

## COLABORACIONES EN FÍSICA

## NANOAGREGADOS PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El consumo energético mundial ha ido aumentando desde la época preindustrial de forma considerable, como puede verse en la Figura 1. Este incremento, como se observa en la Figura 1, es debido solo parcialmente al incremento de la población, debiéndose también a otros factores como el aumento en la demanda energética en actividades como la industria, la agricultura, el transporte...

El sistema energético mundial se basa, principalmente, en el uso de combustibles fósiles. En la Figura 2 vemos que las principales fuentes de energía primaria mundial son el petróleo, el carbón y el gas natural, mientras que el uso de las energías renovables corresponde solo al 10%. Esta dependencia de los combustibles fósiles tiene importantes repercusiones negativas, tanto económicas (son energías no renovables, finitas y su agotamiento hace que el precio aumente) como ambientales (emisión de elementos contaminantes y gases de efecto invernadero a la atmósfera). Dentro de las repercusiones ambientales podemos destacar los riesgos asociados al cambio climático que afectan a la salud, los medios de subsistencia, la seguridad alimentaria, la disponibilidad de agua, la seguridad y el crecimiento económico... [3].

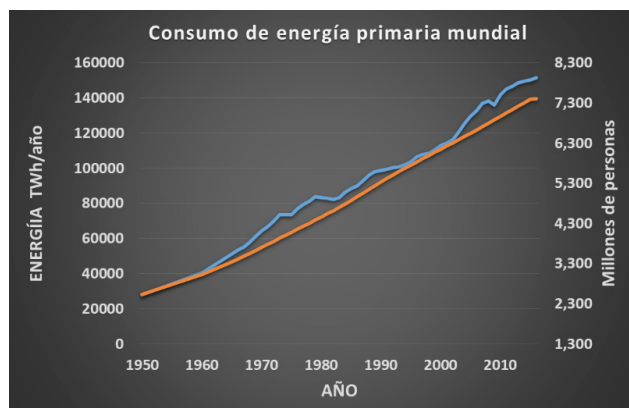


Figura 1. Consumo de energía primaria mundial y población [1,2].

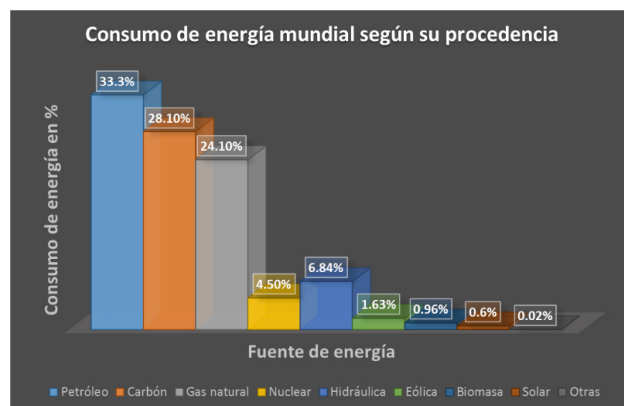


Figura 2. Consumo de energía primaria mundial por fuente de procedencia en 2016 [1].

La contaminación atmosférica es uno de los principales riesgos medioambientales para la salud ya que se relaciona de forma directa con enfermedades cerebrovasculares, cardíacas, respiratorias... Según datos recientes publicados por la OMS [4] en el año 2016 unos siete millones de personas murieron en el mundo como consecuencia de la exposición a la contaminación atmosférica (en España se estima que mueren por esta causa unas 30000 personas al año). Unos niveles bajos de contaminación en el aire mejorarían la salud cardiovascular y respiratoria de la población, tanto a largo como a corto plazo.

