

EL HIDRÓGENO, FUENTE DE ENERGÍA DEL FUTURO: CÓMO DETERMINAR SU CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO

RAFAEL BOLÍVAR LEÓN

*Grupo de investigación en Corrosión
Universidad Industrial de Santander
rbolivar1@hotmail.com*

IVÁN URIBE PÉREZ

*Escuela de Ingeniería Metalúrgica
Grupo de investigación en Corrosión
Universidad Industrial de Santander
iuribe@uis.edu.co*

RESUMEN

La utilización del hidrógeno como fuente de energía es hoy día la más promisoría que existe para remplazar los combustibles fósiles debido a su facilidad de manipulación que no implica los riesgos de la energía nuclear. Entre los diferentes sistemas propuestos para el almacenamiento, las nanofibras y nanotubos de carbono han reportado las más altas capacidades. El presente estudio ha originado el entendimiento, conceptualización y desarrollo de técnicas para determinar los parámetros de almacenamiento del hidrógeno en nanofibras de carbono por métodos electroquímicos y la influencia de los materiales elegidos en la construcción de electrodos.

PALABRAS CLAVE: Almacenamiento de hidrógeno, Nanofibras de carbono, Hidrógeno.

ABSTRACT

Actually, the use of hydrogen like energy is the more successful to replace the oil because of facility manipulation and don't have the risk of the nuclear energy. The best storage capacity have been reported to nanofibers and nanotubes carbon. This study have began the knowledge, conceptualization and development of electrochemical methods to mesured the storage capacity and ases the influence of materials choose in the making electrodes.

KEY WORDS: Hydrogen Storage, Carbon nanofibers, Hydrogen.

HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA

Actualmente las necesidades energéticas mundiales se cubren principalmente con fuentes fósiles, de ellas el petróleo es la más utilizada. Los yacimientos petrolíferos de fácil extracción estarán agotados para el 2010 y su

agotamiento total se estima para 2040, para el gas natural en el 2060. Además del problema de agotamiento, las emisiones asociadas con su uso han ocasionado otro problema global ampliamente conocido. Se hace necesario encontrar nuevas fuentes de energía. La energía nuclear, aunque no afecta el clima y puede tener aplicación global, trae consigo el problema de su manipulación y sus

desechos, además de no ser todavía masificable. La energía solar, puede ser aplicada directamente como reacción (fotovoltaico, fotoadsorador), energía eléctrica o hidráulica, pero depende de las condiciones de tiempo y de las estaciones. La humanidad no puede someterse a estas variables. El hidrógeno es la fuente de energía que no tiene los problemas anteriormente mencionados, ya que es renovable, ecológica y disponible globalmente, además su masificación podría realizarse utilizando la infraestructura que actualmente pertenece a la industria petrolera[1]. Desde el punto de vista energético, 1 kg de H₂ contiene la misma cantidad de energía que 2,1 kg de gas natural o 2,8 kg de gasolina. La relación de energía/volumen es cerca de un cuarto la del petróleo y un tercio la del gas natural. Su densidad es 0.0899 g/L en estado gaseoso y 70,99 g/L en estado líquido[2]. Una comparación energética en peso se puede observar en la siguiente tabla.

Tabla 1. Comparación energética de diferentes combustibles [2]

Combustible	Medio de almacenamiento	Densidad de energía / peso [kWh/kg]
Hidrógeno	Gas (30 MPa), líquido (-235°C)	33,3
Gas Natural	Gas (30 MPa), líquido (-162°C)	13,9
Propano	Líquido	1,9
Metano	Líquido	5,6
Gasolina	Líquido	12,7
Diesel	Líquido	11,6
Electricidad	Químico (baterías)	0,03

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Como se sabe, el almacenamiento de hidrógeno se hace en forma líquida, gaseosa, por fisiorción o quimisorción en un material. Al ser gaseoso debe contarse con un tanque de alta presión, lo que implica aumento de peso y gran peligro en caso de accidente. Al ser líquido, necesita de un sistema criogénico con aislamientos especiales; este sistema podría consumir cerca del 40% de la energía producida por una celda de combustible en el caso de aplicación vehicular. La quimisorción se realiza en hidruros metálicos y su inconveniente es el peso. La fisiorción se hace sobre superficies de alta área superficial en materiales como carbón activado (AC), nanofibras de carbono (GNF) y nanotubos de carbono (NT) de una sola pared (SWNT) o multipared (MWNT). [3 al 6]. Se ha encontrado que en los anteriores materiales la capacidad de almacenamiento de hidrógeno varía, entre menos del 1 hasta 67% wt. [3,7a 16]

