

HYDROGEN STORAGE DETERMINATION IN CARBON NANOFIBERS**DETERMINACION DEL ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO EN
NANOFIBRAS DE CARBONO*****MSc. Rafael Bolívar L, **MSc. Ivan Uribe P.**

*** Universidad de Pamplona**, Departamento de Ingeniería Mecánica, Semillero de materiales. Pamplona, Colombia. rbolivar@unipamplona.edu.co

**** Universidad Industrial de Santander**, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Grupo de Investigación en Corrosión. iuribe@uis.edu.co

Abstract: The hydrogen storage capacity was measured on carbon nanofibers by means of electrochemistry method used sustainer electrodes. It was change the kind of support material and determined the influence of its on the storage capacity. The carbon nanofibers were thermal treatment with CO₂ and O₂ and chemical treatment with HNO₃. The thermal treatment reduced the storage capacity while the chemical treatment increased it. It measured different storage capacity because the use of different matrix, nanofibers percentage, charge current and charge time. We found that the best storage capacity was 759 mAh/g.

Resumen: Fue medida la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanofibras de carbono (CNF) mediante técnicas electroquímicas utilizando electrodos sustentados. Se varió el tipo de material de soporte de electrodos y se determinó la influencia de estos sobre la capacidad de almacenamiento. Las CNF se sometieron a tratamientos térmicos con CO₂ y O₂, y ataque químico con HNO₃. Los tratamientos térmicos disminuyeron su propiedad adsoradora mientras que el químico la potenció. Se obtuvo capacidades de almacenamiento variables debido a las diferentes matrices, porcentajes de nanofibras, corrientes y tiempos de carga. Se encontró una máxima capacidad de almacenamiento de 759 mAh/g.

Keywords: Hydrogen Storage, Carbon nanofibers

1. INTRODUCCION

Actualmente tanto las condiciones de deterioro ambiental como el hecho conocido del agotamiento de combustibles fósiles en los próximos 60 años, apuntan al desarrollo y masificación de nuevas fuentes de energía renovables⁽⁵⁾.

La producción de energía a partir de la celda de combustible, tecnología que apunta a ser el reemplazo de los motores a combustión interna, exige el continuo abastecimiento de hidrógeno para realizar su reacción electroquímica y obtener la corriente deseada.

Hoy día el hidrógeno es suministrado a la celda de combustible, a partir del craqueo de los hidrocarburos que se han cargado anteriormente en el vehículo; pero no es muy apropiado llevar en este: el reactor de reforma, el tanque de combustible, la celda de combustible y el motor eléctrico ⁽⁴⁾. Por ello, es evidente que en aplicaciones móviles el hidrógeno debe ser suministrado de forma directa, conllevando a que su almacenamiento sea uno de los principales problemas en la masificación de esta tecnología.

El almacenamiento puede realizarse en forma líquida, gaseosa, por fisisorción o quimisorción en un material. Al ser gaseoso debe contarse con un tanque de alta presión, que conlleva a un aumento de peso y a un peligro inminente en caso de accidente. El almacenamiento líquido debe hacerse a bajas temperaturas, por medio de un sistema criogénico que necesita aislamientos especiales, este sistema podría consumir el 40% de la energía producida por la celda⁽¹⁹⁾.

Al parecer la solución es almacenarlo quimisorbido o fisisorbido en un material. La quimisorción se realiza en hidruros metálicos y su inconveniente se asocia al incremento de peso, la fisisorción se realiza sobre superficies de alta área superficial (carbono activado, nanofibras y nanotubos de carbono) y reportan datos de almacenamiento aceptables aunque muy variables. Reportes sobre almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono varían entre menos de 1 hasta 62 % peso, aproximadamente⁽³⁾.

Existen dos métodos para medir la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono: (i) a presión ^(1,9,14,21,13,22,16,18,20,11,10,3) donde en un reactor se suministra hidrógeno gaseoso y se determina la capacidad de almacenamiento a partir de la caída de presión en un tiempo determinado y (ii) el electroquímico ^(6,7,8,15,2,12) el cual obtiene hidrógeno iónico a partir de una solución generalmente básica, y mide la capacidad de almacenamiento relacionando el tiempo, la corriente y el peso en un rango de voltaje determinado.