Según datos del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) [5] la temperatura media anual mundial ha aumentado en más de un grado desde la etapa preindustrial y la tendencia se mantiene. Por otro lado, en diciembre de 2015 en la conferencia de las Naciones Unidas sobre el cambio climático desarrollada en París [6] un gran número de países se comprometieron a mantener el aumento de la temperatura media de la Tierra muy por debajo de 2°C respecto a los niveles preindustriales, preferiblemente por debajo 1,5°C en el año 2100. Como la causa más importante del calentamiento global es el aumento de los denominados gases de efecto invernadero, siendo uno de los principales el dióxido de carbono, para cumplir este objetivo es necesario una disminución rápida de las emisiones de dióxido de carbono. Según el IPCC [5] se debe reducir de manera drástica el elevado número de toneladas de dióxido de carbono (5 millones per cápita en todo el mundo en el año 2013 [8])

y otros contaminantes (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>...) emitidas a la atmósfera disminuyendo el efecto invernadero y, así tratar de cumplir los acuerdos de la conferencia de París [6]. Es más, el IPPC indica que estas emisiones (que proceden principalmente de los combustibles fósiles) deben desaparecer completamente en el año 2050 para poder mantenerse en escenarios compatibles con subidas no superiores a 1,5°C [3]. En la Figura 3 podemos ver la evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de combustibles fósiles en España. Se observa un incremento considerable hasta el año 2007 cuando empieza a disminuir coincidiendo con la crisis económica, tendencia que se ha revertido en el 2017 coincidiendo con la recuperación de la actividad económica (incremento del 4,4% respecto al 2016).

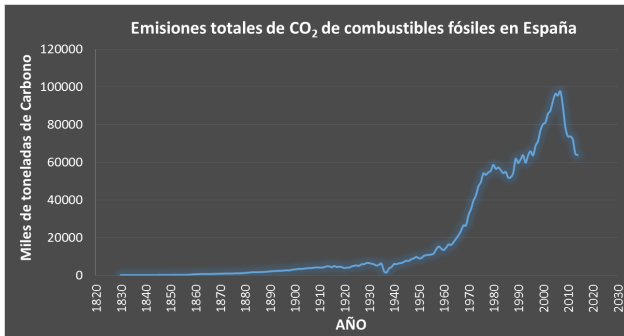


Figura 3. Emisiones totales de CO<sub>2</sub> de combustibles fósiles en España [7].

Teniendo en cuenta estos datos, está claro que es necesario fomentar el uso de energías renovables y buscar nuevas fuentes de energía más respetuosas con el medio ambiente de forma que, junto a una disminución drástica del consumo energético debido a un uso más responsable de la energía y una transición a un modelo económico y de consumo compatible con cambios climáticos moderados, se reduzca el número de toneladas de dióxido de carbono para tratar de cumplir los acuerdos de la conferencia de París [6]. Dentro de las nuevas tecnologías limpias podemos destacar, por ser una de las más prometedoras, la basada en el hidrógeno. Las principales ventajas del hidrógeno como fuente de energía son: es el gas más abundante en el universo, el combustible con la mayor energía específica, y su único residuo es vapor de agua (no produce gases de efecto invernadero). Aunque no es una fuente primaria de energía, puede generarse a partir de numerosos precursores (combustibles fósiles, energía nuclear y energías renovables), siendo la fuente de energía más limpia si se produce a partir de fuentes de energía renovable. Sin embargo, esta tecnología todavía tiene un gran reto que afrontar: el almace-

namiento del hidrógeno y su distribución de forma segura, fiable, compacta y ecológica [9,10].

Son numerosas las aplicaciones del hidrógeno como fuente de energía, aeroespaciales [11], dispositivos portátiles [12, 13], industria del transporte [14], industria naval, incremento de la autonomía en drones, generación distribuida de energía [14], almacenamiento de excedentes energía en placas de energía solar y eólica...