El almacenamiento de hidrógeno es el principal obstáculo tecnológico en la masificación de vehículos que utilizan celda de combustible para producir energía. El uso de estos vehículos con hidrógeno almacenado directamente, podría reducir la contaminación global debido a la ausencia de contaminación. En el caso actual, el hidrógeno es suministrado a la celda a partir de la reforma de hidrocarburos en un reactor acondicionado en el vehículo, conllevando a una disminución de la contaminación por la alta eficiencia de la celda. Pero, cargar el tanque del auto con metano, reformar el hidrocarburo para producir hidrógeno, hacer reaccionar el hidrógeno en la celda de combustible para obtener energía eléctrica y transformarla en energía mecánica no parece técnicamente sencillo. Surge entonces la necesidad de encontrar un sistema de almacenamiento económico, ligero y masificable, que almacene mínimo el 6% wt como lo exige el departamento de energía de los E.U. [1,5,3]

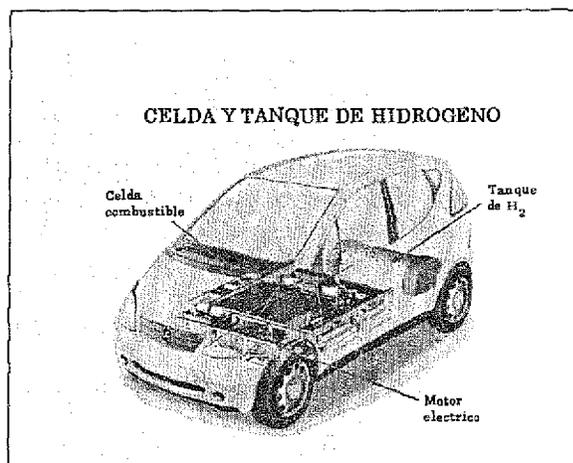


Figura 1. Auto que funciona con celda combustible e hidrógeno.

Entre todos los sistemas de almacenamiento estudiados, el único que cumple con estas exigencias son las nanofibras y nanotubos de carbono. Se ha propuesto que el almacenamiento de hidrógeno en NT se realiza por un proceso de fisiorción, donde los átomos de hidrógeno interactúan con los átomos de carbono de mayor energía (extremos o de planos basales) de los NT formando diferentes tipos de configuraciones. En general el hidrógeno puede almacenarse en la parte externa del NT, o mediante mecanismo de inserción alcanzar el interior hueco y formar moléculas de hidrógeno de una densidad aproximadamente a la líquida, permitiendo gran almacenamiento a temperatura ambiente[17,18].

TECNICAS PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Corrientemente, esta determinación puede realizar por dos técnicas, una a presión y otra electroquímica. La técnica a presión que es la más utilizada en investigaciones de este campo [3,7-16], consta de un sistema a alta presión (10-12 MPa) que comprende manómetros de precisión, válvulas, tuberías, tanque de almacenamiento, flujómetros y un reactor donde se cargan las nanofibras. Para determinar la capacidad de almacenamiento se cargan las nanofibras en el reactor, se hace vacío para desgasificarlas, se permite el paso del H₂ hacia este, se espera a que se establezca la presión y finalmente se ventea el sistema. La capacidad de almacenamiento se calcula teniendo en cuenta el peso y el volumen de las nanofibras, el volumen total del sistema y la cantidad de hidrógeno desorbido. Esta capacidad se reporta junto con la temperatura a la que se ha realizado el ensayo.

El uso de esa técnica es complicado, se requieren de equipos y accesorios especiales por la presión manejada, conduciendo a un montaje costoso y peligroso. Últimamente, se ha implementando la técnica electroquímica en algunos laboratorios [1,19-23], entre ellos en el del Grupo de Investigación en Corrosión, la cual es mas económica, no requiere equipos ni accesorios especiales y no representan riesgos potenciales.

La técnica electroquímica consiste en someter el electrodo que contiene una mezcla de nanofibras de carbono y un material de soporte a una corriente constante en una solución electrolítica básica, generalmente KOH, durante un determinado tiempo.

La celda electrolítica consta de 3 electrodos, el de trabajo (contiene nanofibras), el contraelectrodo (cierra el circuito) y el de referencia (determina corriente y potencial). El hidrógeno se obtiene a partir de la hidrólisis de agua y se almacena cuando el electrodo de trabajo actúa como cátodo (carga). Posteriormente, al invertir la corriente el hidrógeno almacenado empieza a desorberse (descarga). Con el tiempo y la corriente de descarga, y el peso de las nanofibras, se determina la capacidad de almacenamiento, expresándola en mAh/g. La conversión a porcentaje en peso, se calcula mediante la relación: 1Ah/g corresponde a 3,54% wt.