En el presente trabajo se exponen los resultados de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno para nanofibras de carbono tratadas térmica y

químicamente, utilizando una técnica electroquímica implementada en el laboratorio del Grupo de Investigación en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander con el apoyo del Laboratorio de hidrógeno de la Universidad Federal de Río de Janeiro

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se determinó la capacidad de almacenamiento de hidrógeno por métodos electroquímicos en nanofibras de carbono obtenidas a partir de hidrocarburos gaseosos elaboradas por un laboratorio especializado con fines diferentes al almacenamiento de hidrógeno, pero utilizadas en este tipo de trabajo con el propósito de validar las técnicas de caracterización del hidrógeno.

Las nanofibras fueron sometidas a tratamientos térmicos y químico con el fin de determinar si se obtenía un incremento en la capacidad de almacenamiento. Con esta finalidad se trajeron nanofibras a temperatura y atmósfera controlada de O₂ y CO₂, con un flujo de gas de 80 ml/min, a 1 atm de presión y a 500°C. Se realizaron tratamientos hasta obtener porcentajes de quemado de 4, 10, 45 y 56 % en O₂ y 6, 18, 45 y 71% en CO₂. El porcentaje de quemado se define como el porcentaje en peso del material que reacciona durante el tratamiento térmico en relación a su peso inicial. Adicionalmente se realizó un tratamiento químico a las nanofibras de carbono, sumergiéndolas durante 24 h en solución HNO₃ 5M. La finalidad de estos tratamientos fue limpiar las nanofibras del carbono amorfó que pudiera existir debido al proceso de producción y activar los sitios de adsorción en las nanofibras.

Se utilizó una celda electroquímica, con solución KOH 6M, electrodo de referencia Hg/HgO, contraelectrodo Ni/NiOH y como electrodo de trabajo una mezcla de nanofibras de carbono y (a) Níquel de 163 µm con una pureza de 99.9%, (b) Cobre de 163 µm con una pureza de 99.9% y (c) una mezcla de negro de humo (NH) y Politetrafluoretileno (PTFE) en relación 3:2 en peso. Los electrodos de trabajo se construyeron moliendo las nanofibras hasta 500 µm, mezclándolas con proporciones específicas de material de soporte, y comprimiéndolos en frío a 500 MPa.

Algunas de las mezclas realizadas no proporcionaron estabilidad mecánica al ensayo electroquímico.

Las corrientes de carga y descarga utilizadas fueron de ± 1 mA. El tiempo de carga utilizado fue de 12 horas, y el de descarga dependió de la capacidad de almacenamiento del material. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno (mAh/g) se calculó multiplicando la carga (mA), el tiempo (h) y dividiendo por el peso de nanofibras contenidas en el electrodo (g). Para efectos de conversión 1 Ah/g es, igual a 3.54% en peso de hidrógeno.

Las nanofibras se analizaron por microscopía electrónica de barrido y análisis químico para determinar los cambios en su morfología después de los tratamientos. Se hicieron ensayos de voltametría cíclica, para determinar cualitativamente las posibles reacciones que ocurrían sobre el electrodo y si existía activación después de variós ciclos de carga-descarga. La voltametría cíclica se realizó a un electrodo sustentado de nanofibras en matriz de níquel y se comparó con un electrodo de níquel, las condiciones fueron: barrido 1mv/seg, en una ventana de potencial entre 0 y -1V Vs. Hg/HgO.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los electrodos sustentados de matriz metálica de 3% de nanofibras fueron los que presentaron consistencia mecánica durante las pruebas electroquímicas, porcentajes mayores presentaron inchamiento y posterior degradación. En el caso de matriz de Negro de humo y PTFE fue del 10%. Durante la carga y descarga se utilizaron diferentes corrientes, entre 0.5 mA y 10 mA. Al utilizar corrientes altas la desintegración era evidente, mientras que para las corrientes bajas no se presentaba daño en el electrodo, sin embargo, el utilizar corrientes muy bajas significaba tiempos de carga más largos. Se encontró que la corriente de carga que no ocasionaba daño severo a los electrodos sustentados y que daba un tiempo prudente en los ensayos electroquímicos era de 1 mA, la cual fue utilizada durante los ensayos definitivos.

