

# Almacenamiento de hidrógeno y conversión de dióxido de carbono empleando materiales formadores de hidruros

ENCUENTRO RED CYTED **H<sub>2</sub>transel**  
Red CYTED 

**Fabiana C. Gennari**

*Departamento Fisicoquímica de Materiales*

*Gerencia de Investigación Aplicada*

*Centro Atómico Bariloche (CNEA)-Instituto Balseiro (UNCuyo)*

[gennari@cab.cnea.gov.ar](mailto:gennari@cab.cnea.gov.ar)

[fabiana.gennari@ib.edu.ar](mailto:fabiana.gennari@ib.edu.ar)



**22 y 23 DE  
NOVIEMBRE 2023**

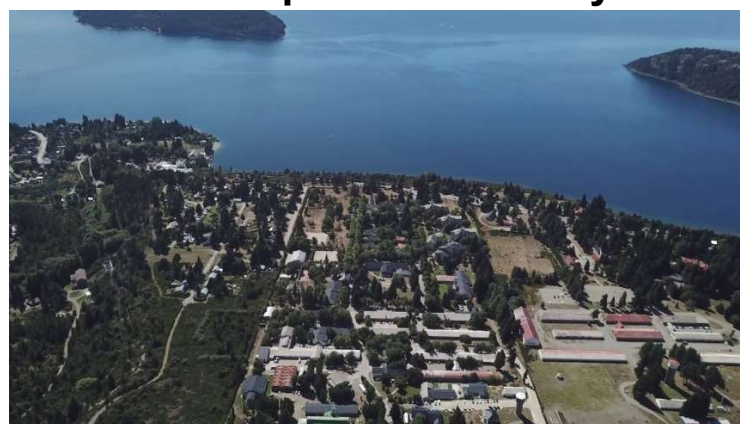




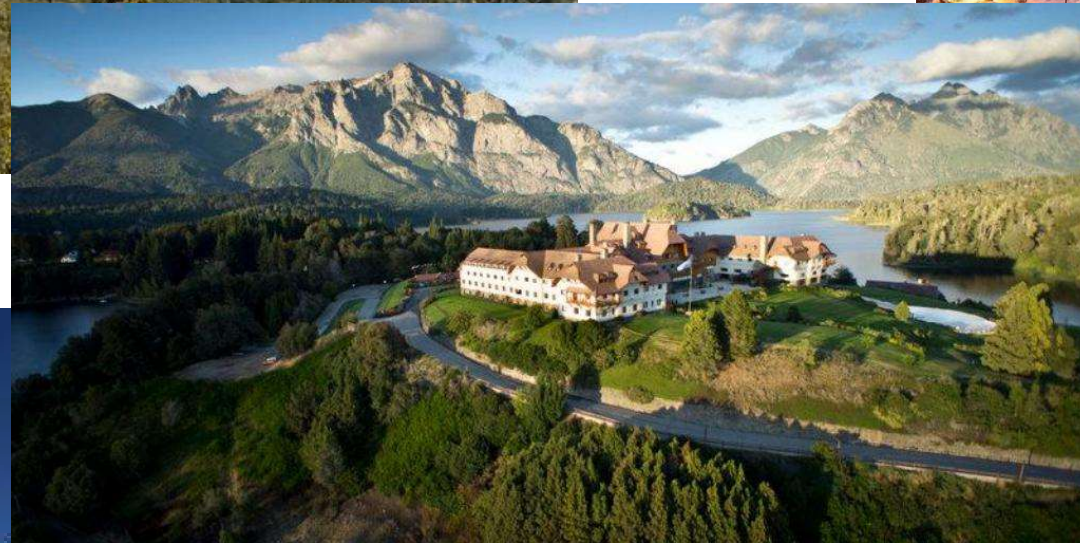
**San Carlos de Bariloche**



**Campus CAB-UNCuyo**



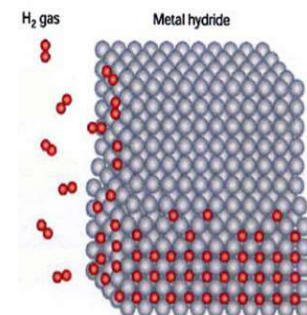




✓ **Introducción: hidrógeno**



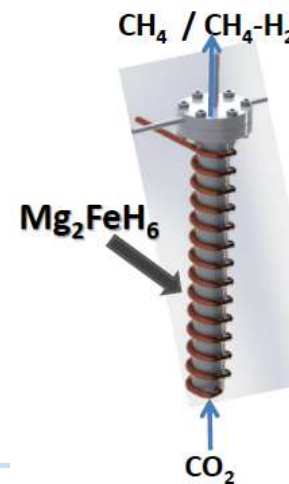
✓ **Materiales formadores de hidruro (MFH)**



✓ **Desarrollo de MFH para almacenamiento de hidrógeno**

✓ **Empleo de MFH para conversión de CO<sub>2</sub>**

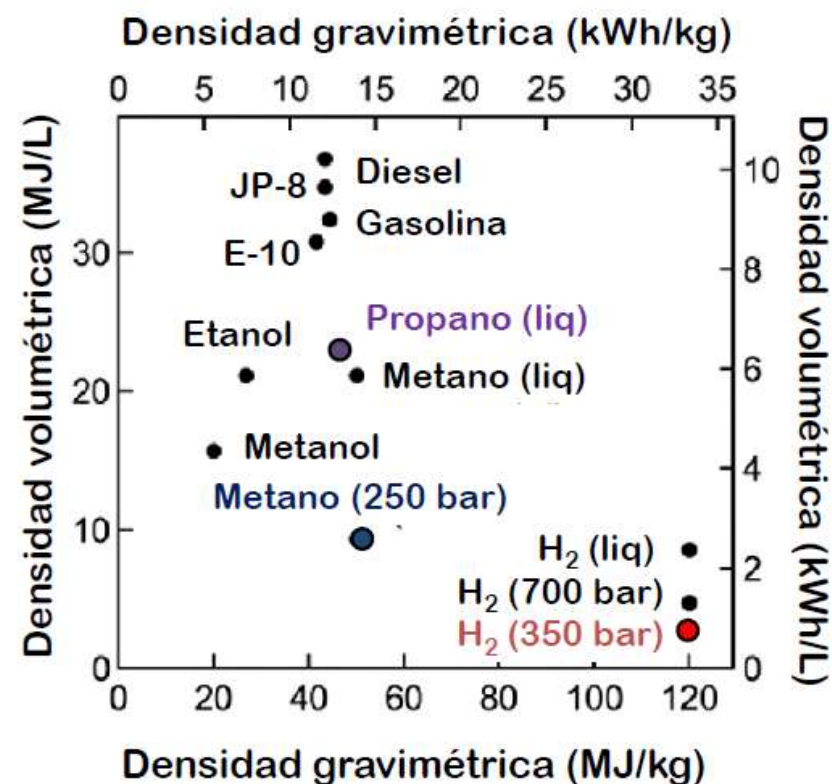
✓ **Proyecciones**



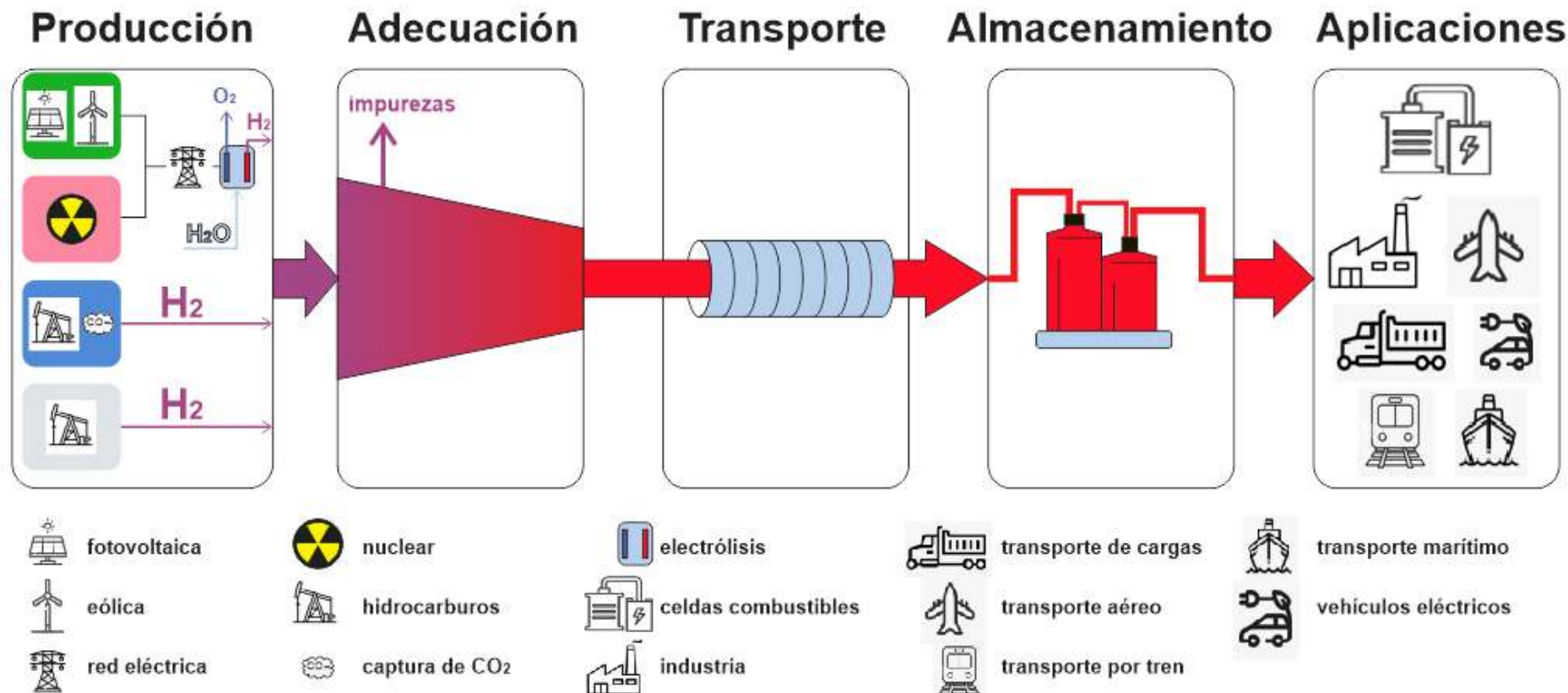


# ¿Por qué el hidrógeno?

- Es el elemento más abundante de la corteza terrestre  
Se encuentra formando compuestos. No es tóxico
- Puede producirse a partir de materias **primas renovables** y **no renovables**
- Combustión limpia:



# Hidrógeno como vector energético



# Formas de almacenamiento de H<sub>2</sub>

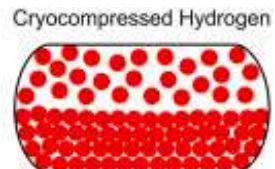
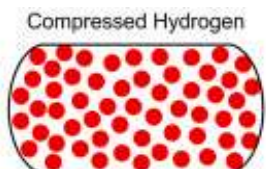
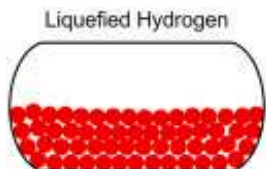
## FÍSICO