El transporte marítimo es una de las principales fuentes de contaminación de los océanos, y el uso de pilas de combustible de hidrógeno puede contribuir a reducir esta contaminación. Este año se ha puesto en funcionamiento el primer barco, el Energy Observer [15], que funciona a partir de energías renovables, utilizando hidrógeno producido a partir del agua del mar. Este barco va a estar dando la vuelta al mundo durante seis años, haciendo escala en cincuenta países con un claro objetivo divulgativo: es un ejemplo real de cómo se pueden aplicar los métodos para obtener energía limpia, sin generar un impacto negativo sobre el medio ambiente.

Por otro lado, debido a su peso total en el consumo de energía y, por tanto, en la emisión de elementos contaminantes y gases de efecto invernadero, la industria del transporte está haciendo grandes avances en el uso del hidrógeno. Desde el año 2008 que se desarrolló el primer automóvil eléctrico con pila de combustible de hidrógeno (el Honda FCX Clarity) han sido numerosas las iniciativas para desarrollar la tecnología necesaria y los automóviles en producción. Por ejemplo, uno de los últimos automóviles en salir al mercado ha sido el Hyundai Nexu, movido por hidrógeno con un motor eléctrico de 120 kW (163 CV), una autonomía de hasta 800 km (muy superior a la de cualquier coche eléctrico) y un tiempo de recarga de los depósitos de hidrógeno de 5 minutos. Este tipo de automóviles se recarga de forma similar a un automóvil convencional, siendo el principal inconveniente para su uso la falta de estaciones de servicio de recarga de hidrógeno, denominadas hidrogeneras. Actualmente en España solo hay seis hidrogeneras aunque se pretende que sean 20 antes del año 2020.

Como he comentado anteriormente, el principal problema para el uso del hidrógeno como fuente de energía es su almacenamiento. Como podemos ver en la Figura 4, el hidrógeno tiene una alta densidad energética gravimétrica (relación energía/peso), tres veces mayor que la gasolina. Sin embargo, presenta una baja densidad volumétrica (relación energía/volumen), cuatro veces menor que la gasolina. En consecuencia, para alma-

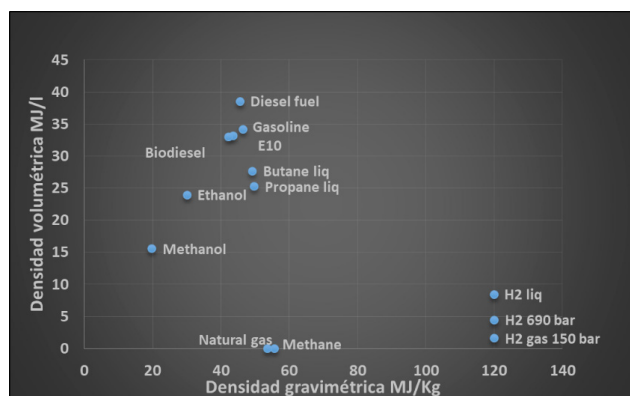


Figura 4. Densidades de energía de varios combustibles.

cenar la misma cantidad de energía el hidrógeno requiere de depósitos de mayor volumen que otros combustibles. El reto que tenemos por delante es almacenar la mayor cantidad de hidrógeno en el menor volumen y con el menor peso posible de forma segura, fiable y compacta.

Existen diferentes maneras de almacenar hidrógeno entre las que se pueden destacar: como hidrógeno comprimido, como hidrógeno líquido, y como hidrógeno almacenado en materiales [9,10]. En el primer caso se necesitan tanques de alta presión lo que requiere depósitos pesados y voluminosos y plantea cuestiones de seguridad en caso de fuga o accidente; a pesar de ello es el método más utilizado, por ejemplo en automoción. En el segundo caso, el hidrógeno se encuentra enfriado a temperaturas de  $-253^{\circ}\text{C}$ , para lo que se requiere gastar una cierta cantidad de energía y un aislamiento muy bueno para mantener esa temperatura. La tercera opción es considerada como la alternativa a las dos primeras, con mayor capacidad de almacenamiento, eficiencia y seguridad ya que permite el uso de tanques más ligeros, baratos y seguros al trabajar a temperatura ambiente y presión atmosférica. Dentro de este grupo se encuentran, entre otros, los materiales basados en carbono, los hidruros metálicos y las nanoestructuras y agregados.