Se observó que después de 12 h la capacidad de almacenamiento incrementaba muy poco lo que condujo a realizar las pruebas con este tiempo de carga. Se encontró que para alcanzar porcentajes de quemado similares, los tiempos de permanencia eran mucho mayores en atmósfera de CO₂, confirmando que la velocidad de oxidación de las nanofibras en atmósfera de oxígeno eran mayores que en dióxido de carbono.

La activación térmica no reportó aumento en la capacidad de almacenamiento, al contrario, todas las muestras ensayadas a diferentes porcentajes de quemado y con los dos gases reactantes estudiados disminuyeron su capacidad. Esto induce a pensar que el tratamiento térmico a las condiciones estudiadas produce un daño en la nanoestructura, bien sea rompiendo las nanofibras de carbono o generando microporos y no mesoporos los cuales son los apropiados para la adsorción de hidrógeno. Es importante resaltar que no se observó cambio aparente en la morfología de las fibras después de un análisis por SEM.

El uso de las diferentes matrices tuvo incidencia en la capacidad de almacenamiento determinada. La matriz de níquel fue la que condujo a capacidad de almacenamientos mayores en comparación con la de cobre y la de PTFE. La matriz de cobre reportaron capacidades de almacenamiento muy bajas, del orden de 20 mAh/g.

Matriz de PTFE: El uso de PTFE condujo a una capacidad de almacenamiento de 70 a 125 mAh/g, con una reversibilidad Q (*Q* es la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga que da una medida de la reversibilidad del proceso. Para un proceso completamente reversible *Q*=1), del proceso entre 0.22 hasta 0.62 según las corrientes y tiempos de carga utilizados, la máxima capacidad fue de 124.6 mAh/g obtenido para 24 horas y 1 mA.

En general, para todos los electrodos de matriz de PTFE se aprecia una reducción de la capacidad de almacenamiento después del primer ciclo de carga, lo que supone un mal contacto eléctrico entre las nanofibras y la matriz debido al hinchamiento por la adsorción de hidrógeno. Se observó que las partículas de PTFE se habían cristalizado de forma aislada.

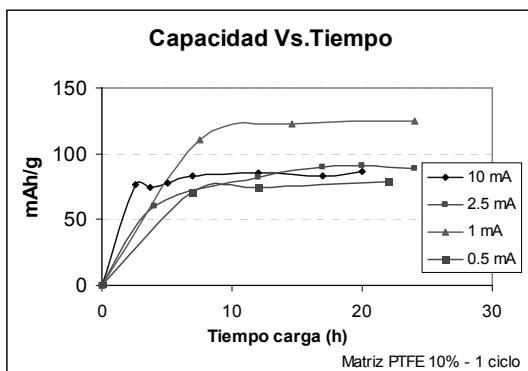


Fig.1: Capacidades y tiempos de carga para matriz de PTFE y corrientes de 0.5, 1, 2.5 y 10 mA

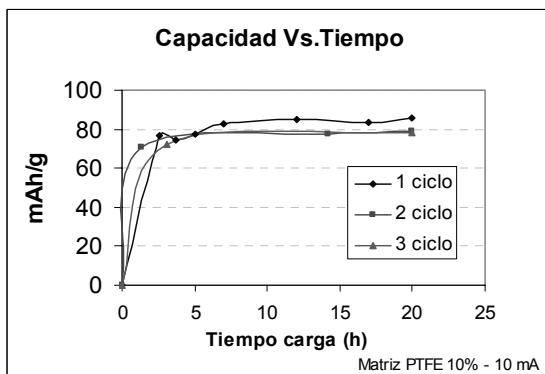


Fig.2: Capacidades y tiempos de carga para matriz de PTFE y corrientes de 10 mA desde 1 hasta 3 ciclos

Matriz de níquel: Las capacidades de almacenamiento obtenidas con el uso de esta matriz fueron las más altas. La capacidad varió en un rango entre 729 mAh/g (1 mA y 1% wt) hasta 180 mAh/g (1 mA y 3%), la reversibilidad del proceso también varió entre 0.77 y 0.83, valores más altos en comparación con la matriz de PTFE. Estas variaciones se debieron a la variación de las condiciones de los ensayos, tiempo y corriente de carga, y porcentaje de nanofibras en la matriz.