GAS COMPRIMIDO

LÍQUIDO

CRIO  
COMPRIMIDO

GEOLÓGICO



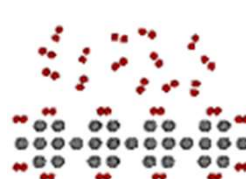
## COMPUESTOS

ADSORCIÓN

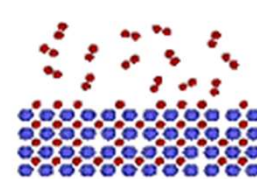
HIDRUROS

MOLÉCULAS  
ORGÁNICAS

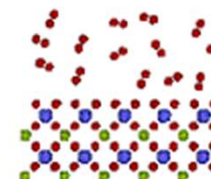
AMONÍACO



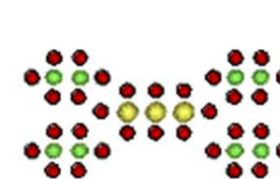
a) Surface  
Adsorption



b) Intermetallic  
Hydride



c) Complex  
Hydride

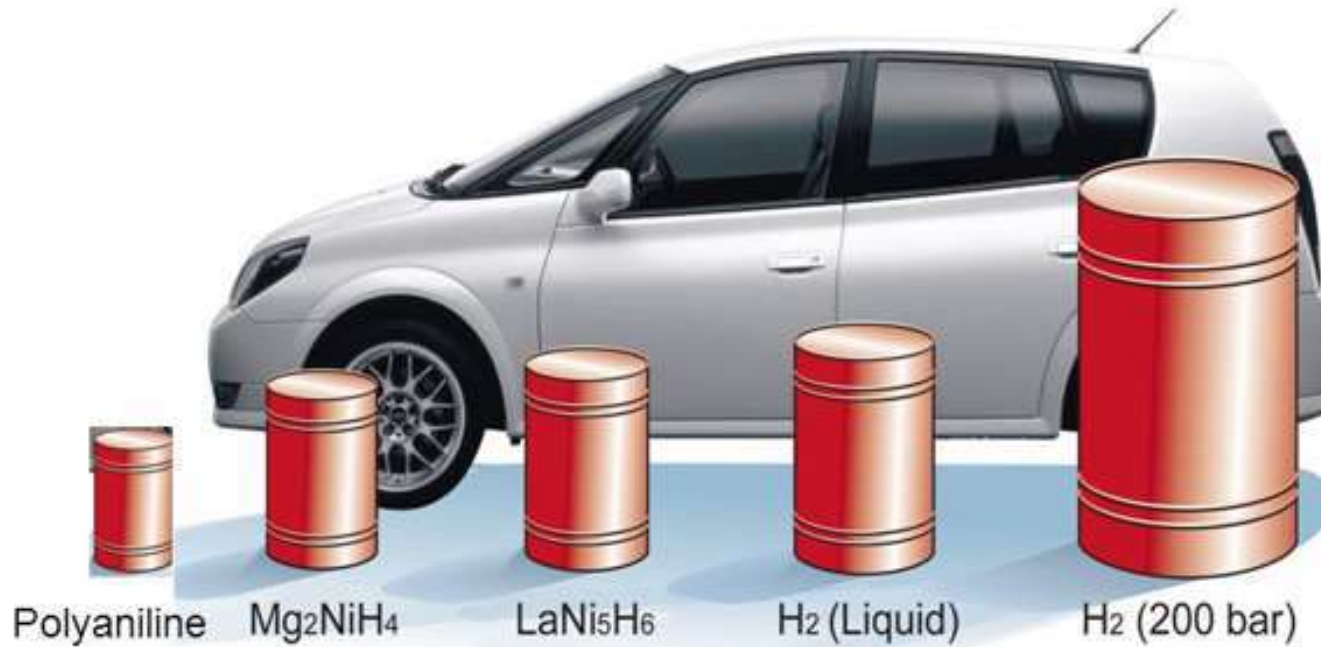


d) Chemical  
Hydride

Increasing Density

● Hydrogen Atom (H)

●● Hydrogen Molecule (H<sub>2</sub>)

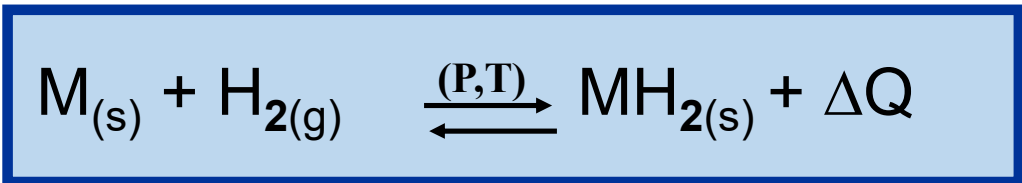


## Almacenamiento de 4 kg de hidrógeno

- ✓ Alta densidad gravimétrica y volumétrica ( $>4\%$  p/p y  $> 80\text{ kg/m}^3$ )
- ✓ Optimización de la cinética de absorción/desorción
- ✓ Temperaturas de desorción bajas ( $-\Delta H/\Delta S = T_{\text{des}}$  a  $P = 1\text{ bar}$ )
- ✓ Buena reversibilidad y estabilidad luego de varios ciclos
- ✓ Procesos de producción económicos/ materiales de bajo costo



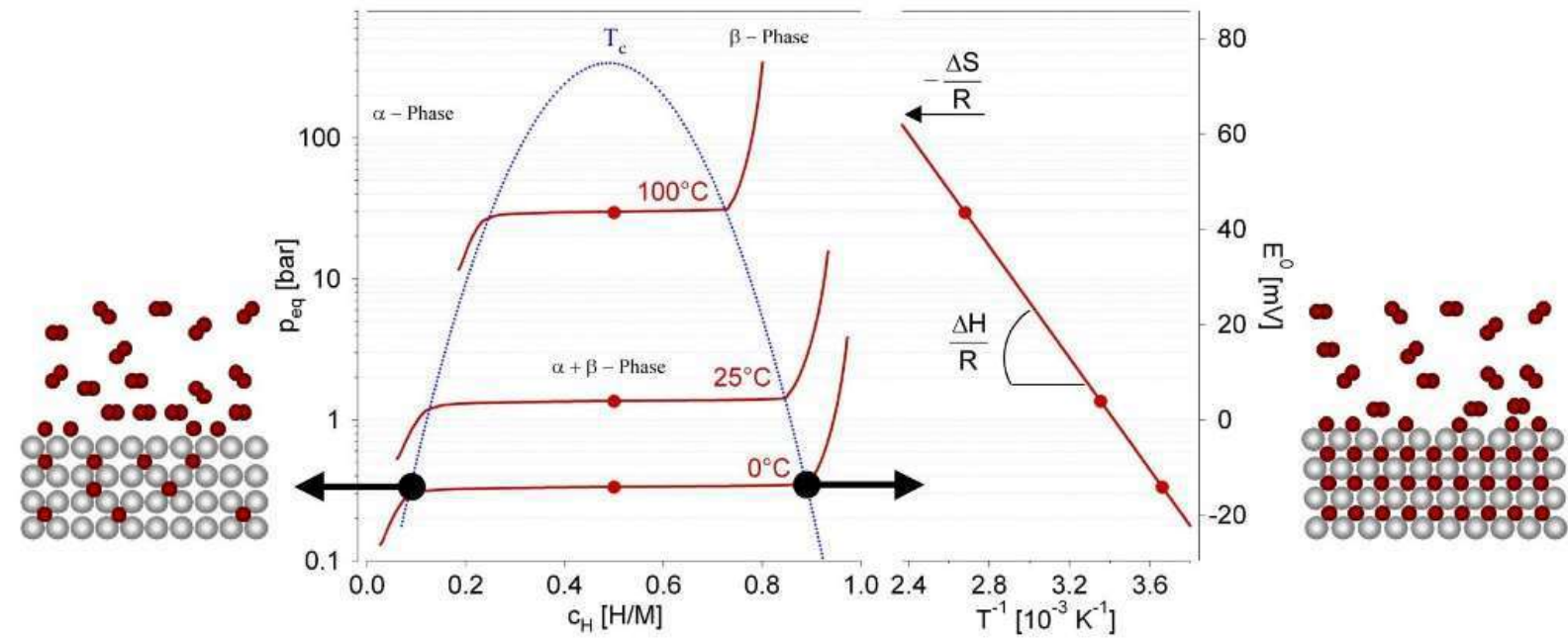
# Materiales formadores de hidruro



$$\ln p(H_2) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

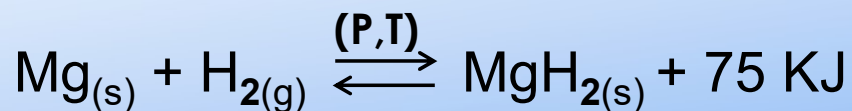
23~47 kJ/mol H<sub>2</sub>

100~130 J/[mol H<sub>2</sub> • K]



- ✓ **Reversibilidad:** almacenamiento de H<sub>2</sub>
- ✓ **Dependencia P-T:** compresión de H<sub>2</sub>

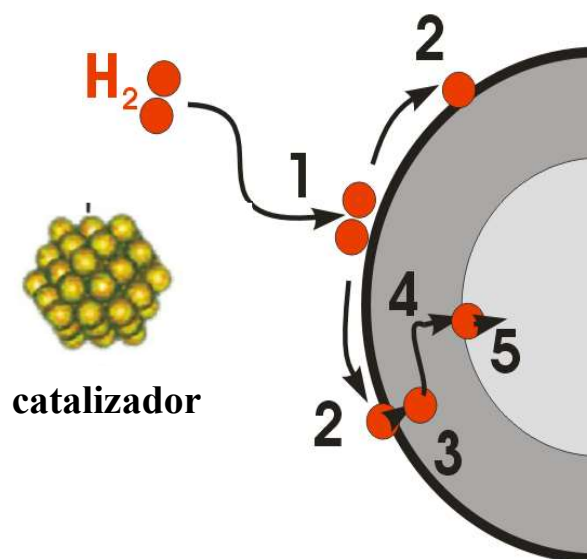
- ✓ **Selectividad:** separación/purificación de H<sub>2</sub>
- ✓ **Calor de reacción:** almacenamiento de calor



- ✓ 7,6 % p/p, ~ 100 kg/m<sup>3</sup>
- ✓ Bajo costo
- ✓  $\Delta H = 70\text{-}75 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ H}_2$
- ✓ Lentas cinéticas de desorción a <300 °C (alta estabilidad)
- ✓ Mejora de la reversibilidad

## Posibles estrategias

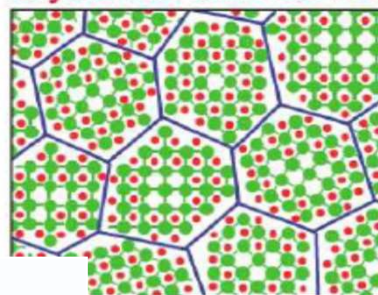
- Procesamiento del material por molienda, nano-estructuras
- Incorporación de aditivos (metales, carbono)
- Desestabilización (formación de hidruros complejos)