Los agregados son nanopartículas formadas por átomos o moléculas de entre 3 y 3000 unidades. El interés de estos sistemas se debe a que sus propiedades son muy diferentes de las que presentan el átomo aislado o la fase extensa, aunque estén formados por los mismos elementos. Esto es debido a que la relación entre el número de átomos en la superficie y el de átomos en el interior es mucho mayor en el agregado que en la fase extensa. Una de las características más importante de los agregados es que sus propiedades (estructurales, electrónicas, ópticas e incluso la reactividad) dependen muy fuertemente del

tamaño del mismo, es decir, del número de átomos que forman el agregado y del entorno en que se encuentran (libres o soportados sobre algún sustrato). Un ejemplo muy claro de la dependencia de las propiedades físicas y químicas con el tamaño del agregado y el entorno es el caso de los agregados formados por átomos de oro: mientras que el oro es uno de los metales menos reactivos en su fase extensa, los agregados de oro de tamaño menor de 2 o 3 nanómetros presentan una alta actividad catalítica, que depende del tamaño del agregado, del número de electrones que lo forman, y del sustrato que lo soporta [16]. Además del efecto del tamaño, algunas de las propiedades de esos agregados dependen mucho de su composición química. De forma que podemos tener agregados (denominados agregados dopados o bimetálicos) en los que se ha introducido o sustituido uno o varios átomos por otros diferentes y cuyas propiedades dependen también de la posición relativa de los diferentes elementos que lo forman. Por ejemplo, el agregado de oro neutro con 13 átomos presenta una estructura amorfa, sin embargo, introducir un único átomo dopante de wolframio o molibdeno es suficiente para pasar de una estructura amorfa a una geometría altamente simétrica [17].

Estos efectos de tamaño y composición proporcionan mucha flexibilidad a la hora de diseñar agregados con las propiedades adecuadas a un objetivo concreto. Por lo que el campo de aplicación de estos sistemas es muy grande.

Por otro lado, hacer análisis teóricos mediante simulaciones numéricas con ordenadores nos puede proporcionar amplia información sobre las propiedades de determinados sistemas físicos y permite comparar los resultados obtenidos con los experimentos, verificarlos y hacer propuestas de posibles resultados en situaciones en las que el acceso experimental es muy difícil, es muy caro o es prácticamente imposible (muy altas presiones o temperaturas, por ejemplo). El procedimiento aporta flexibilidad, permite obtener una visión más completa del problema y economiza esfuerzos y tiempo al optimizar y rentabilizar mejor los recursos invertidos en el estudio. Por ello, hoy en día se utiliza para el diseño de nuevos materiales que pudieran tener propiedades específicas de interés para aplicaciones industriales [18].

En los últimos años ha aumentado mucho el interés en el uso de los hidruros de aluminio para almacenar hidrógeno debido a su bajo coste y alto contenido de hidrógeno. Sin embargo, estos materiales presentan dos

problemas: baja cinética de reacción y altas barreras de disociación del hidrógeno, lo que dificulta la adsorción y desorción del mismo y por tanto su uso para las posibles aplicaciones del hidrógeno. Una solución para favorecer la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de estos sistemas es, por un lado, reducir el tamaño del mismo a escala nanométrica (trabajando con agregados de aluminio) para favorecer la adsorción de hidrógeno y, por otro lado, introducir un átomo dopante. Este procedimiento de dopaje con metales de transición disminuye mucho la barrera de disociación del hidrógeno, como se ha demostrado recientemente mediante simulaciones numéricas en superficies de aluminio [19,20]. En la Figura 5 podemos ver el efecto que produce reducir el tamaño del sistema y de introducir un átomo dopante en la altura de la barrera de disociación, comparando los resultados para una superficie de aluminio pura y dopada y para diferentes tamaños de agregados de aluminio puros y dopados.