Se observó una disminución de la capacidad de almacenamiento que fue significativa para el cuarto ciclo, esta capacidad decreció (Figura 4). Después de las pruebas electroquímicas se observaron partículas en el fondo, lo cual indica que aunque aparentemente hay una estabilidad mecánica general del electrodo, este tiene daño localizado, ocasionando a una disminución en la capacidad de

almacenamiento después de unos cuantos ciclos de carga descarga.

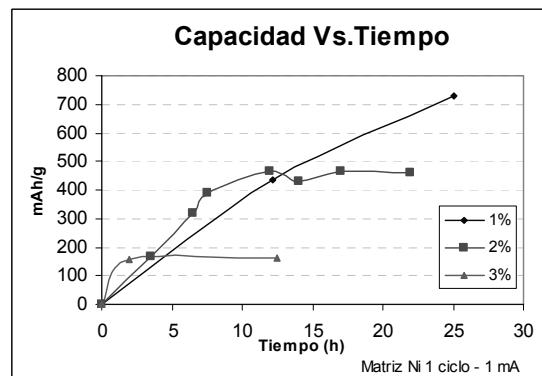


Fig. 3. Capacidades y tiempos de carga para matriz de níquel de 1, 2 y 3% nanofibras con corriente de carga y descarga de 1 mA

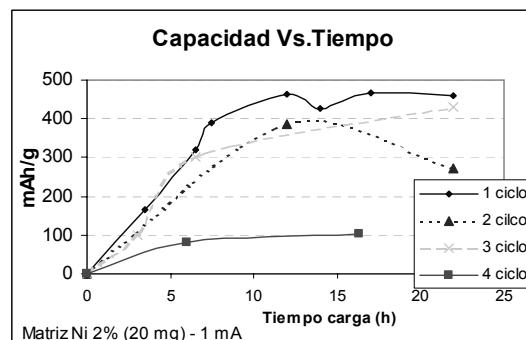


Fig. 4: Capacidades y tiempos de carga para matriz de níquel de 1% nanofibras de 1 a 3 ciclos con corriente de carga y descarga de 1 mA

Matriz de Cobre: Las capacidades obtenidas utilizando matriz de cobre fueron muy inferiores a las encontradas con cualquiera de las otras dos matrices. Las máximas capacidades encontradas estaban alrededor de 18 mAh/g contra 729 mAh/g que fue la máxima reportada en la matriz de níquel. El cobre es más inestable que el níquel o el PTFE, lo que implica que el potencial máximo de descarga fue de -5.5 V Vs Hg/HgO, mientras que para los otros electrodos fue de 0 V. Pudiera pensarse que esta diferencia de potencial podría causar la baja capacidad de almacenamiento. Sin embargo el tiempo de desorción en las otras matrices hasta alcanzar un potencial de -5.5 es mucho más alto que el reportado por el cobre.

El cobre es un material no apto para ser utilizado como matriz para sustentar las nanofibras de carbono en pruebas electroquímicas. Este resultado es contrario a lo encontrado por N. Rajalaqshmi, y col. [19], sin embargo es conveniente aclarar que ellos realizaron estudios sobre nanotubos de una sola pared con diferente proceso de fabricación y utilizaron electrodo de calomel en solución de KOH el cual puede presentar inestabilidad para la solución electrolítica utilizada [1].

Tratamientos de activación térmica: Los ensayos de activación térmica no tuvieron ninguna influencia positiva en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Para ningún caso se encontró capacidades superiores a las obtenidas cuando se utilizó el material en estado de partida. Todas las medidas de capacidad obtenidas tienen aproximadamente el mismo valor, de 240 mAh/g.