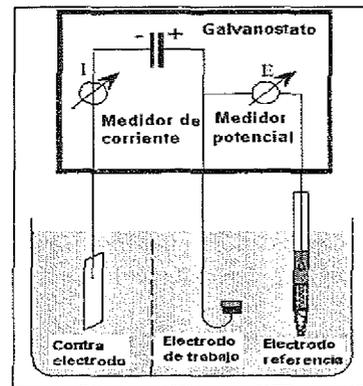


Figura 2. Celda electroquímica para determinar el hidrógeno almacenado

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un electrodo de referencia Hg/HgO y níquel como contraelectrodo. El electrodo de trabajo fue una mezcla compactada en frío a 500 MPa, de nanofibras de carbono y del material de soporte: níquel, cobre o politetrafluoretileno (PTFE), (Figura 3)

Se determinó la influencia de tratamientos (térmico y químico) y de materiales de soporte sobre la capacidad de almacenamiento. Los tratamientos térmicos se realizaron en atmósferas controladas de O₂ y CO₂, (80 ml/min, 1 atm, 500°C) y el químico en solución HNO₃ - 5M.

Se realizaron ensayos de voltametría cíclica (1 mV/s, entre 0 y -1 V) a electrodos de níquel y de la mezcla níquel-nanofibras.

RESULTADOS

Se encontró QUE la máxima capacidad se obtenía utilizando corriente de carga de 1 mA durante 12 horas, tiempo después del cual la capacidad permanecía casi constante. El uso de las diferentes matrices (Ni, Cu, PTFE) tuvo gran incidencia en la capacidad de almacenamiento.

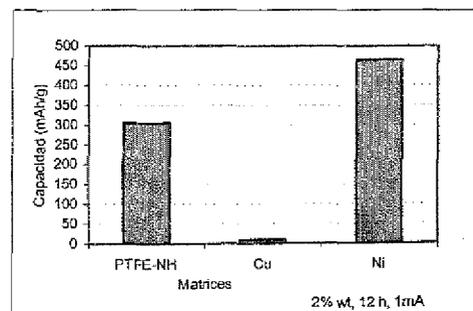


Figura 3. Variación de la capacidad con los diferentes materiales de soporte usados

Los tratamientos térmicos disminuyeron la capacidad (240 mAh/g) para todos los casos, mientras el químico la aumento (543 mAh/g), en comparación a nanofibras sin tratamiento (464 mAh/g).

Al utilizar electrodos con matriz de níquel, se obtuvieron capacidades de almacenamiento superiores. Se incrementó la capacidad de almacenamiento en 52,6% respecto a la matriz de politetrafluoretileno y negro de humo.

Como la voltametría cíclica consiste en variar el potencial en el tiempo, realizando barridos catódicos y anódicos cíclicos para determinar cualitativamente las posibles reacciones que ocurren en el electrodo y la

reversibilidad de estas, se utilizó con el ánimo de determinar los potenciales a los cuales ocurre la adsorción y desorción del hidrógeno. Comparando los voltagramas del electrodo de níquel (blanco) y el que contiene nanofibras, se aprecia que el segundo muestra tres picos anódicos y uno catódico. Respecto a los picos anódicos comunes, el primero (-0,91 V) se atribuye a la degradación de una delgada capa de Ni(OH)₂ formada inicialmente; los otros dos (-0,78 V) y (-0,55 V) se asocian a la oxidación de Ni formando Ni(OH)₂ y NiOOH, respectivamente. Para el electrodo con nanofibras, los picos anódicos más positivos son asociados a la desorción del hidrógeno (-0,78, -0,38 y -0,14 V), y el catódico a su adsorción (-0,32 V). Todos los potenciales se reportan Vs Hg/HgO.