Procesos de reacción en cada grano:

1. Adsorción física
2. Absorción química
3. Penetración superficial
4. Difusión en hidruro
5. Formación de hidruro

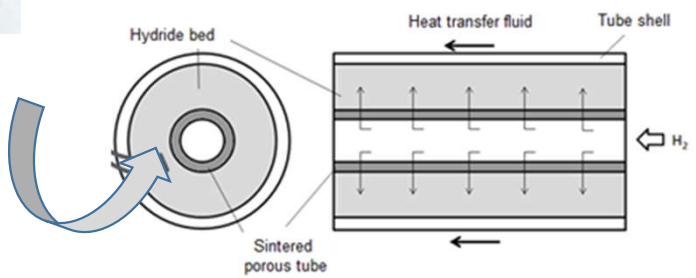
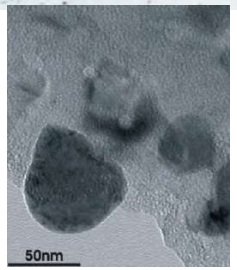
crystallite size 20 nm



# Portafolio de productos

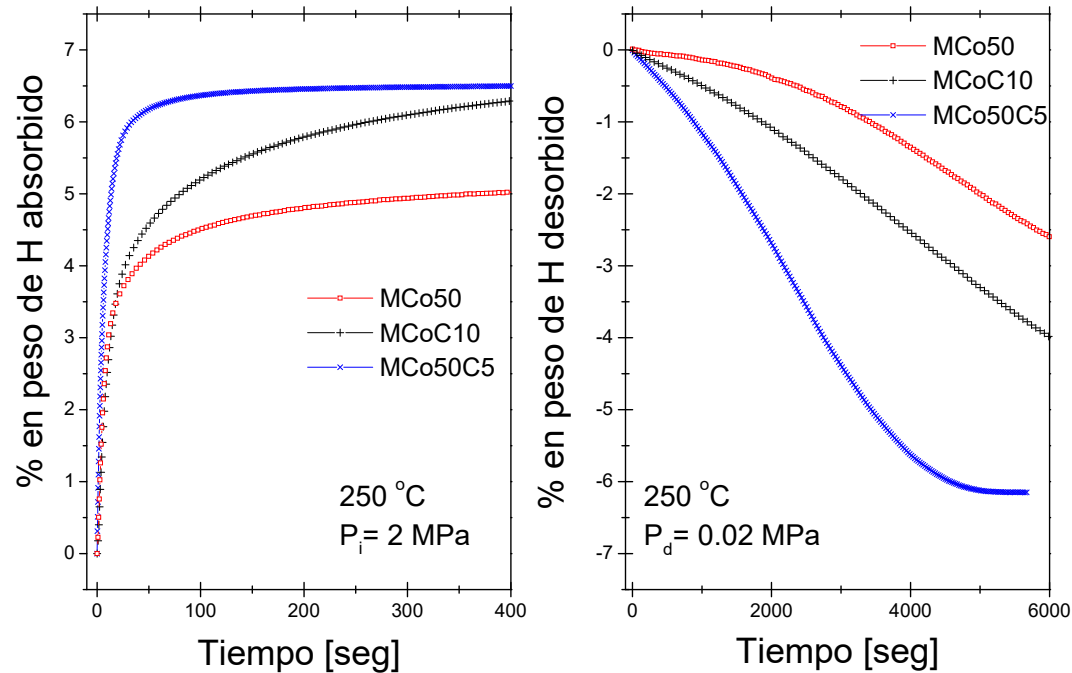


## Aplicaciones a mayor escala/dispositivos





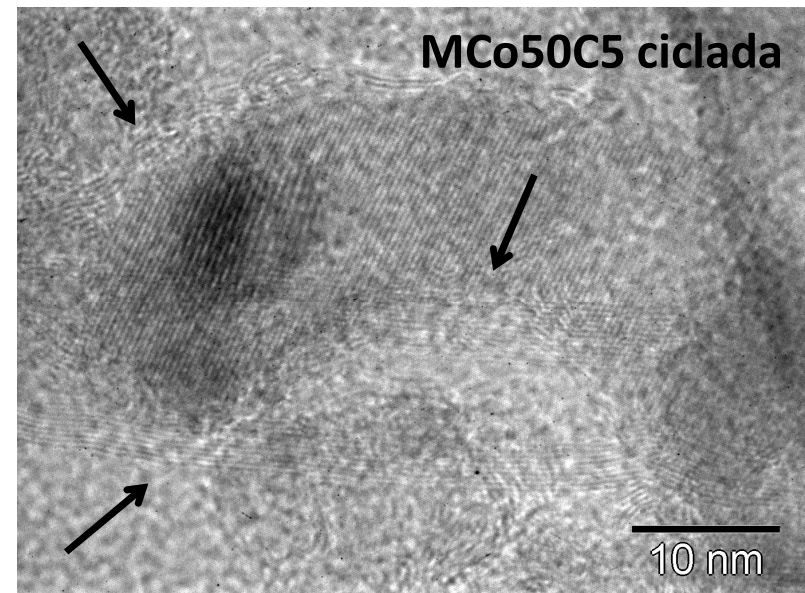
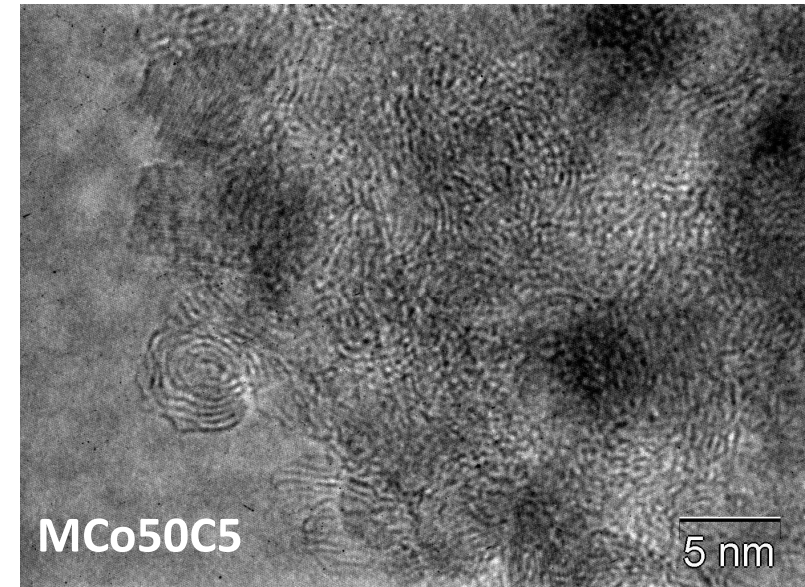
# Estrategia: uso de molienda y aditivo



MCo50= MgH<sub>2</sub>-5% Co molido 50 h  
MgCo50C5= idem anterior con 5h CNTs  
MgCoC10= MgH<sub>2</sub>-5%Co-5%CNTs, 10 h

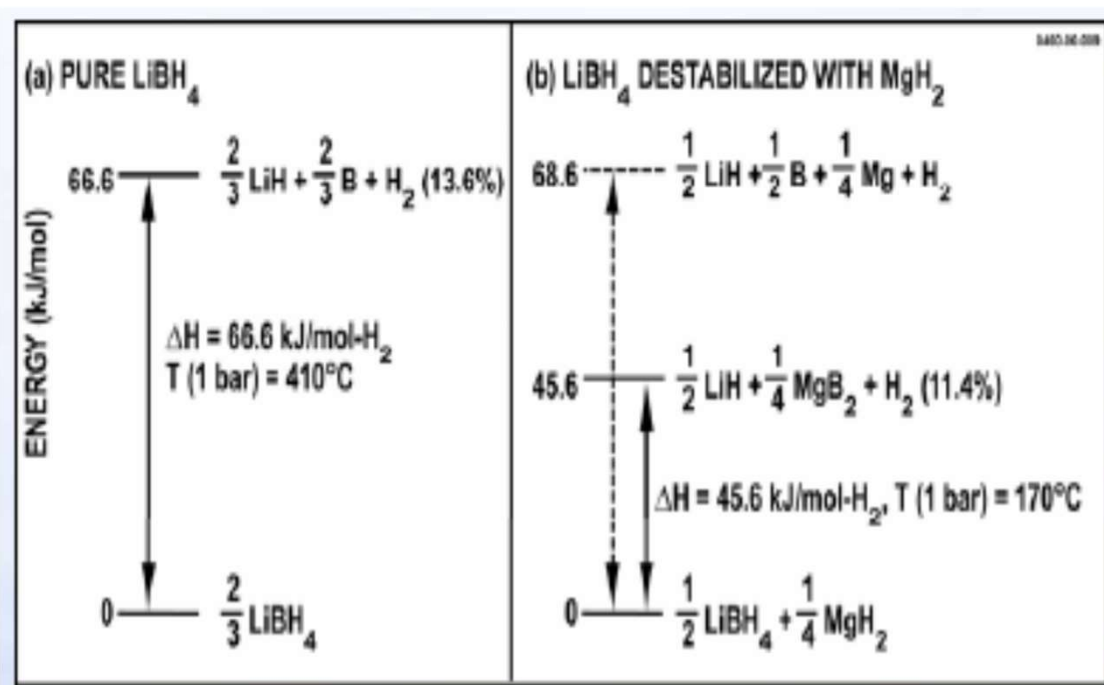
## EFECTO SINERGÉTICO:

- ✓ Co como catalizador
- ✓ CNTs favorece la nanoestructura



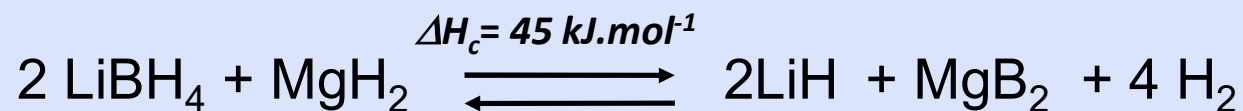
# Estrategia: desestabilización

13,5 %p/p



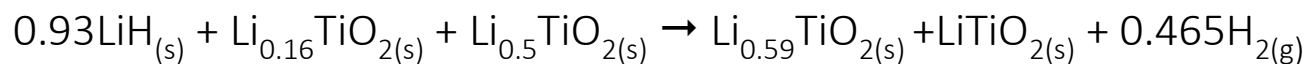
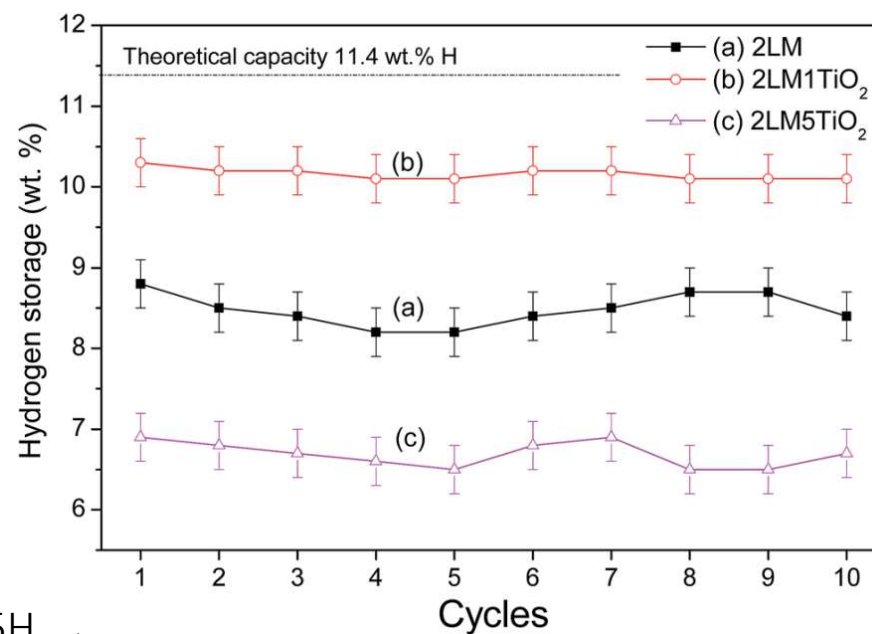
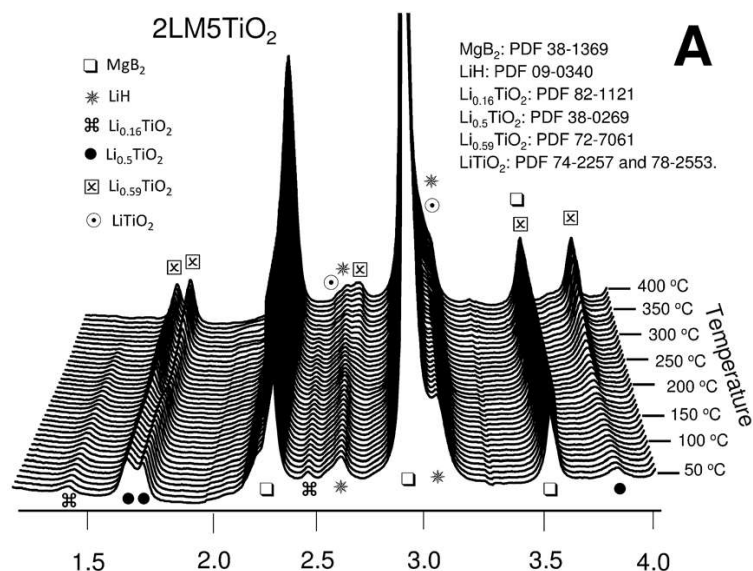
Termodinámica ✓  
 Densidad ✓  
 Cinética ???

11,5 %p/p

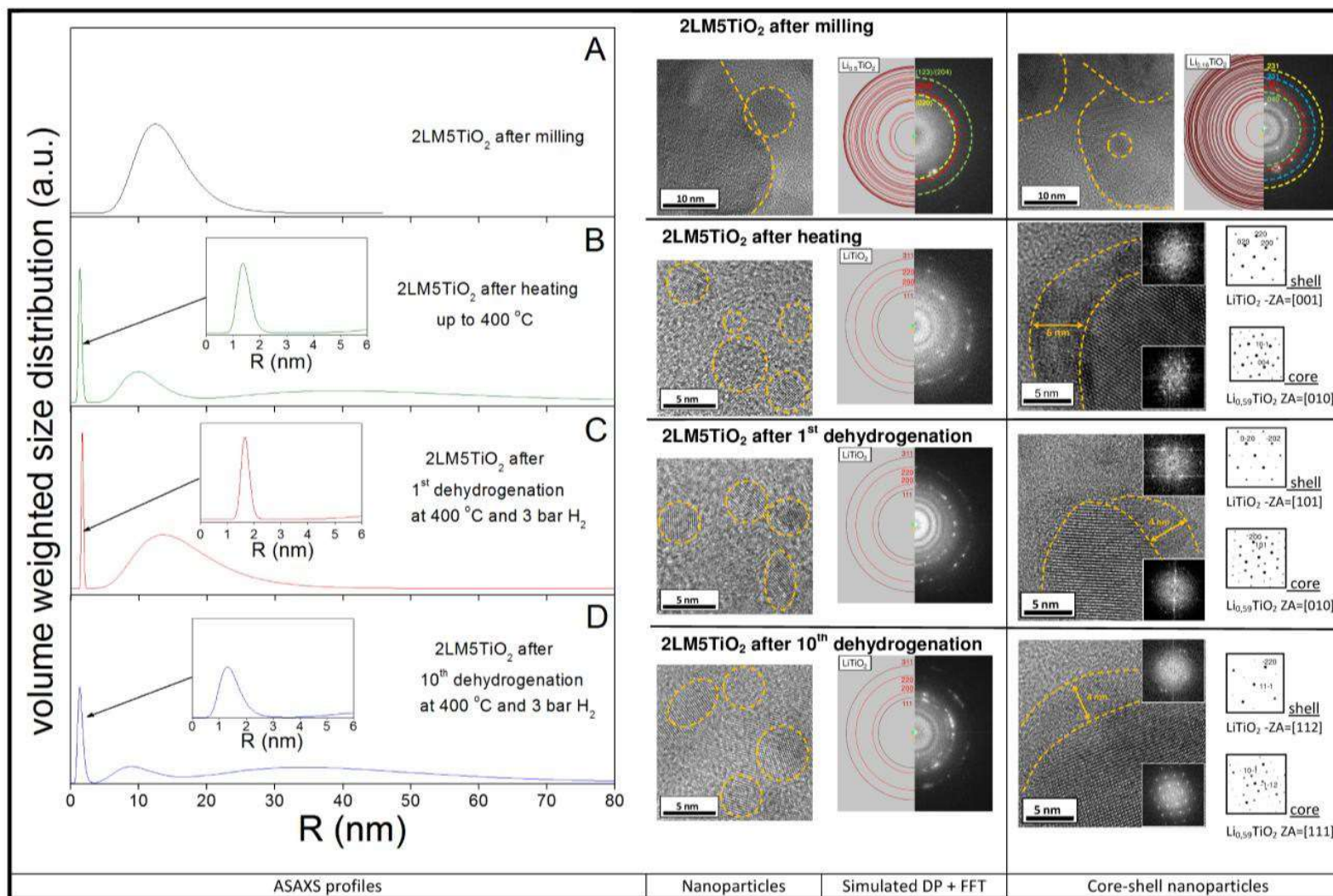




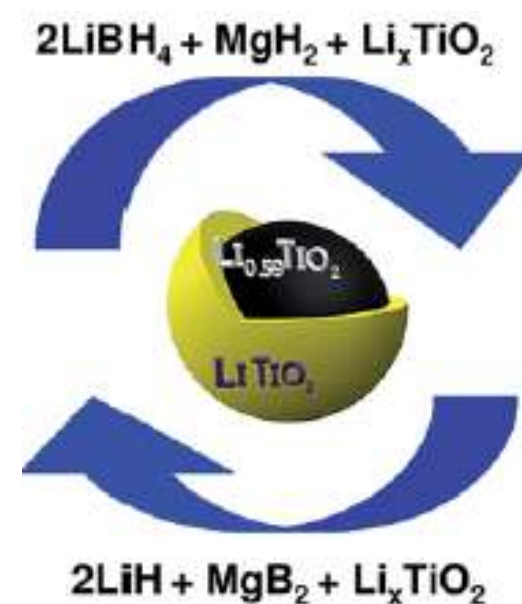
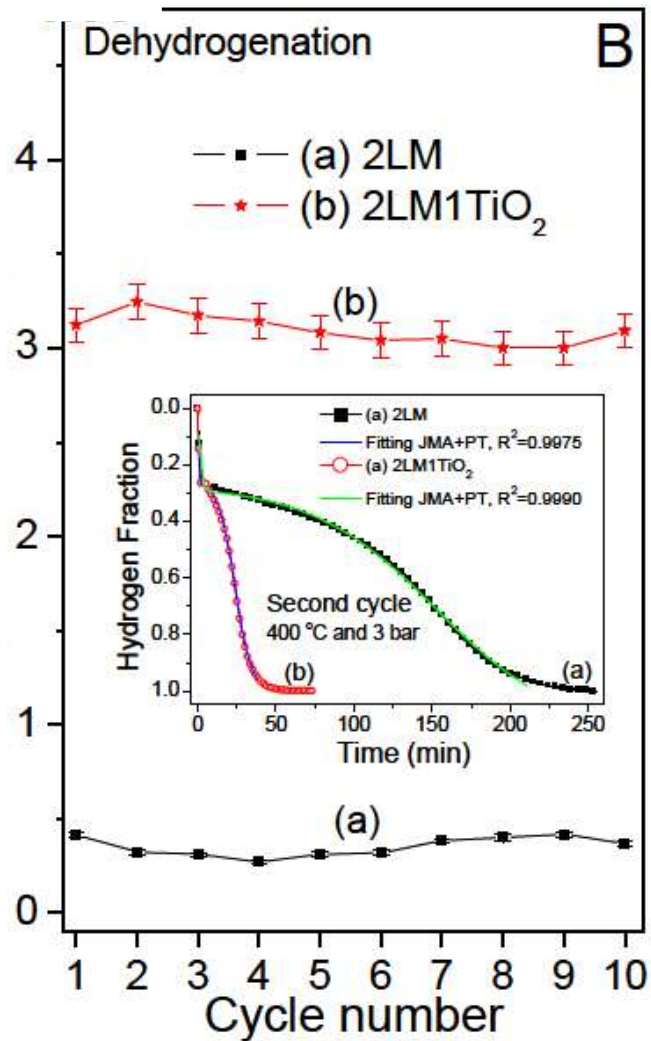
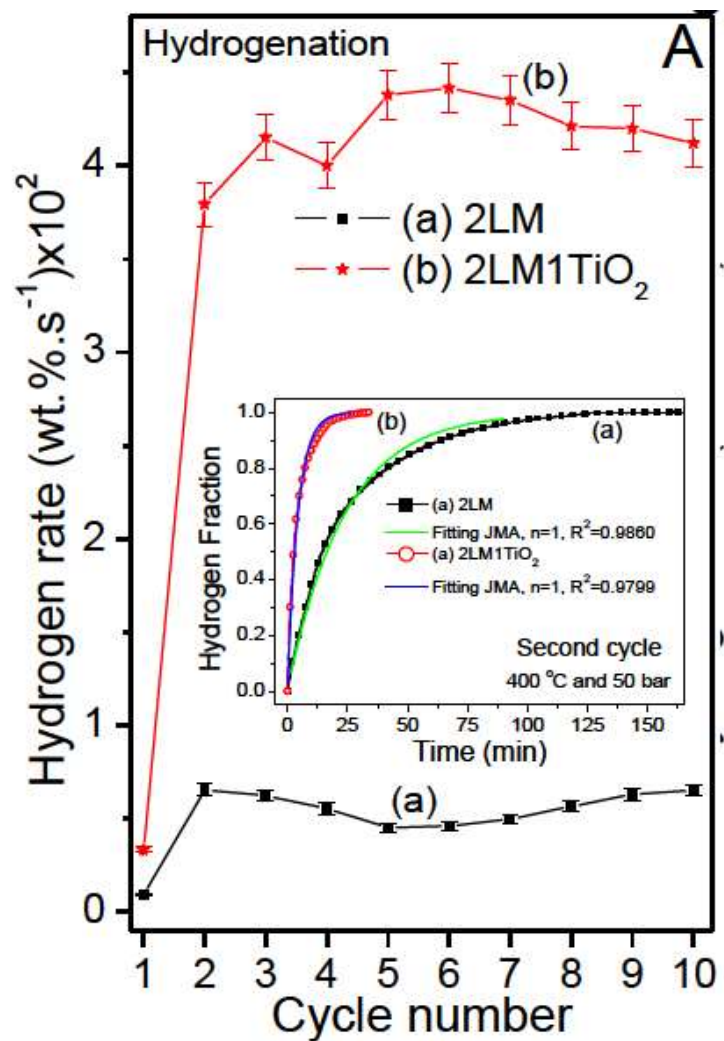
**1 mol % de TiO<sub>2</sub> agregado**  
 se forma *in-situ* nanopartículas  
 core-shell de Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>