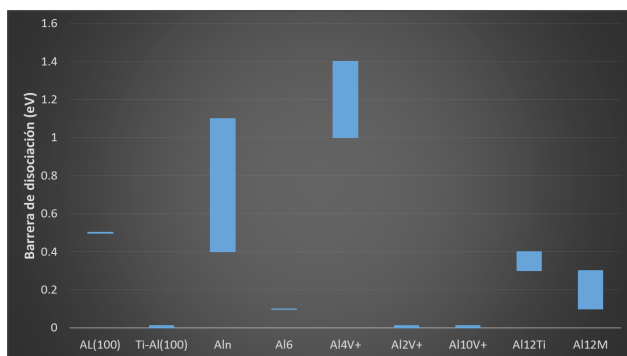


Figura 5. Barrera de disociación de la molécula de H<sub>2</sub> en los siguientes sistemas: Al(100), Ti-Al(100), Al<sub>n</sub> n<6, Al<sub>6</sub>, Al<sub>4</sub>V<sup>+</sup>, Al<sub>2</sub>V<sup>+</sup>, Al<sub>10</sub>V<sup>+</sup>, Al<sub>12</sub>Ti, Al<sub>12</sub>M M=Cr, Mo y W. Las barras muestran el rango de energías para los diferentes tamaños o átomos dopantes.

Los agregados de aluminio dopados con vanadio, Al<sub>n</sub>V<sup>+</sup> es uno de los sistemas para almacenar hidrógeno que verifican las dos condiciones expuestas anteriormente, por lo que se están trabajando mucho con ellos tanto experimentalmente [21, 22] como mediante simulaciones numéricas [22, 23]. Para agregados con n≤17 el átomo de vanadio se encuentra en la superficie del agregado y puede interactuar con la molécula de hidrógeno favoreciendo su adsorción. Para los tamaños más pequeños, 2 < n < 8 y n=10, se ha estudiado la adsorción de H<sub>2</sub> molecular y atómico [22]. En el primer caso la molécula se adsorbe físicamente siempre en posición top sobre el átomo de vanadio (con uno de los hidrógenos unido al vanadio) formando un estado intermedio antes de disociarse. En el segundo caso la posición de adsor-

ción de los átomos de hidrógeno depende del tamaño del agregado, mostrando la energía de adsorción del hidrógeno una fuerte dependencia con el tamaño del mismo. Para aquellos tamaños para los que la molécula adsorbida muestra una distancia mayor, la disociación de la molécula se ve favorecida, dando lugar a una barrera de activación pequeña o, incluso, nula. En la Figura 6 se observa que para Al<sub>2</sub>V<sup>+</sup> la disociación se produce sin barrera mientras que en el caso del Al<sub>4</sub>V<sup>+</sup> existe una barrera disociación elevada seguida de una barrera de difusión. Sin embargo, como vemos en la misma Figura 6, para n=2 los átomos de hidrógeno, una vez disociados, se mantienen adsorbidos sobre el vanadio dificultando la adsorción de más moléculas de hidrógeno.

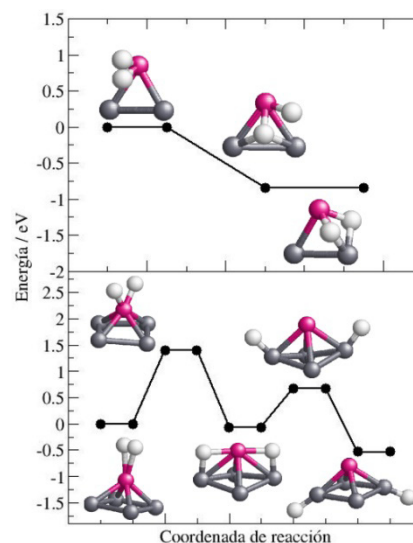


Figura 6. Camino de reacción de la adsorción disociativa de H<sub>2</sub> en los agregados Al<sub>2</sub>V<sup>+</sup> y Al<sub>4</sub>V<sup>+</sup>.