La baja capacidad de almacenamiento encontrada a las nanofibras con tratamientos térmicos, comparada con la obtenida para el estado de partida, supone que (i) las nanofibras tuvieron un daño en su nanoestructura, o (ii) la contaminación con oxígeno (según lo mostró el análisis de composición química) hace que este llegue a combinarse con el hidrógeno adsorbido y formar moléculas de agua en el interior, reportando medidas más bajas en el momento de la desorción de hidrógeno.

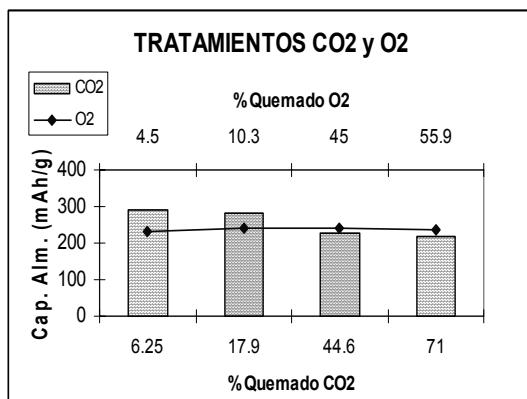


Fig. 5: Capacidades para nanofibras tratadas térmicamente (1 mA, 12 h, Ni)

Tratamiento de activación químico: Se encontró un incremento del 17% en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno para las nanofibras

sometidas a tratamiento químico, en comparación con las que estaban el estado de partida. La capacidad obtenida para las primeras fue de 543.7 mAh/g contra 464 mAh/g para las otras. Este aumento puede ser originado por un incremento en los sitios activos (extremos de planos basales del grafito) y/o un incremento en la pureza de las nanofibras.

Las micrografías realizadas reportan una disminución en el tamaño de los manojos de nanofibras (partículas) y un aumento de pureza de estas. La reversibilidad obtenida fue la más alta con Q=0.87 que para nanofibras en estado de partida Q=0.77 o para los tratamientos térmicos de CO₂ (%quemado de 6.2) y O₂ (%quemado de 10.3 o 44.9) Q es 0.41 y 0.51 respectivamente. Es importante señalar que este tratamiento no ocasionó contaminación de las nanofibras, como si lo hicieran los tratamientos térmicos, al contrario, hubo un incremento en el contenido de carbono, lo que supone más limpieza en las nanofibras. Tratamientos químicos repetitivos podrían conducir a capacidades más altas, partiendo del hecho que este tratamiento es el segundo realizado, debido a que el fabricante las trata previamente.

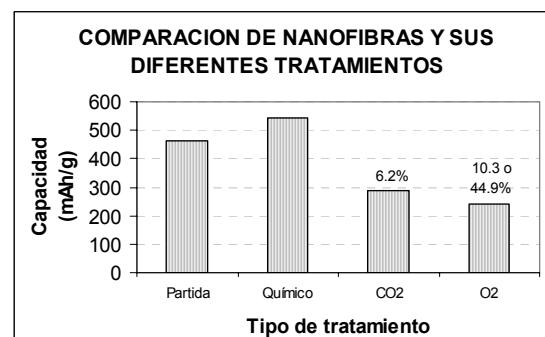


Fig. 6: Capacidades para nanofibras con y sin tratamientos (1 mA ,12 h, Ni)

Voltametría cíclica: Como la voltametría cíclica consiste en variar el potencial en el tiempo, realizando barridos catódicos y anódicos cílicos 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 voltámetros para el electrodo de níquel y el de las nanofibras, se observa inmediatamente que el

de nanofibras posee tres picos anódicos y un pico catódico adicionales, en los dos casos no son estables en el tiempo y aunque no hay un corrimiento apreciable de los picos en alguna dirección específica, si se puede observar en general una disminución de estos.

