTi for the optimization of the hydrogen sorption characteristics of Mg (NH₂)₂/2LiH. *Dalton Transactions*, 48(30), 11391–11403.
- Song, M. Y., Kwak, Y. J., Lee, S. H., & Park, H. R. (2016). Increase in hydrogen release rate of MgH₂ by grinding in a hydrogen atmosphere with Ni added. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(10), 10499–10507.

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

- Sulaiman, N. N., Mustafa, N. S., & Ismail, M. (2016). Effect of Na₃FeF₆ catalyst on the hydrogen storage properties of MgH₂. *Dalton Transactions*, 45(16), 7085-7093
- Verstraete, D., Hendrick, P., Pilidis, P., & Ramsden, K. (2010). Hydrogen fuel tanks for subsonic transport aircraft. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20), 11085–11098.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.060>
- Voskuilen, T., Zheng, Y., & Pourpoint, T. (2010). Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19), 10387–10395.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.169>
- Wang, C.-S., & Brinkerhoff, J. (2021). Is there a general time scale for hydrogen storage with metal hydrides or activated carbon? *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21), 12031–12034. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.067>
- Wang, Y., & Wang, Y. (2017). Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 41-49.
- Yahya, M. S., Sulaiman, N. N., Mustafa, N. S., Halim Yap, F. A., & Ismail, M. (2018). Improvement of hydrogen storage properties in MgH₂ catalysed by K₂NbF₇. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14532–14540.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.157>
- Yang, L., Yu, L. L., Wei, H. W., Li, W. Q., Zhou, X., & Tian, W. Q. (2019). Hydrogen storage of dual-Ti-doped single-walled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2960–2975. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.028>

MOVILIDAD Y CONSERVACIÓN DEL HIDRÓGENO

Yartys, V. A., Lototsky, M. V., Linkov, V., Pasupathi, S., Davids, M. W., Tolj, I., Radica, G., Denys, R. V., Eriksen, J., Taube, K., Bellosta von Colbe, J., Capurso, G., Dornheim, M., Smith, F., Mathebula, D., Swanepoel, D., & Suwarno, S. (2021). HYDRIDE4MOBILITY: An EU HORIZON 2020 project on hydrogen powered fuel cell utility vehicles using metal hydrides in hydrogen storage and refuelling systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(72), 35896–35909.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.190>

Zheng, J., Liu, X., Xu, P., Liu, P., Zhao, Y., & Yang, J. (2012). Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 1048–1057. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.125>

(S/f). Europer.cl. Recuperado el 5 de octubre de 2023, de <https://europer.cl/wp-content/uploads/2022/04/FICHAS-TECNICA-ACERO-INOX.316-316L.pdf>

(S/f-b). Europer.cl. Recuperado el 5 de octubre de 2023, de <https://europer.cl/wp-content/uploads/2021/11/FICHAS-TECNICA-ACERO-INOX.304-304L.pdf>