Caracterización de la distribución de partículas nanométricas obtenida por ASAXS y HR-TEM para las fases Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> en el material 2LM5TiO<sub>2</sub> en diferentes etapas

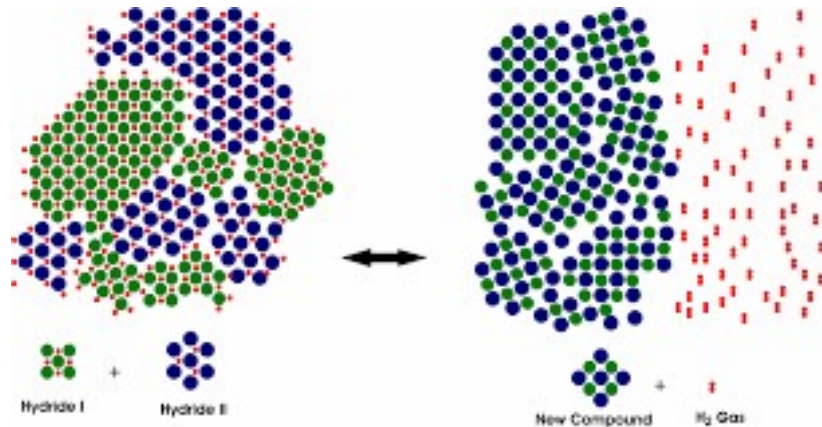


# Material compuesto (reactive hydride composite)



5,5 %p/p ;  $\Delta H = 45 \text{ kJ/mol}$

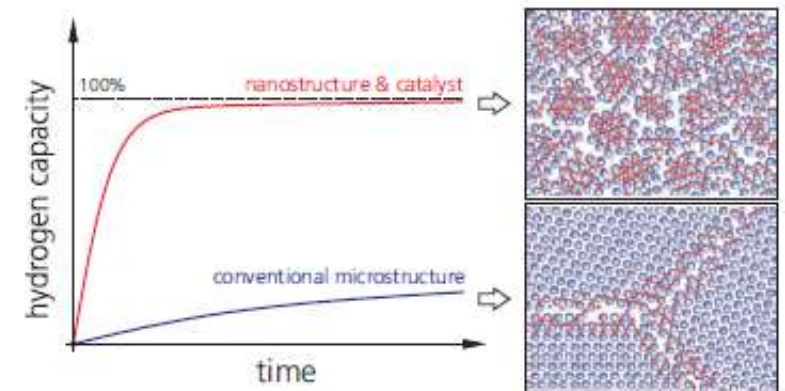
## Combinación de fases



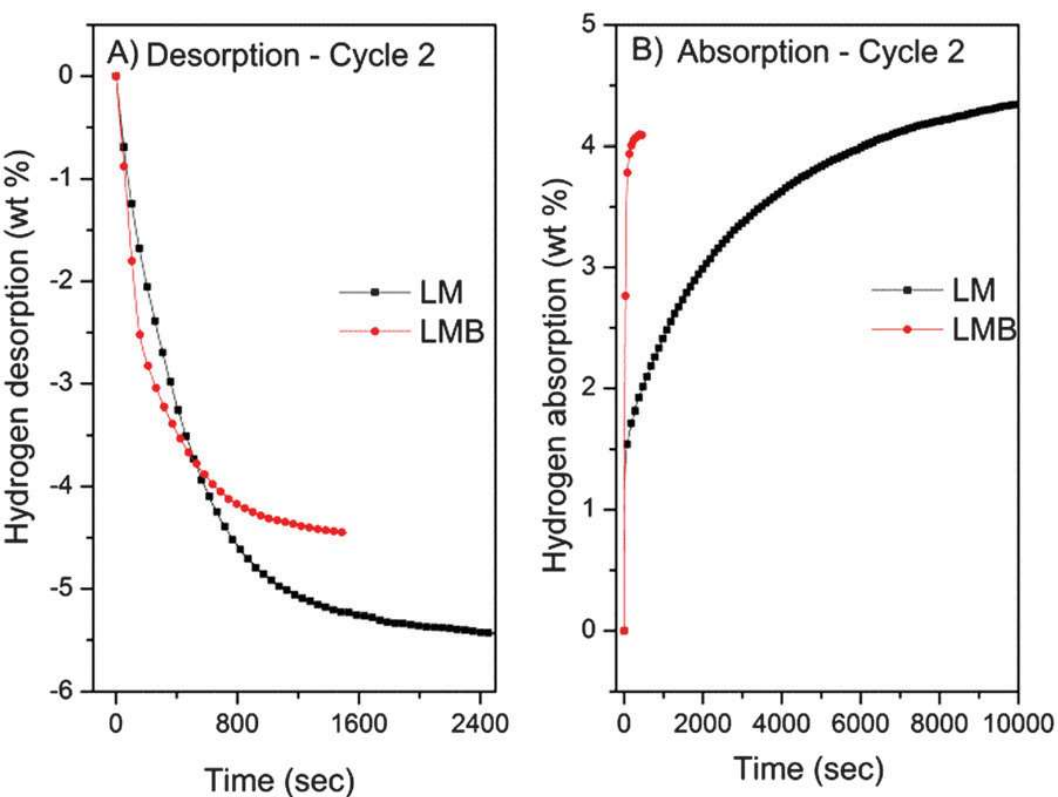
- Muestra LM: 2 LiNH<sub>2</sub> - MgH<sub>2</sub>
- Muestra LMB: 2 LiNH<sub>2</sub> - MgH<sub>2</sub> - 0.2 LiBH<sub>4</sub>



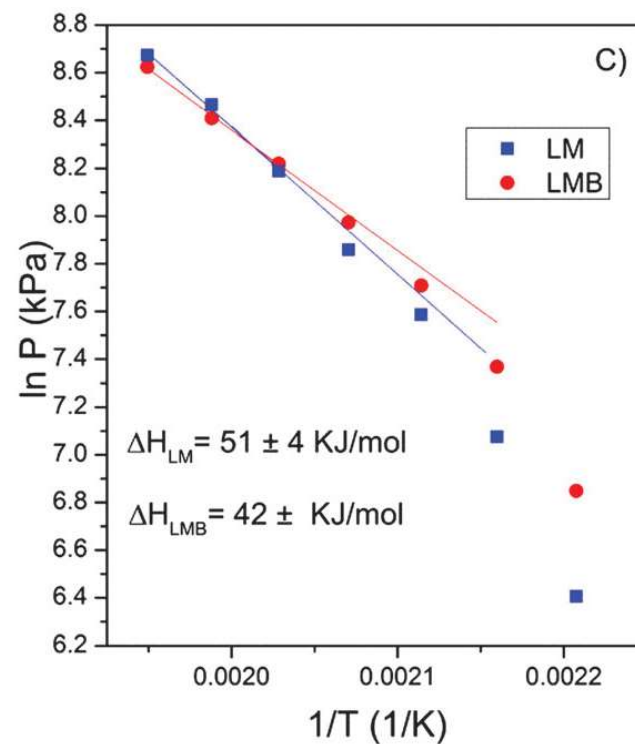
## Nanoestructura







- ✓ La velocidad de deshidrogenación aumenta en un 20%
- ✓ La mejora de velocidad de absorción es aún más notoria
- ✓ La capacidad total del sistema se ve disminuida en un 10% con el aditivo.

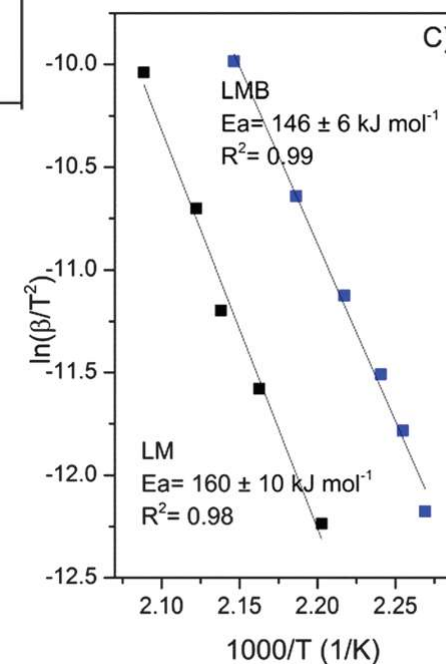


## Método de Kissinger

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{A.R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R.T_m}$$



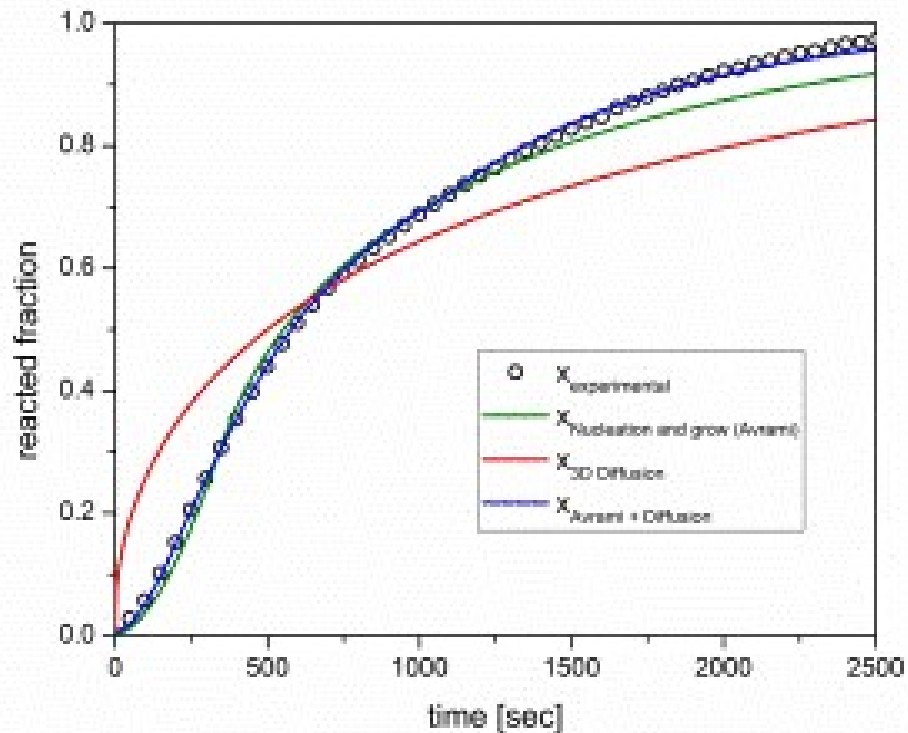
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$$



# Modelado del sistema

Mediciones de cinética usando distintas contra-presiones: 50, 450, 1000, 1500 y 2000 kPa.