En el voltágrafo obtenido para el electrodo de níquel se observa un pico anódico a -0.91 V para el primer y segundo ciclo, el cual disminuye en el tercer ciclo y desaparece a partir del cuarto, este pico puede ser atribuido a la degradación de una delgada capa de Ni(OH)_2 que se forma en circuito abierto en la superficie del electrodo y posteriormente es disuelta por el ciclado⁽²⁾. Se observan otros dos picos a -0.78 y -0.55 V. En la zona catódica no se observan picos, significando que las reacciones que se presentan en estado anódico son reacciones irreversibles, en la ventana de potencial estudiada. El pico anódico observado a -0.78 V es atribuido tentativamente a la oxidación de Ni(0) a Ni(II) probablemente a Ni(OH)_2 , mientras que el -0.55 V a la oxidación de Ni(II) a Ni(III) , probablemente a NiOOH . Picos similares han sido obtenidos para un electrodo de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a potenciales de -1.87 y -0.74 V. Aunque estas reacciones son reversibles, no es claro el proceso de reducción en el voltágrafo.

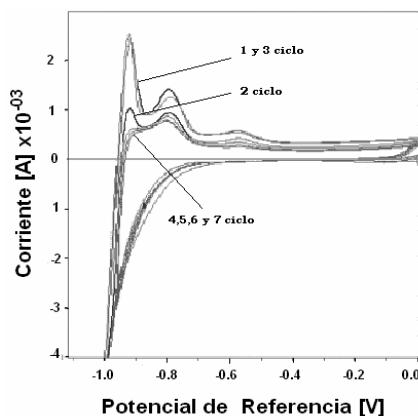


Fig. 7: Voltágrafo ampliado para el electrodo de níquel. Velocidad de barrido 1 mv/s. Electrodo de referencia Hg/HgO.

Por otro lado, el voltágrafo del electrodo con nanofibras de carbono muestra el mismo caso de la capa de Ni(OH)_2 . Aparece el mismo pico a -0.78 pero con un área muchísimo más grande que para

el caso del níquel, indicando que además de la posible reacción del níquel, también se presenta una oxidación del hidrógeno desorbido por las nanofibras. Los otros picos anódicos mostrados a potenciales más positivos son asociados a la oxidación del hidrógeno. Se muestra un pico de adsorción del hidrógeno a -0.316 V y picos de desorción a -0.78, -0.38 y -0.14 V Vs Hg-HgO. No se han reportado anteriormente voltágrafos para nanofibras de carbono, y en comparación con los reportados para nanotubos de una sola pared o multipared, tienen similitud en los variós picos de adsorción y oxidación de hidrógeno, pero difieren ampliamente de sus potenciales como se reporta en las investigaciones realizadas por Fazle⁽¹²⁾, Quin⁽¹⁷⁾ y Nützenadel⁽⁷⁾

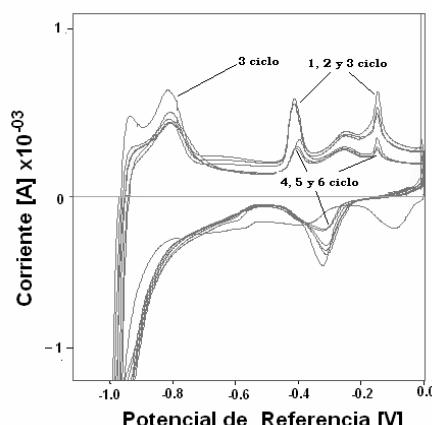


Fig. 8: Voltágrafo para el electrodo de nanofibras en matriz de níquel (2% wt). Velocidad de barrido 1 mv/s. Electrodo de referencia Hg-HgO.

CONCLUSIONES

La máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno encontrada fue de 2.7% wt (729 mAh/g). En general, el material utilizado como matriz para los electrodos sustentados es quizás el parámetro más importante para determinar la capacidad de almacenamiento en este tipo de materiales. Los tratamientos térmicos a las condiciones estudiadas no mejoran la capacidad de almacenamiento, el tratamiento químico si la mejora en un 17%. El uso de uno u otro puede dar un incremento o disminución radical en la capacidad de almacenamiento. El níquel es la matriz que mejor se comporta como sustento para nanofibras de carbono, su uso permite obtener capacidades de almacenamiento superiores a las otras matrices

utilizadas. A partir de los ensayos de voltametría cíclica de electrodos con matriz de níquel, el hidrógeno se adsorbe en las nanofibras a potenciales de -0.316 V y se desorbe a diferentes potenciales (-0.78 , -0.38 y -0.14 V) indicando diferentes mecanismos de adsorción en las nanofibras. Lo anterior es presumiblemente en las paredes de estas y al interior de los planos grafíticos, en los mesoporos tipo hendidura.