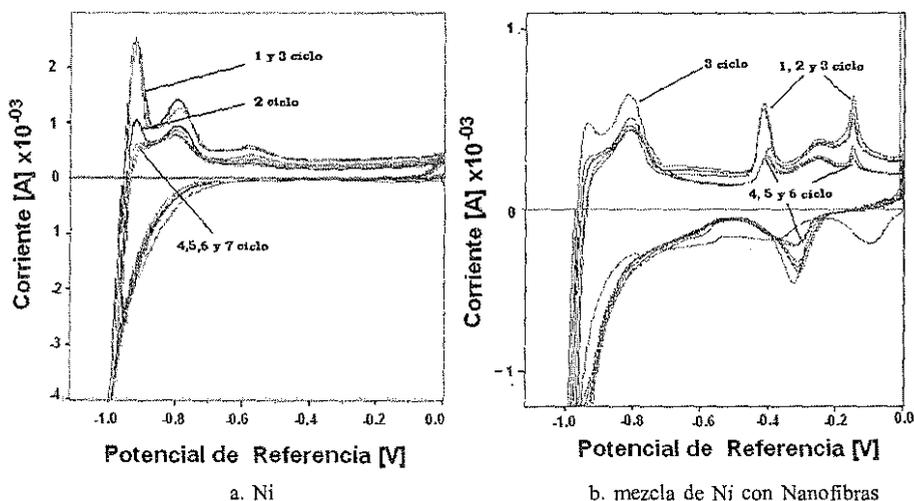


Figura 4. Voltagrama para electrodos

CONCLUSIONES

Se logró la comprensión, el desarrollo y montaje de una técnica electroquímica para determinación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, ubicando al Grupo de investigación en corrosión (GIC) a la vanguardia en este campo, y dejándolo en capacidad de determinarla en cualquier material que sea conductor eléctrico. Se obtuvieron mediciones comparables a las reportadas por otros laboratorios en lo referente a este tipo de material. Se inició una línea de investigación orientada al estudio del almacenamiento de hidrógeno.

REFERENCIAS

- [1] CH. NUTZENADEL. Wasserstoffspeicherung in Nanostrukturen, Aus dem Insitut für Physik der Universität Freiburg. Schweiz. 1999. Tesis doctoral.
- [2] <http://www.hydrogen.org/Knowledge/w-i-energiew-eng2.html>
- [3] Chambers, C. Park, R. Terry, K. Baker, N. M. Rodriguez, J. Phys. Chem. B 102, 1998, p. 4253-4256.
- [4] http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm
- [5] <http://fuelcells2000.html>
- [6] <http://www.hydrogen.org/Knowledge/w-i-energiew-eng3.html>
- [7] Zuttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi. Hydrogen storage in carbon nanostructures. Int.

- Jour. of Hydrogen Energy, 2002. 27; 203-212.
- [8] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature 386. 1997. p. 377-379.
- [9] M. Rzepka, P. Lamp, M.A. de la Casa-Lillo, Journal of Physical Chemistry B102, 1998. p. 10849-10898.
- [10] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Applied Physics Letters 74, Iss 16, 1999. p. 2307-2309.
- [11] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Science, 286, 1999. p. 1127-1129
- [12] Y.Y. Fan, B. Liao, M. Liu, Y.L. Wei, M.Q. Lu, H.M. Cheng, Carbon, 37, Iss 10, 1999. p. 1649-1652.
- [13] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures", Science 285, 1999. pp. 91-93.
- [14] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Züttel, L. Schlapbach, H. Fujii, Applied Physics Letters 75, 1999. pp. 3093-3095.
- [15] A Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi. Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures. Journal of alloys and compounds. Accepted 2001
- [16] A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi. Hydrogen storage in carbon nanostructures. Int. Jour. of Hydrogen Energy, 2002. 27; 203-212.
- [17] Seung Mi Lee, Young Hee Lee. Novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes. Jour. of Korean phys. Soc.; Vol. 38, No. 6, 2000. p 686-691.
- [18] Seung M. L. Kay Hyeok A, Young H. L. Gotthard S. and Thomas Frauenheim. A Hydrogen Storage Mechanism in Single-Walled Carbon Nanotubes. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5059-5063
- [19] Ch. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, Electrochemical and Solid State Letters 2, Iss 1, pp. 30-32, 1999.
- [20] Ch. Nützenadel, A. Züttel. and L. Schlapbach, Chap. 9 "Electronic Properties of Novel Materials", Science and Technology of Molecular Nanostructures, eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth, American Institute of Physics, New York, p. 462, 1999.
- [21] Ch. Nützenadel, A. Züttel, Ch. Emmenegger, P. Sudan, and L. Schlapbach, Chap. 10 "Sciences and Applications of Nanotubes", Kluwer Academic Publishing / Plenum Press, "Fundamental Materials Research Series", Ed. M. F. Thorpe, p. 205. 1999.
- [22] N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar. Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage. Electrochemical Acta, 45, 4511-4515. 2000.