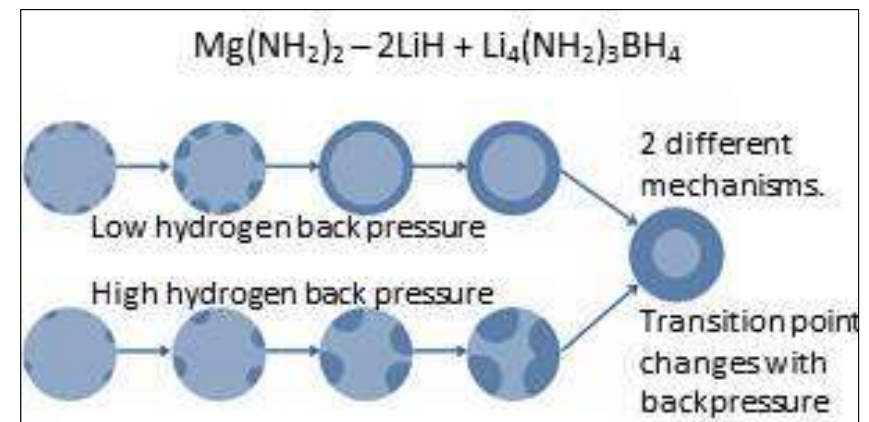
Ningún modelo ajusta en todo el rango de composiciones.



$$r(P, x) = \alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2$$

El mecanismo de reacción combina dos modelos en función de la **presión** y **composición**:

- **Bajas conversiones:** Nucleación y crecimiento (2°Avrami)
- **Altas conversiones:** Difusión 3D



# Tanque almacenador de H<sub>2</sub> modular empleando hidruros

## 1. COSTO DEL HIDROGENO VERDE

Producción de H<sub>2</sub> por electrólisis del agua  
Consumo eléctrico (energía eólica)

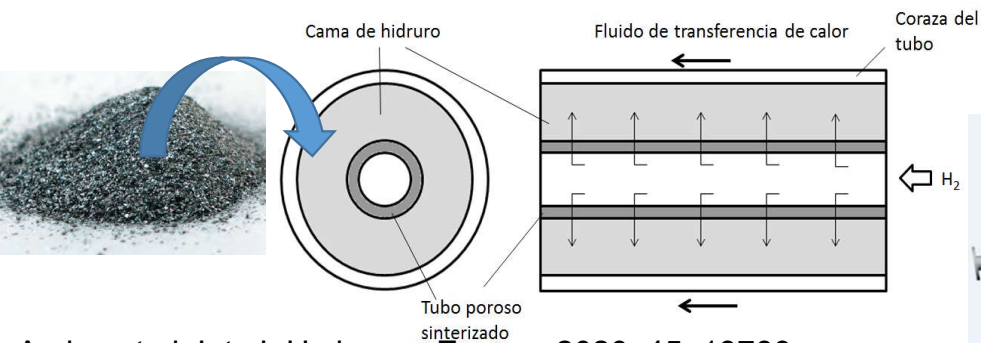
5 USD/kg H<sub>2</sub>  
20 USD/ciclo } 4 kg de H<sub>2</sub>

## 2. MATERIAL FORMADOR DE HIDRURO

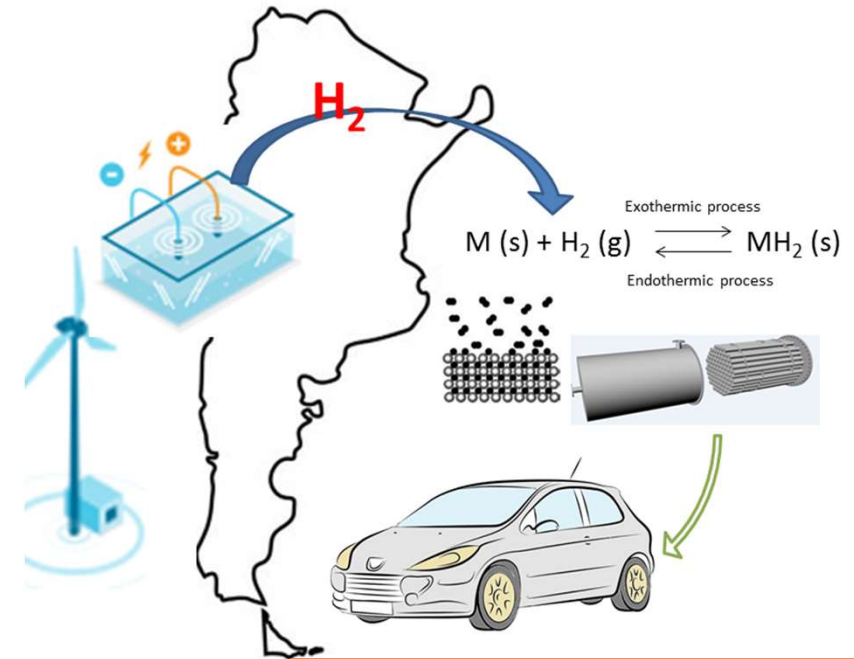


Valores competitivos empleando Mg<sup>0</sup> y Li<sup>0</sup>,  
reducción de costo ~4900 a ~2200 USD

## 3. TANQUE ALMACENADOR

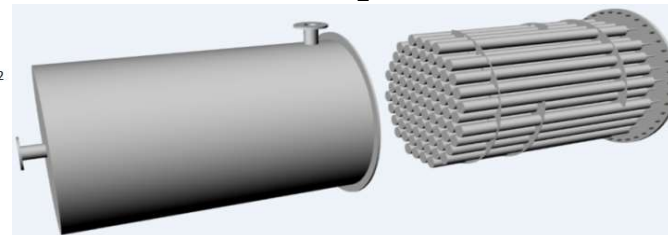


Amica et al, Int. J. Hydrogen Energy, 2020, 45, 18789



relación de costos 2: 1  
sistemas de hidruros versus  
sistemas de alta presión

Arreglo modular de tubos  
Almacena 4 kg H<sub>2</sub>

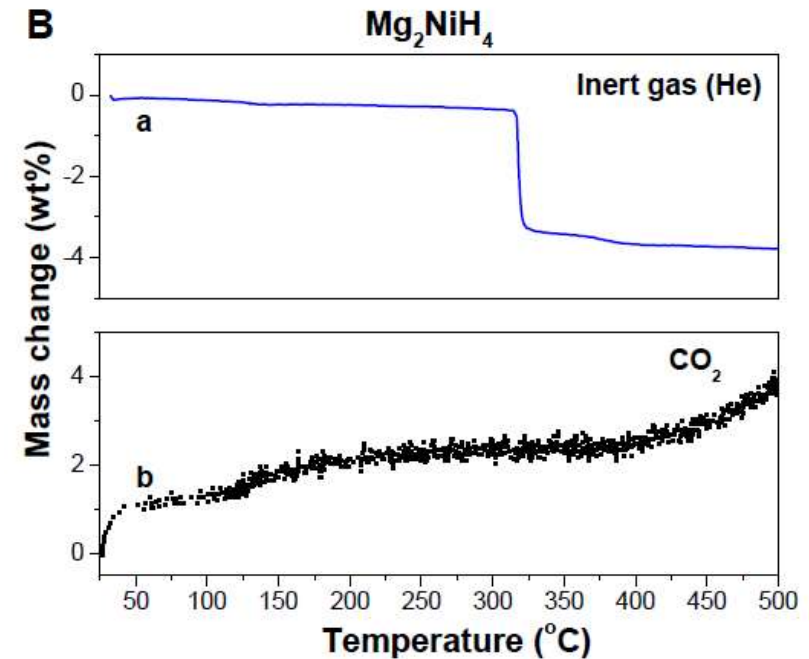
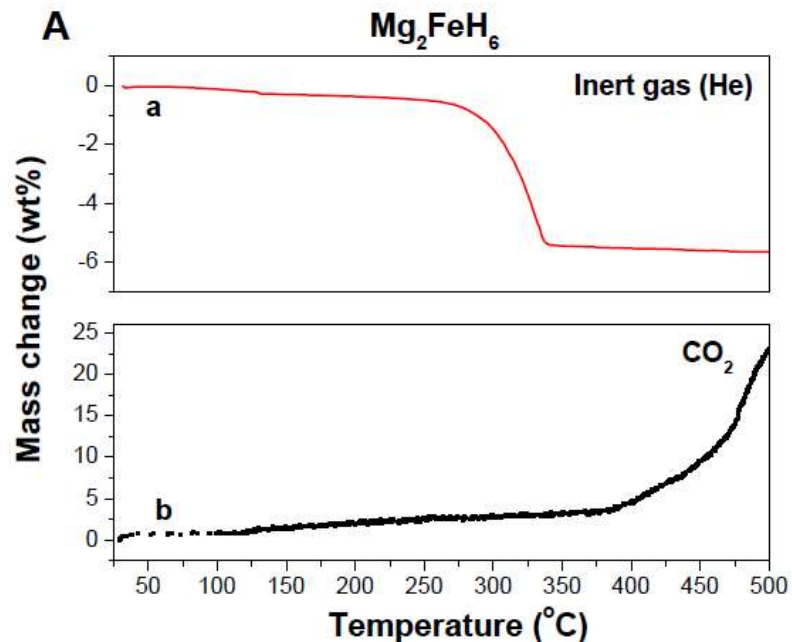