AGRADECIMIENTOS

Especiales agradecimientos al profesor Custodio Vasquez Q, director del GIC por los aportes realizados a este trabajo.

REFERENCIAS.

- Dillon A.C., Jones K.M, et al., (1997), Nature Vol. 386. p. 377-379
- Fazle Kibria A.K.M, S.A. Tarafdar. (2002) Electrochemical studies of a nickel-copper electrode for the oxygen evolution reaction (OER). Int. Jour. Hydrogen Energy. 27, pp. 879-884.
- Zuttel A, Sudan P., Mauron Ph, Kiyobayashi T.. (2002) Hydrogen storage in carbon nanostructures. Int. Jour. of Hydrogen Energy., 2002. 27; 203-212.
- Brian Ngo, A. J. Gutz, Rob Svoboda, Carl Johnson Jr. (1997). Automóviles using fuel cells; Universidad de Michigan. 1997
- Nutzenadel Ch. (1999), Tesis doctoral. Wasserstoffspeicherung in Nanostrukturen, Aus dem Institut für Physik der Universität Freiburg. Schweiz...
- Nützenadel Ch., A. Züttel, D. Chartouni, L Schlapbach,(1999). Electrochemical and Solid State Letters 2, Iss 1, pp. 30-32.
- Nützenadel Ch l., Züttel A. and. Schlapbach L, (1999) Electronic Properties of Novel Materials, Science and Technology of Molecular Nanostructures. American Institute of Physics, New York, p. 462.,
- Nützenadel Ch., Züttel A., Emmenegger Ch., Sudan P, and L. Schlapbach, (1999) Sciences and Applications of Nanotubes, Fundamental Materials Research Series, Kluwer Academic Publishing / Plenum Press, Ed. M. F. Thorpe, p. 205.
- Chambers, C. Park, R. Terry, et. Al. (1998) J. Phys. Chem. B Vol. 102,. p. 4253-4256
- Chanine R, Benard P. (2001) Assesment of hydrogen storage on different carbons. Metals hydrides an carbon for hydrogen storage. Project No. C-3.
- Dillon A. Gente T. Alleman JL. Jones KM, Parilla PA. (2000) Carbon nanotube materials for hydrogen storage. Proceedings of the 2000 hydrogen program review, NREL/CP-570528890
- Fazle Kibria, Y. Ho, K. S Park, K. S. Nahm. (2001) Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD y LA grown carbon nanotubes in KOH medium. Inter, Jour. Hyd. Energ. 26 ; 823-829.
- Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, (1999), Science Vol. 286,. p. 1127-1129
- Rzepka M., Lamp P, M.A. de la Casa-Lillo (1998). Journal of Physical Chemistry B Vol. 102, p. 10849-10898.
- Rajalakshmi N, Dhathathreyan K.S, Govindaraj A., Satishkumar B.C. (2000) Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage. Electrochemical Acta, 45, 4511-4515.
- Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L. (1999) High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, Science Vol 285, pp. 91-93.
- Qin X, Gao Xp, Liu H, Yan HT, Son Dy. (2000) Electrochem Solid-State Lett; 3:532
- Ströbel R., Jörissen L, Schliermann T., Trapp V, et al. (1999) J. of Power Sources Vol. 84. p. 221-224,
- Terry R., Baker K., (1998) Synthesis, properties and applications of graphite nanofibers. Chemical Department, University of Northeastern.
http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm

Orimo S., Majer G., Fukunaga T, Zuettel A, et al
(1999) Applied Physics Letters Vol. 75, pp.
3093-3095

Ye Y, Ahn, C. Witham,, Fultz, J. Liu B, Et al.
(1999) Applied Physics Letters Vol. 74, Iss 16,
p. 2307-2309

Fan, B. Liao Y.Y., Liu M, Y.L. Wei, M.Q. Lu,
H.M. Cheng, (1999) Carbon, 37, Iss 10, p.
1649-1652.