A pesar del esfuerzo que se está realizando en el análisis de estos nuevos materiales con mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, aún está por resolver cómo almacenar la mayor cantidad de hidrógeno, en el menor volumen y con el menor peso posible, de forma segura, fiable y compacta, que sirva para las diferentes aplicaciones. Este problema es, sin duda, un gran reto para la comunidad científica.

## REFERENCIAS

- [1] <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html>.
- [2] <https://countrymeters.info/es/World>.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC special report on global warming of 1.5°C. 48<sup>th</sup> Ses-



- sion of the IPCC, Incheon, South Korea, published online October 8, 2018. <https://www.ipcc.ch/sr15>.
- [4] <http://www.who.int/es/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>.
- [5] <https://www.ipcc.ch/sr15>.
- [6] <http://newsroom.unfccc.int/es/noticias/final-cop21>.
- [7] Datos de Hannah Ritchie and Max Roser (2018) - "Fossil Fuels". Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: '<https://ourworldindata.org/fossil-fuels>' [Online Resource].
- [8] <http://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.PC?end=2013&start=2003>.
- [9] Niaz S, Manzoor T, Pandith AH (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50, 457–469.
- [10] Abdalla M, Hossain S, Nisfindy OB, Azad AT, Dawood M, Azad AK (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy conversion and management* 165, 602–627.
- [11] Cecere D, Giacomazzi E, Ingenito A (2014). A review on hydrogen industrial aerospace applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 10731–10747.
- [12] Dyer CK (2002). Fuel cells for portable applications. *Fuel Cells Bulletin* 2002, 8–9.
- [13] Heinzl A, Hebling C, Müller M, Zedda M, Müller C (2002). Fuel cells for low power applications. *Journal of Power Sources* 105, 250–255.
- [14] Carrette L, Friedrich KA, Stimming U (2000). Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. *ChemPhysChem* 1, 162–193.
- [15] <http://www.energy-observer.org/en>.
- [16] Haruta H (1997). Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* 36, 153–166 y referencias en este trabajo.
- [17] Li X, Kiran B, Li J, Zhai HJ, Wang LS (2002). Experimental Observation and Confirmation of Icosahedral  $W@Au_{12}$  and  $Mo@Au_{12}$  Molecules. *Angewandte Chemie International Edition* 41, 4786–4789.
- [18] Nørskov JK, Bligaard T, Rossmeisl J, Christensen CH (2009). Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chemistry* 1, 37–46.
- [19] Guo L, Yang Y (2013). Theoretical investigation of molecular hydrogen adsorption and dissociation on  $Al_nV$  ( $n = 1-13$ ) clusters. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 3640–3649.
- [20] Zheng MM, Ren TQ, Chen G, Kawazoe Y (2014). Improved Interaction of Hydrogen on Transition-Metal-Doped Al(100) Stepped Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 7442–7450.
- [21] Lang SM, Claes P, Neukermans S, Janssens E (2011). Cage Structure Formation of Singly Doped Aluminum Cluster Cations  $Al_nTM^+$  ( $TM = Ti, V, Cr$ ). *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* 22, 1508–1514.
- [22] Vanbuel J, Fernández EM, Ferrari P, Gewinner S, Schöllkopf W, Balbás LC, Fielicke A, Janssens E (2017). Hydrogen chemisorption on singly vanadium doped aluminum clusters. *Chemistry: A European Journal* 23, 15638–15643.
- [23] Fernández EM, Vega A, Balbás LC (2013). Theoretical study of  $Al_nV^+$  clusters and their interaction with Ar. *The Journal of chemical physics* 139, 214305.

Eva María Fernández Sánchez  
Dpto. de Física Fundamental