1000 u: ~8075-10100 USD  
10000 u: ~5340-6700 USD/kg H<sub>2</sub>

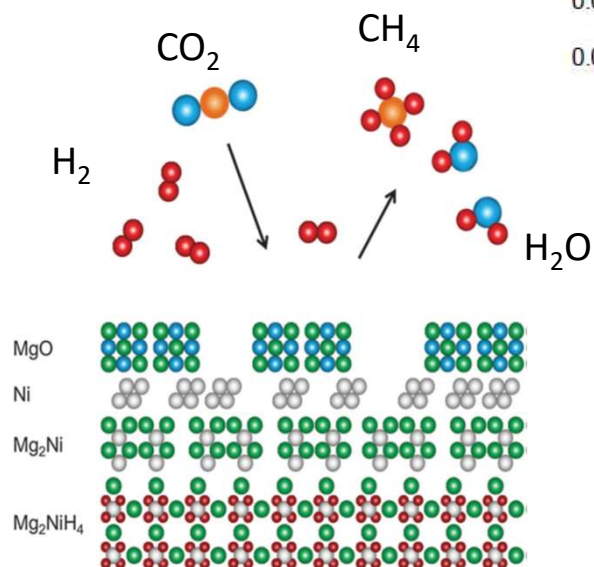
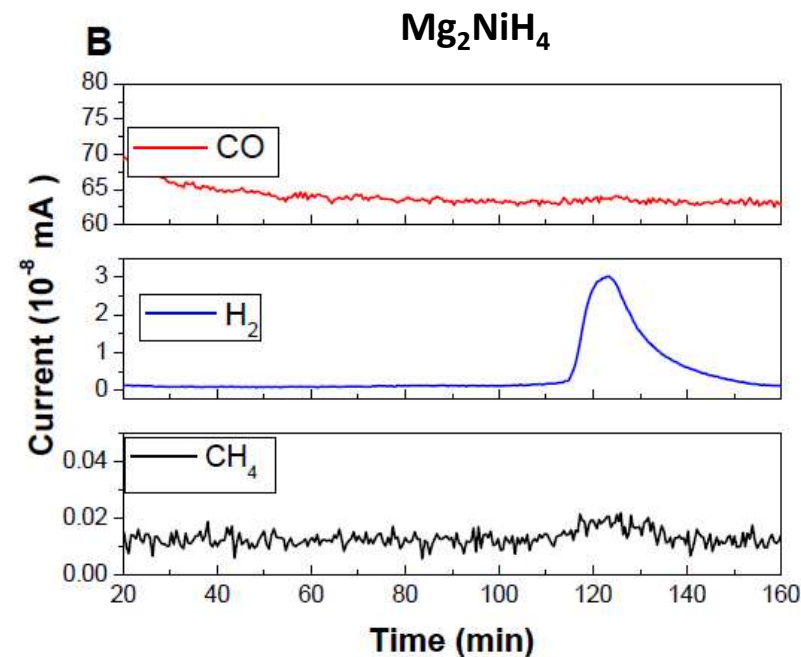
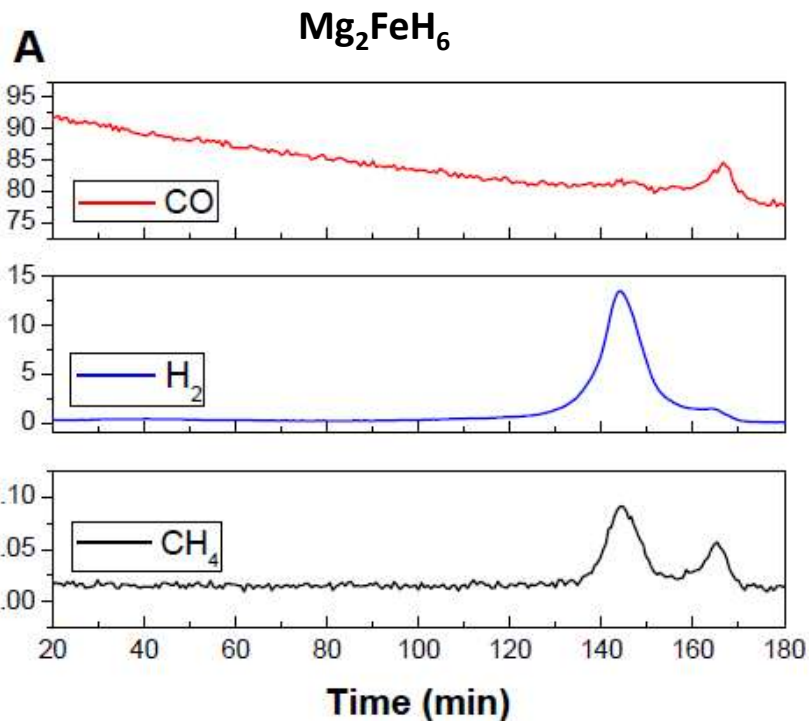


# Conversión de CO<sub>2</sub> empleando hidruros

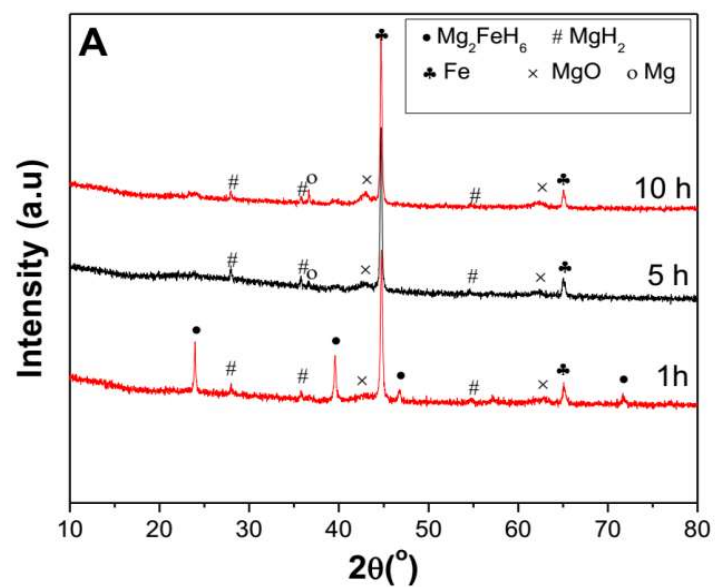
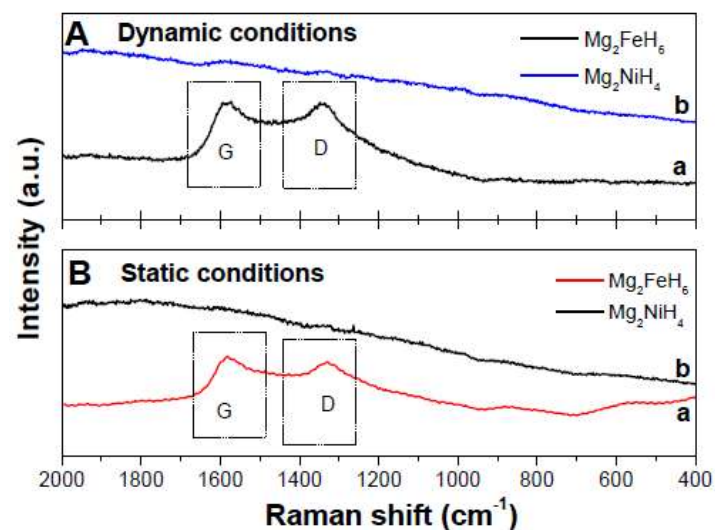
- Hidruro: portador de H<sub>2</sub> para reaccionar con CO<sub>2</sub>



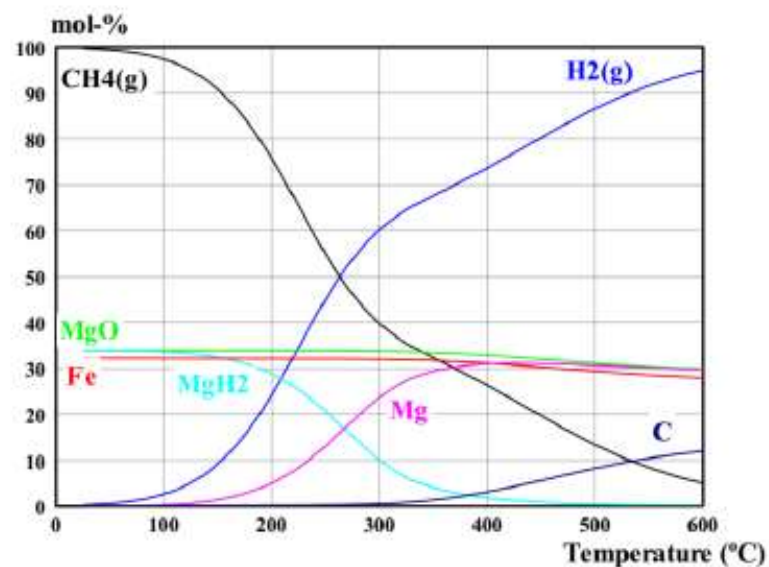
# Productos gaseosos durante la deshidrogenación en CO<sub>2</sub>



# Productos sólidos en CO<sub>2</sub>



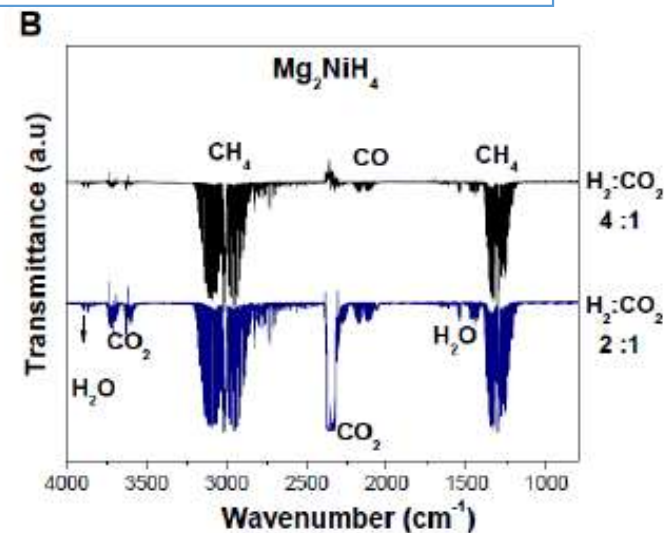
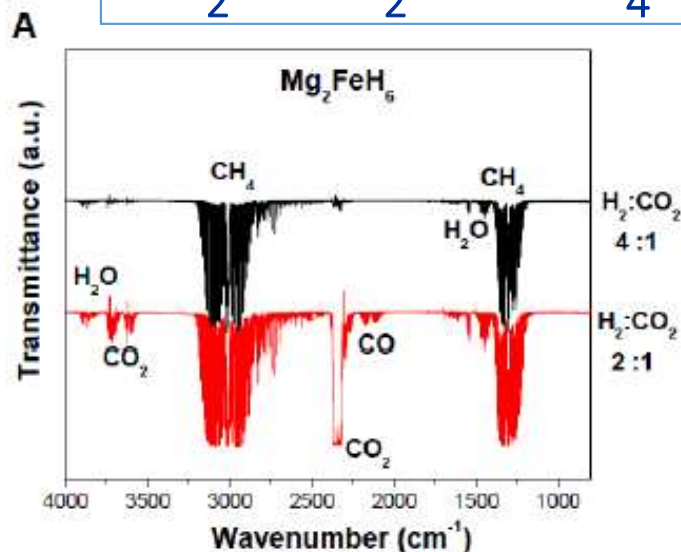
## Cálculos termodinámicos



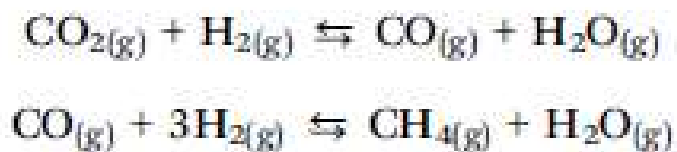




$\text{Mg}_2\text{FeH}_6$



$\text{Mg}_2\text{NiH}_4$



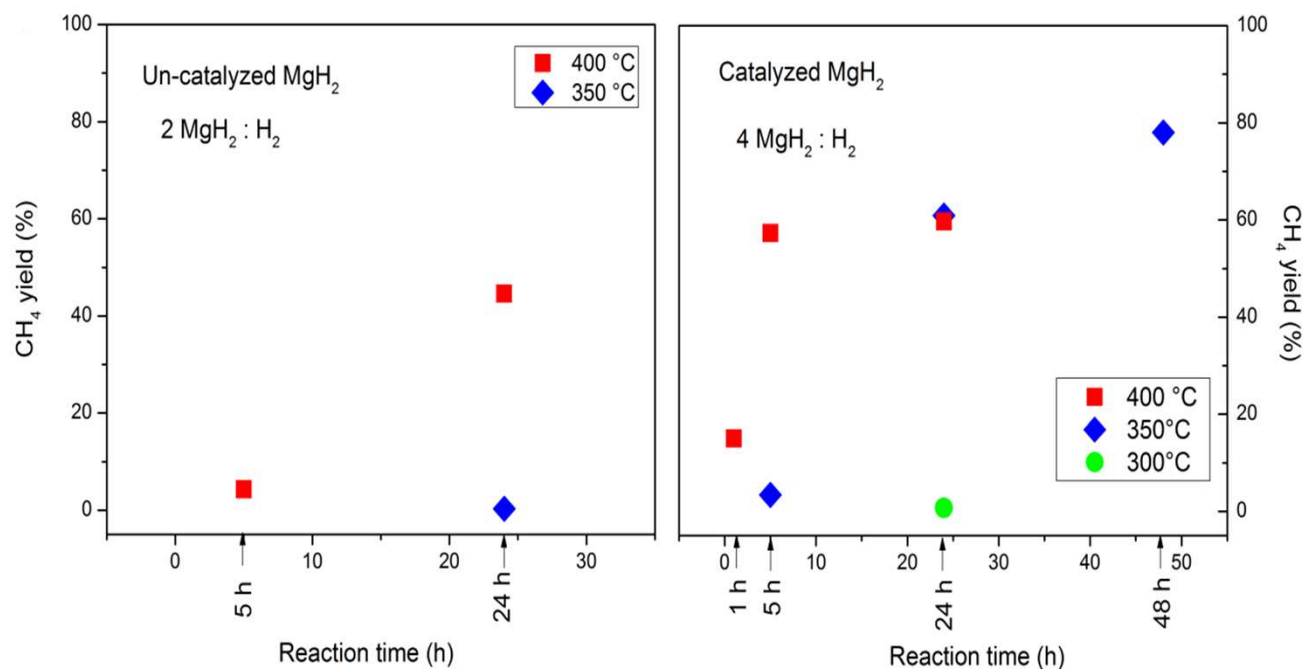
Reversa de WGSR seguida  
de metanación de CO



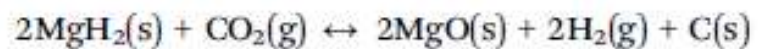
Reducción directa

- ✓ Tiempo, temperatura, relación  $\text{CO}_2:\text{H}_2$ , naturaleza del catalizador
- ✓ Efecto nanoestructura, dinámico versus estático

# Transformación de CO<sub>2</sub> empleando MgH<sub>2</sub>



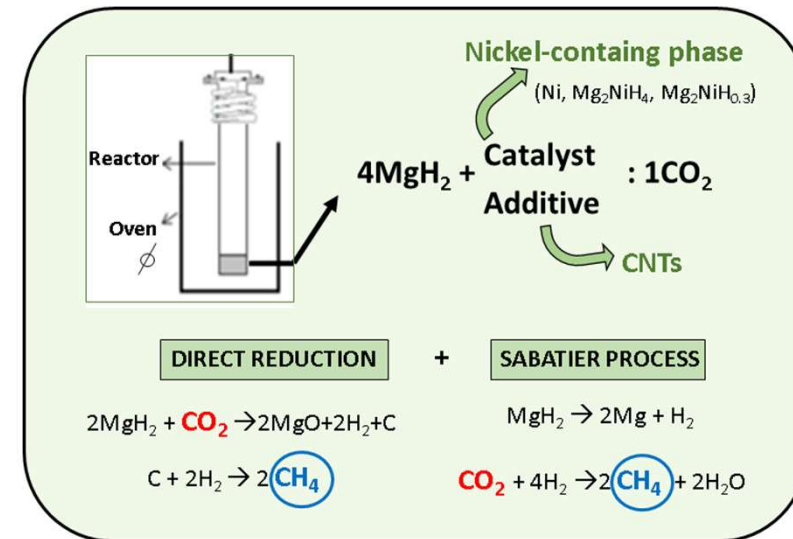
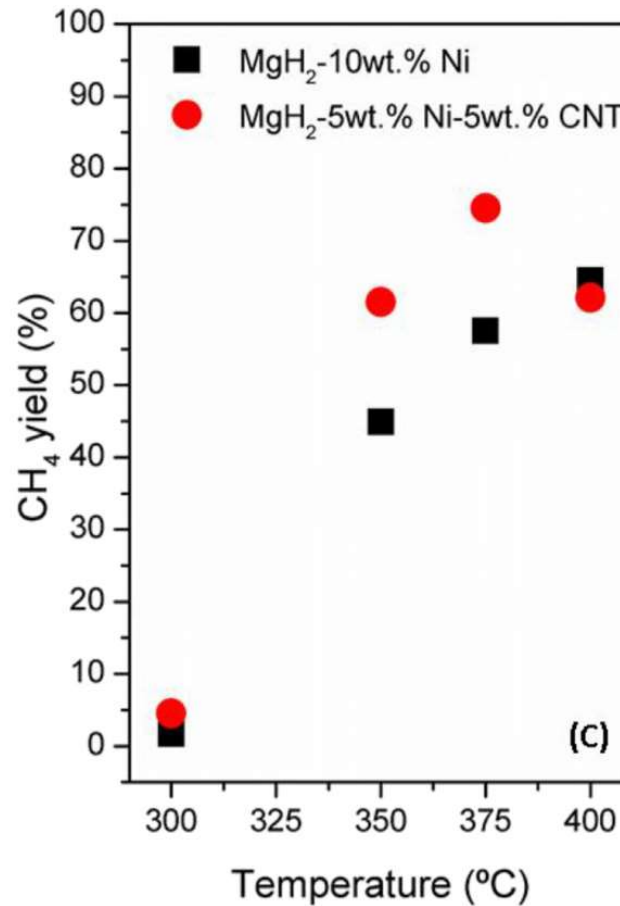
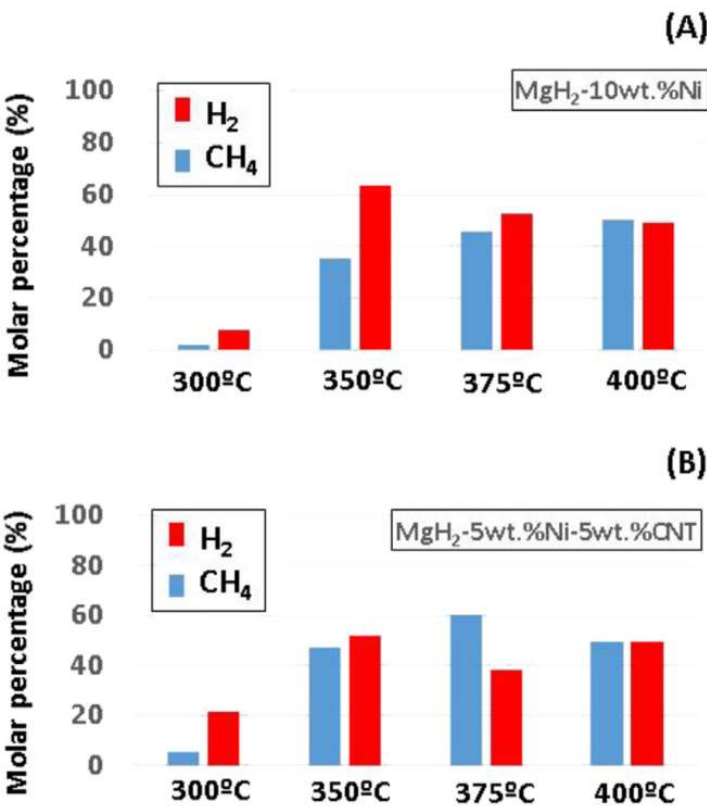
## Reducción directa (via carbono)



## Reversa de WGSR seguida de metanación de CO

✓ Tiempo, temperatura, relación CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> , naturaleza catalizador

# Sinergia de Ni y CNT para producir la mezcla H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>





## Departamento Fisicoquímica de Materiales



AMICA Guillermina  
ANDRADE GAMBOA Julio  
ARNEODO LAROCLETTE Pierre  
BARUJ Alberto  
BIASETTI Andrés  
BORZONE Manque  
CASTRO Facundo  
FERNANDEZ ALBANESI Luisa  
GASNIER Aurelien  
GAMBA Nadia  
GENNARI Fabiana  
GRASSO María Laura  
LUZI Carlos  
MEYER Gabriel  
RÍOS Ignacio  
URRETAVIZCAYA Guillermina

### Formación Académica

En Ingeniería: 7 Doc, 4 Maestría, 10 grado  
En Física: 2 Doc, 3 Maestría, 6 Posdoc, 3 grado

### Proyectos Científicos

Investigación & Desarrollo: 33 nac., 6 int.  
Transferencia de tecnología via UVT: 8

### Transferencias

Publicaciones internacionales: 110  
Informes tecnológicos: >50; Patentes: 2

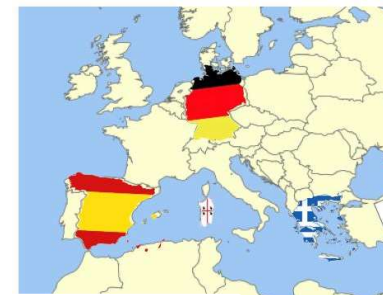
<https://fqm.cab.cnea.gov.ar/>



# Recientes proyectos y transferencias

---

✓ **Proyecto MSCA-RISE Action (Unión Europea):** colaboración internacional entre la investigación y las empresas. **Desarrollo de nuevas tecnologías en la captura y conversión de CO<sub>2</sub> (2017-2022)**



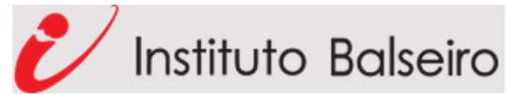
✓ **CONSULTORIA, asistir a la PRESIDENCIA DE LA NACIÓN en temas prioritarios y estratégicos para el desarrollo nacional.** Perspectivas de la producción de hidrógeno en Argentina. Su potencial y costos (Julio 2022-Enero 2023)

✓ **Proyecto Federal de Inversión 2022**, RN-5-PFI2022, "Desarrollo y diseño de un módulo de almacenamiento y compresión simultánea de hidrógeno hasta 350 bar utilizando materiales formadores de hidruros para aplicaciones móviles y estacionarias de la industria" (2023-2024).

✓ **Proyectos financiados: ANPCyT (6 PICTs, 1 FONARSEC), 4 proyectos UNCuyo, 2 asistencias a empresas en temas de H<sub>2</sub>, premios** (Distinción Franco-Argentina en Innovación 2021, premio L'Oreal-UNESCO en la categoría Beca 2022, Premio Konex diploma al mérito de la Ciencia y Tecnología 2023).

✓ **Proyectos Redes Federales de Alto impacto (2023-2027).** Reducción de las emisiones de dióxido de carbono mediante su captura y conversión a combustibles sintéticos. CapCO<sub>2</sub>

---



**Gracias por su atención**

